



HAL
open science

Réactions photochimiques hétérogènes dans l'environnement intérieur

Antoine Depoorter

► **To cite this version:**

Antoine Depoorter. Réactions photochimiques hétérogènes dans l'environnement intérieur. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1275 . tel-03381507

HAL Id: tel-03381507

<https://theses.hal.science/tel-03381507>

Submitted on 17 Oct 2021

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 NNT : 2020LYSE1275

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de chimie de Lyon
ED 206

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 11/12/2020, par :

Antoine Depoorter

Réactions photochimiques hétérogènes dans l'environnement intérieur

Devant le jury composé de :

Dr. Véronique DAELE
Dr. Patrice BLONDEAU
Pr. Coralie SCHOEMAKER
Pr. Didier VOISIN
Dr. Mohamad SLEIMAN
Pr. Didier LÉONARD
Pr. Christian GEORGE

CNRS Orléans
Université de La Rochelle
CNRS Lille
Université Grenoble Alpes
Université Clermont Auvergne
Université Claude Bernard Lyon 1
IRCELYON, CNRS, Lyon

Rapporteuse
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Invité
Président du jury
Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Jean-François MORNEY
Directrice Générale des Services	M. Damien VERHAEGHE

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Doyen : M. Gilles RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
UFR d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. Xavier PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GISELER
Département GEP	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
UFR - Faculté des Sciences	Administrateur provisoire : M. Bruno ANDRIOLETTI
UFR (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme. Isabelle DANIEL
Ecole polytechnique Universitaire Lyon 1	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. Nicolas LEBOSNE
ESPE	Administrateur provisoire : M. Pierre CHAREYRON

Remerciements

Ce travail de thèse a été financé par la fondation Sloan et a été réalisé au sein de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de LYON (IRCELYON), Unité Mixte de Recherche (UMR 5256) Université Claude Bernard Lyon 1 – CNRS, équipe CARactérisation et REmédiation des polluants dans l'air et l'eau (CARE).

Je voudrais tout d'abord remercier les rapporteurs de cette thèse Véronique Daële et Patrice Blondeau pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'associe à ces remerciements Didier Léonard, Coralie Schoemaker et Didier Voisin pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Christian George, pour l'autonomie qu'il m'a laissée et les conseils donnés tout au long de cette thèse afin de mener à bien ce travail de doctorat. Au-delà des connaissances transmises, j'ai pu acquérir une maturité scientifique dont je lui en suis reconnaissant.

Je remercie Corinne Emmelin pour son soutien et son aide tout au long de cette thèse. Elle m'a permis d'avancer et m'a soutenu lors des difficultés rencontrées et a toujours fait preuve de bienveillance à mon égard.

Je tiens à remercier les permanents de l'équipe CARE avec qui j'ai pu travailler ou échanger pendant ces trois années : Antoinette Boréave, Corinne Emmelin, Philippe Vernoux, Sonia Gil, Angel Caravaca, Sébastien Perrier (merci d'avoir réparé tout ce que j'ai cassé), Matthieu Riva, Stéphane Dumas, Pierrick Peixoto et Nicolas Charbonnel. Un grand remerciement également à Bastien Lunardelli pour sa bonne humeur au quotidien qu'il partageait avec tous.

Je souhaiterais remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de ma thèse, qui ont pu m'aider ou me soutenir à un moment donné : Nathalie, Milena, David, Ibrahim, Antoine, Clément, Walhid, Achraf, Letizia, Carmen, Rachel, Sophie et surtout Xinke et Dandan avec qui j'ai partagé le bureau deux ans. Deux années pendant lesquelles j'ai toujours apprécié nos discussions (même en chinois). Je remercie également ceux du cinquième étage : Géraldine, Alvaro, Paola, Ioanna, Guillaume, Marième et Thomas.

Je me dois de remercier ma famille et mes amis avec lesquels j'ai pu partager les bons et mauvais moments. Merci à ma mère et à mon père qui m'ont soutenu pendant ces trois ans et bien sûr mes deux frères et Serge également qui ont été présents pour moi. Une pensée particulière pour Eugénie avec qui j'ai pu souvent échanger lors de nos déjeuners ainsi que Clément et Aurélien pour nos discussions passionnantes sur la vie de doctorant.

Enfin, merci Claire-Marie, merci beaucoup.

Résumé

L'influence des surfaces dans l'environnement intérieur n'est à ce jour pas entièrement comprise. La matière qui s'y dépose au cours du temps forme un film qui peut engendrer des réactions avec les composés présents en phase gazeuse mais également avec des composés déjà présents en surface. Les émissions provenant des surfaces sont donc un sujet complexe limitant ainsi notre capacité à modéliser l'air intérieur et donc évaluer sa qualité. Ce travail de thèse se propose d'étudier l'influence de la photochimie sur les réactions pouvant avoir lieu sur les surfaces en intérieur. La première étude a été menée sur les acides gras, composés ubiquistes aux multiples sources en intérieur. Cette étude a montré que ces composés pouvaient produire des radicaux peroxy et également promouvoir la photochimie des ions nitrates lorsqu'ils sont tous deux présents en surface. Une seconde étude s'est portée sur l'influence de la photochimie surfacique du furfural, un composé émis à partir des surfaces en bois. Le furfural peut produire des surfaces dotées de propriétés photochimiques pouvant également mener à la production d'acide nitreux. La présence du furfural et des acides gras pourrait influencer significativement la concentration de HONO en intérieur. Une troisième étude s'est portée sur la production d'aérosols à partir de la fumée de cigarette. Nous avons observé que la fumée de cigarette contient des produits présentant des propriétés photochimiques pouvant mener à une augmentation de la production d'aérosols. Cette étude s'est ensuite focalisée sur la nicotine, dont l'oxydation par l'ozone entraîne la formation de particules. Des résultats similaires à ceux obtenus avec la fumée de cigarette ont été obtenus lorsque la nicotine est mélangée avec des composés organiques. Enfin, une campagne de mesures a été réalisée afin de déterminer les flux d'émissions de HONO à partir des échantillons de films collectés en intérieur et caractériser ces films. Le flux d'émission moyen de HONO calculé sous irradiations ultraviolettes durant cette campagne de mesure est en accord avec les concentrations retrouvées en air intérieur et du même ordre de grandeur que les résultats retrouvés lors des études menées durant cette thèse. Globalement, les résultats obtenus indiquent que la photochimie peut influencer les profils d'émissions des surfaces, générer de l'acide nitreux et, par extension, peut perturber la qualité de l'air intérieur.

Mots-clés : air intérieur, composés organiques volatils, acide nitreux, spectrométrie de masse, photochimie hétérogène.

Abstract

To date, surfaces' influence within the indoor environment is still not well understood. The matter accumulating over time produces grime, which can then react with gas phase compounds as well as others absorbed compounds. Emissions from surfaces are a complex topic, which limits our capacity to model indoor air and thus, evaluate its quality. This thesis aims to study the influence of photochemistry on the reactions that can occur indoors. The first study was focused on the photochemistry of fatty acids, an omnipresent compound indoors due to multiple sources. Peroxy radicals formation was observed as well as the promotion of nitrate ions photochemistry from photosensitizer effect. A similar study was conducted on furfural, a volatile organic compound emitted from wood-based surfaces, and its surface photochemistry. Furfural is able to produce a photoactive organic matrix which can also increase nitrous acid production from surfaces. It was suggested that furfural and fatty acids could have an important impact on the HONO concentrations measured indoors. A third study aimed to discuss the production of aerosols from cigarette smoke. Results indicated that cigarette smoke is a matrix containing photoactive products that can lead to an increase of aerosols production under ultraviolet irradiations. Attempts to reproduce these results were then conducted on nicotine mixed with different organics. Finally, a field campaign was performed in an indoor environment to collect grime samples and perform analyses to compare the results with the two first studies. HONO emission fluxes obtained during this campaign were in agreement with the reported indoor concentrations and are of the same order of magnitude as the obtained values for the fatty acids and the furfural when mixed with nitrate ions. Overall, the results obtained during this thesis showed that photochemistry, despite a lower irradiance, is still happening at the air/surface interface and that it can increase or modify the emissions from the surfaces. Nitrous acid was found to be produced under ultraviolet irradiations, which can by extension, influence indoor air quality.

Keywords: indoor air, volatile organic compounds, nitrous acid, mass spectrometry, heterogeneous photochemistry.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Introduction	1
Chapitre I : Contexte scientifique	5
I.1 L'air intérieur	5
I.1.1 La composition chimique de l'air intérieur	5
I.1.2 La qualité de l'air intérieur.....	7
I.2 Les surfaces en intérieur	11
I.2.1 Sources	11
I.2.2 Puits.....	14
I.2.3 Réactions de surface en intérieur	19
I.3 Bases de la photochimie	21
I.3.1 Irradiation solaire.....	21
I.3.2 Bases de la photochimie/photophysique	22
I.3.3 Réactions photosensibilisées	26
I.4 La chimie de l'air intérieur	27
I.4.1 Oxydation des COVs.....	28
I.4.2 Taux de renouvellement de l'air intérieur	32
I.4.3 Photochimie de l'air intérieur	32
I.4.4 L'acide nitreux.....	34
I.5 But de la thèse	36
I.6 Références	38
Chapitre II : Matériels et méthodes	54
II.1 Tube à écoulement	54
II.1.1 Dispositif expérimental	54
II.1.2 Calcul du coefficient de capture γ	57
II.1.3 Perte par photolyse.....	59
II.1.4 Préparation des échantillons	59
II.2 Le réacteur « screening »	60
II.3 Instruments d'analyse de la phase gaz	61

II.3.1 Spectrométrie de Masse à ionisation chimique par Réaction de Transfert de Protons.....	61
II.3.2 Photomètre d'absorption à grand parcours optique (LOPAP)	69
II.3.3 Analyseur NO _x	71
II.3.4 Analyseur d'ozone.....	71
II.3.5 Spectromètre de mobilité électrique	72
II.4 Instruments d'analyse de la phase liquide.....	75
II.4.1 Chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution.....	75
II.4.2 Chromatographie ionique.....	79
II.4.3 Résonance magnétique nucléaire.....	81
II.4.4 Spectroscopie UV	82
II.5 Optimisation de la détection d'acides gras par Acquisition en Temps réel-Temps de vol-Spectrométrie de Masse (DART-TOF-MS)	83
II.6 Références.....	87
Chapitre III : Etude photochimique de films constitués d'acides gras.....	92
III.1 Photochimie des acides gras	93
III.1.1 Emission de COV	93
III.1.2 Influence de la température	100
III.1.3 Mécanisme réactionnel proposé	102
III.2 Etude de la capture de NO sur des films d'acides gras.....	104
III.2.1 Mécanisme réactionnel	104
III.2.2 Résultats.....	105
III.3 Photochimie des ions nitrate en présence d'acide gras.....	116
III.4 Applications pour la chimie de l'air intérieur	119
III.5 Conclusions	120
III.6 Références.....	122
Chapitre IV : Etude photochimique de films préparés à base de furfural	127
IV.1 La chimie du furfural.....	128
IV.2 Préparation du film	130
IV.3 Caractérisation du film	131
IV.3.1. Analyses UV	131
IV.3.2. Analyses PTR-ToF-MS	133
IV.3.3. Analyses ¹ H RMN	138

IV.4 Etude sur la photosensibilisation	140
IV.4.1 Effet de l'irradiation.....	140
IV.4.2. Effet des concentrations en surface des ions nitrate et du furfural	142
IV.4.3. Influence du dioxygène.....	144
IV.4.4. Capture de NO	145
IV.4.5. Ajout d'acide citrique.....	147
IV.4.6. Irradiation dans le visible.....	148
IV.4.7. Effet de l'humidité	149
IV.5 Tube à écoulement.....	150
IV.6 Impact sur l'air intérieur	153
IV.7 Conclusions	154
IV.8 Références	155
Chapitre V : Etude de la formation d'aérosols photosensibilisée à partir de fumée de cigarette	163
V.1 Méthode d'échantillonnage.....	164
V.2 Formation de particules.....	165
V.3 Photochimie et oxydation de la nicotine	170
V.3.1. Addition de valérophénone.....	171
V.3.2. Addition de 5-hydroxy-2-pentanone	172
V.4 Photochimie de la valérophénone et de 5H2P.....	173
V.5 Conclusion.....	175
V.6 Références	176
Chapitre VI : Campagne de mesures. Echantillonnage d'un environnement intérieur	180
VI.1 Campagne de mesures.....	180
VI.2 Préparation des échantillons	181
VI.3 Caractérisation du film	181
VI.3.1. Analyses injection directe – orbitrap.....	182
VI.3.2. Analyses par chromatographie ionique.....	185
VI.4 Formation de HONO	187
VI.5 Implication pour l'air intérieur.....	194
VI.6 Conclusion.....	195
VI.7 Références	197
Conclusions et perspectives	201

Annexes.....	204
Annexe A : Spectres des sources d'irradiation	206
Annexe B : Film d'acide stéarique et de nitrate de potassium.....	208
Annexe C : Etude sur la formation de film de furfural.....	209
Annexe D : Campagne de mesure, collecte d'échantillon de films en intérieur	211

Liste des figures

Figure I-1 Contribution relative aux complications sanitaires des principaux polluants de l'air intérieur. Pris de (Asikainen et al., 2016)	10
Figure 1-2 Concentrations des COSV déposés sur une surface imperméable selon le coefficient de partition $\log K_{oa}$. Conditions du modèle: épaisseur du film = 10 nm; concentration en aérosols = 20 $\mu\text{g m}^{-3}$; fraction de matière organique dans les aérosols = 0.4 et concentration en COSV (phase gazeuse + aérosols) = 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans chaque gamme de $\log K_{oa}$. (Weschler and Nazaroff, 2017)	17
Figure 1-3 : Distribution d'acides gras saturés trouvés sur les surfaces intérieures et extérieures de résidences urbaines (Liu et al., 2003)	18
Figure I-4 : Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du squalène.....	20
Figure I-5 : Spectre du rayonnement solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (Brasseur and Solomon, 2005).....	21
Figure I-6 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de l'éthylène à l'état fondamental et sa configuration électronique (Braun et al., 1986)	23
Figure I-7 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de l'éthylène à l'état excité et sa configuration électronique (Braun et al., 1986)	24
Figure I-8 : Diagramme de Jablonski (https://trends.directindustry.com/edinburgh-instruments/project-25178-193661.html).....	25
Figure I-9 : Oxydation de l'isoprène par O_3 , OH^\cdot et le radical nitrate, tiré de (Nguyen et al., 2014).....	29
Figure I-10 Différentes études menées sur la comparaison du flux actinique en intérieur et en extérieur (a) (Gandolfo et al., 2016) (b) (Alvarez et al., 2013) (c) (Zhou et al., 2018) (d) (Gligorovski, 2016).....	33
Figure II-1 : Composition chimique des inserts utilisés.....	55
Figure II-2 : a) Photographie du tube à écoulement à l'intérieur de la boîte entourée de lampes UVA avec un insert disposé devant b) Photographie du tube à écoulement à l'intérieur de la boîte entouré des lampes UVA allumées	56
Figure II-3 : Représentation schématique du tube à écoulement	57
Figure II-4 Réacteur "screening"	60
Figure II-5 : Schéma représentant le PTR-ToF-MS	63
Figure II-6 : Valeurs de transmission sur la gamme de masse 0-200 m/z.....	66
Figure II-7 : a) Intégration du pic de $m/z = 61,028$ à partir du modèle de Gauss, b) Intégration de 3 pics de $m/z = 43,018 ; 43,010$ et $43,054$ en utilisant le modèle « multipeak ».	68
Figure II-8 : Réactions réalisées dans le LOPAP permettant l'analyse de HONO.....	69
Figure II-9 a) Système de double canal du LOPAP b) Spectre d'absorption du composé absorbant résultant des réactions de HONO avec les deux réactifs.....	70

Figure II-10 : Schéma du flux de l'échantillon dans un analyseur d'ozone Thermo 49i.	72
Figure II-11 : Schéma d'un SMPS avec un DMA modèle TSI 3080.	74
Figure II-12: Schéma d'un UCPC.	75
Figure II-13 Schéma de la source électrospray et du processus d'ionisation d'après le manuel du constructeur (https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html).	76
Figure II-14 Schéma de l'Orbitrap Q-Exactive d'après le manuel du constructeur (https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html).	77
Figure II-15 Simulation des ions dans l'Orbitrap. Figure extrait de l'article : Orbitrap Mass Analyzer – Overview and Applications in Proteomics (Scigelova and Makarov, 2006) (pages 16–21).	78
Figure II-16 : Image du 800 Dosino à gauche de la chromatographie ionique 881 Compact IC pro, Metrohm.	80
Figure II-17 : Bruker AVANCE HD (400 MHz) https://www.bruker.com/products/mr/nmr/avance-neo.html	81
Figure II-18 : Schéma de spectrophotomètre Cary 60 UV-Vis, Agilent Technologies, (https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/5991-6592_Agilent_Mol_Spectroscopy_Hardware_EN.pdf).	83
Figure II-19 : Instrument DART-TOF-MS.	84
Figure II-20: Mesh utilisée comme support de l'échantillon.	86
Figure III-1 Formation de clusters d'eau selon les valeurs de E/N utilisées (de Gouw et al., 2003).	94
Figure III-2 Photochimie de l'acide décanoïque, T = 305,9 K, Q = 300 mL min ⁻¹	96
Figure III-3 : Pertinence des techniques d'ionisation en fonction du nombre d'atome d'oxygène (Riva et al., 2019)	100
Figure III-4 : Emission du composé C ₁₁ H ₂₂ O à partir de la photochimie de l'acide dodécanoïque à différentes températures.	100
Figure III-5 : Traces de différentes masses issues de la photochimie de l'acide stéarique selon 2 températures (332,2 et 344,2 K) distinctes.	101
Figure III-6 : Photochimie de l'acide décanoïque avec et sans O ₂	102
Figure III-7 Proposition de mécanisme photochimique des acides gras (1)	103
Figure III-8 Proposition de mécanisme photochimique des acides gras (2)	104
Figure III-9 Capture de NO d'un insert sablé sans acide gras, 17 cm ² exposés, RH = 45%, T _{FT} = 298,2 K.	106
Figure III-10 : Capture de NO sur un blanc ; RH = 80%, T _{FT} = 298.2 K.	107

Figure III-11 : a) Capture de NO b) formation de NO ₂ et HONO d'une surface préparée à partir de 2 volumes de 250 µL de OA 0,027 M et séché avec un flux d'azote à 300 mL/min, RH = 76%, T _{FT} = 298.2 K, n=2, NO = 96 ppb, Q = 100 mL min ⁻¹	108
Figure III-12 : Capture de NO / formation de HONO d'une surface préparée à partir 2 volumes de 250 µL de OA 0,027 M et séché avec un flux d'azote à 300 mL/min, RH = 10%, T _{FT} = 298.2 K, Q = 100 mL min ⁻¹ , n=2	109
Figure III-13 : Formation de HONO d'un insert préparé avec 2 volumes de 250 µL de OA 0,027 M et séché avec un flux d'azote à 300 mL/min, T _{FT} = 298.2 K, NO = 94 ppb, Q = 100 mL min ⁻¹	110
Figure III-14 : Formation de HONO d'un insert préparé avec 1 volumes de 250 µL de OA 0,1 M et séché au pistolet à chaleur, RH ≈ 50%, 100 mL min ⁻¹	111
Figure III-15 : Capture de NO lorsque 59 cm ² de la surface d'un insert préparé avec 1 volume de 250 µL de OA 0.1 M et séché au pistolet à chaleur sont exposés à l'irradiation UV, RH ≈ 50%, NO = 98 ppb, Q = 100 mL min ⁻¹ , n=2.....	112
Figure III-16 : Evolution de l'humidité relative dans le tube à écoulement en fonction de la température pour une pression partielle de vapeur d'eau constante (1583 Pa).....	113
Figure III-17 : Formation de HONO par différents films. (2*250 µL 0,027 M KNO ₃ / 0,027 M acide oléique), séchage avec flux de N ₂ = 300 mL min ⁻¹ , T = 298,15 K, RH = 80 %, Q _{FT} = 100 mL min ⁻¹ , NO ≈ 96 ppb	114
Figure III-18 : Formation de HONO par différents films. (2*250 µL 0,027 M acide oléique) selon différentes concentrations de NO, séchage avec flux de N ₂ = 300 mL min ⁻¹ , T = 298,15 K, RH ≈ 50 %, Q _{FT} = 100 mL min ⁻¹	115
Figure III-19 : Formation de HONO par différents films. (250 µL 0,027 M KNO ₃ / 1 mL 0.1 M acide stéarique), séchage à l'étuve, Q _{FT} = 300 mL min ⁻¹	116
Figure III-20 : Formation de HONO en fonction de la surface exposée sous irradiation à 298.2 K, RH = 50%, séchage pistolet à chaleur (3*250 µL 0,027 M KNO ₃ / 1 mL 0,1 M acide stéarique / 3*250 µL 0,027 M acide oléique), Q = 150 mL min ⁻¹	117
Figure III-21 : Formation de HONO en fonction de la surface exposée sous irradiation à 298.2 K, RH = 80%, séchage pistolet à chaleur (3*250 µL 0,027 M KNO ₃ / 1 mL 0,1 M acide stéarique), Q = 300 mL min ⁻¹	118
Figure III-22 : Formation de HONO pour 38 cm ² de surface exposée à 298.2 K, RH = 80%, séchage pistolet à chaleur (3*250 µL 0,027 M KNO ₃ / 1 mL 0,1 M acide stéarique), Q = 300 mL min ⁻¹	118
Figure III-23 : Formation de HONO ..., RH = 80 %, Q = 300 mL min ⁻¹	119
Figure IV-1 Mécanismes proposés pour la formation de furfural à partir de xylose selon (Ahmad et al., 1995; Binder et al., 2010; Bonner and Roth, 1959; Nimlos et al., 2006)	129
Figure IV-2 : Photo d'un film a) préparé à partir de 2 mL de 0,5 M furfural b) préparé à partir de 2 mL de 0,5 M furfural/0,1 M KNO ₃	130

Figure IV-3 : Spectre UV a) de solutions de furfural à différentes concentrations et de films analysés en méthode « solide » et « liquide » b) d'un film en méthode « solide », irradié sur 180 min.....	132
Figure IV-4 : Structures chimiques suggérées du film formées à partir des solutions de furfural : oligomère polyfurylique à gauche (Gandini and Belgacem, 1997) et humines à droite (van Zandvoort et al., 2013).....	133
Figure IV-5 : Emission d'anhydride maléique à partir d'un film de furfural selon différente condition d'humidité et d'irradiation.....	134
Figure IV-6 : Intensité relative des différents composés émis par une surface de furfural sous irradiation RH = 90% (ND : non déterminé).....	135
Figure IV-7 Mécanisme de formation de l'anhydride maléique à partir du 2-Butenedial (Newland et al., 2019).....	136
Figure IV-8 : Emissions d'un film de furfural selon la présence de O ₂ avec ou sans irradiation. RH = 90%.....	136
Figure IV-9 Abondance relative des COV émis à la surface d'un film de furfural dopé par différentes concentrations de nitrate de potassium (n=2).....	137
Figure IV-10 : Signaux corrigés de l'ion de m/z = 71,02 obtenus en exposant un film de furfural (2 mL 0,5 M) dopé à différentes concentrations de nitrate de potassium, RH = 80 %	138
Figure IV-11 ¹ H RMN analyse a) d'une solution de furfural à 0,5 M b) d'un film préparé à partie d'une solution de furfural à 0,5 M.....	139
Figure IV-12 Spectre ¹ H RMN de films préparés à partir d'une solution de nitrate de potassium (0,1 M) et de furfural (0,5 M) (bleu) non-irradié irradiation (rouge) irradié	140
Figure IV-13 Formation de HONO à partir d'un film de furfural et de nitrate de potassium (2 mL 0.1 M furfural + 0,001 M KNO ₃).....	141
Figure IV-14 : Mécanisme de formation de HONO à partir d'un composé du 2-Nitrofuran .	142
Figure IV-15 Formation de HONO à partir de film de furfural et nitrate à différentes concentrations à RH = 80%	143
Figure IV-16 Formation de HONO à partir de film de furfural et nitrate à différentes concentrations en surface à RH = 80%.....	144
Figure IV-17 Formation de HONO, NO ₂ et NO à partir d'un film (0,5 M FF, 0,1 M KNO ₃) sous irradiation UV, RH =80%.....	145
Figure IV-18 : Formation de HONO à partir de films de furfural (2 mL 0,1 M furfural, blanc = 2 mL d'eau ultrapure) RH = 81%	146
Figure IV-19 : Capture de NO à partir d'un film préparé à partir de 2 mL de furfural 0,5 M, d'un blanc (2 mL eau ultra pure) et du réacteur vide, RH = 8 %.....	146
Figure IV-20 Formation de HONO à partir de films de furfural et nitrate de potassium dopé ou non avec de l'acide citrique, RH = 80 %, n = 2	147
Figure IV-21 : Formation de HONO à partir de films de furfural et de nitrate de potassium, RH = 80 %	148

Figure IV-22: Concentration de HONO formée en fonction de l'humidité relative utilisée. Film préparé à partir d'une solution de nitrate de potassium 0,1 M et d'une solution de furfural 0,1 M.....	150
Figure IV-23 : Capture de NO par des films de furfural (2 mL 0,5 M furfural) sous 3 conditions d'humidité relative différentes.	150
Figure IV-24 : Formation de HONO à partir de différents films de furfural / acide oléique et nitrate de potassium. Conditions : RH = 85 ± 1%, 298,2 K, 90 mL min ⁻¹ , Surface exposée = 59 cm ² à t = 600 s.....	151
Figure IV-25: Formation d'acide nitreux à partir d'un insert contenant différentes solutions de nitrate de potassium avec ou sans organiques, 85 %, 298,2 K, irradiation 1h	152
Figure IV-26: Formation d'acide nitreux à partir d'un insert contenant différentes solutions de nitrate de potassium/furfural/acide oléique séché ou non, 85 %, 298,2 K.....	153
Figure V-1 : Schéma du montage de collecte de la fumée de cigarette sur un film de quartz	165
Figure V-2 Formation de particules à partir de filtres de fumée de cigarette adsorbée, [O ₃] = 10 ppb (bleu), UV = 300 nm (jaune)	167
Figure V-3 Formation de particules à partir de filtres de fumée de cigarette adsorbée issu de 80 mg de tabac brûlés, [O ₃] ≈ 25 ppb, n = 2.....	168
Figure V-4 Distribution en taille des particules formés à partir d'un filtre exposé à l'ozone (après suppression du background).....	169
Figure V-5 Formation de particules à partir d'une surface revêtue de nicotine sous ozone et UV, Température = 323 K, O ₃ = 100 ppb.....	171
Figure V-6 Formation de particules à partir d'une surface revêtue de nicotine/valérophénone/nicotine + valérophénone sous ozone et UV, Température = 323 K, O ₃ = 100 ppb.....	171
Figure V-7 Formation de particules à partir de surface de nicotine et 5H2P sous ozone et UV, Température = 323 K, O ₃ = 100 ppb.....	172
Figure V-8 : Photochimie de la valérophénone (Klán et al., 2000)	173
Figure V-9 : Produits de la photodégradation de la valérophénone, UV = 300 nm.....	174
Figure VI-1: Intensité des signaux obtenus pour différents échantillons pour 4 anions différents.....	185
Figure VI-2 : Chromatogramme de l'analyse de l'échantillon blanc (en haut) et de la cuisine (en bas) par chromatographie ionique	186
Figure VI-3 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine dans l'obscurité, RH = 45 %, Q = 100 mL min ⁻¹	188
Figure VI-4 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min ⁻¹	189
Figure VI-5 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine sous air pur après deux extractions consécutives, UV = 340 nm, RH = 45 %, Q = 100 mL min ⁻¹	190

Figure VI-6 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans le salon sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min ⁻¹	191
Figure VI-7 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la chambre sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min ⁻¹	191
Figure VI-8 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min ⁻¹	192
Figure VI-9 : Formation de HONO à partir de différents échantillons collectés en intérieur sous irradiations UV (340 nm) après soustraction du blanc, RH = 48 %, Q = 100 mL min ⁻¹ ..	193
Figure VI-10 : Flux d'émission de HONO et masses des différents échantillons collectés en intérieur, RH = 46 ± 2 %.....	194
Figure A-1 : Spectre d'émission d'une lampe Specialist UVA Tube T8 20 watt (450 mm)	206
Figure Annexe A-2 : Spectre d'émission d'une lampe Philips TL-D 15W/54-765	206
Figure A-3 : Spectre d'émission de la LED THORLABS M300L4.....	207
Figure A-4 : Spectre d'émission de la LED THORLABS M340L4.....	207
Figure B-1 : Photo d'un film non homogène d'acide stéarique (1 mL 0,1 M) + nitrate de potassium (3 * 250 µL 0,027 M) séché au pistolet à chaleur.....	208
Figure C-1 : Evolution de l'absorption d'un film préparé à partir de 2 mL de 0,5 M furfural au cours du temps a) sans irradiation b) avec irradiation	209
Figure C-2 : Photo préparé à partir de 160 µL d'une solution de furfural/acide oléique 0,0027 M et de 160 µL d'une solution de nitrate de potassium à 0,00135 M	209
Figure C-3 : Photo d'un film de a) 0,1 M acide oléique/furfural/nitrate de potassium b) 0.15 M acide oléique + 0,1 M furfural/nitrate de potassium	210
Figure D-1 : Répartition des différents supports en verre dans l'appartement	211
Figure D-2 : Température et humidité relative dans l'appartement selon les différentes pièces.....	211

Liste des tableaux

Tableau I-1 Rapport des concentrations intérieur/extérieur de divers polluants.....	6
Tableau I-2 : Résumé des flux d'émissions de COV à partir de différentes surfaces (en considérant une personne représente une surface de 2 m ²)	13
Tableau II-1 : Affinités protoniques des constituants majeurs de l'air	62
Tableau II-2 : Paramètres de la chambre d'ionisation (drift) ainsi que de la source d'ionisation	64
Tableau II-3 : Paramètres de la Fast-GC	67
Tableau II-4 : Standards utilisés pour la calibration de la Fast-GC.....	67
Tableau III-1 : Liste des composés chimiques utilisés lors de l'étude.....	92
Tableau III-2 : Abondances relatives normalisées des différentes masses formées lors de l'irradiation d'acides gras saturés	97
Tableau III-3 : Abondances relatives normalisées des différentes masses formées lors de l'irradiation d'acides gras insaturés	98
Tableau IV-1 : Composés utilisés dans cette étude	127
Tableau V-1 : Composés utilisés dans l'étude.....	163
Tableau VI-1 : Composés présents dans le film collecté dans la cuisine extrait dans l'eau, analysé en mode d'ionisation positif	182
Tableau VI-2 : Composés présents dans le film collecté dans la cuisine extrait dans l'eau, analysé en mode d'ionisation négatif	184

Introduction

Une grande partie de la population mondiale passe la majorité de son temps dans des environnements clos. L'air respiré dans ces milieux est proche de celui en extérieur dû à l'import de ce dernier par des systèmes de ventilations et des potentielles multiples ouvertures présentes. La composition de l'air intérieur n'est cependant pas identique, résultat de la présence de sources, de puits ainsi que de processus physico-chimiques propres au milieu intérieur. L'air intérieur, tout comme celui respiré à l'extérieur peut représenter un danger pour les habitants. En 2016, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a estimé que la pollution de l'air intérieur était responsable de pas moins de 3,8 millions de décès prématurés par an sur Terre.

Une mauvaise qualité de l'air intérieur (QAI) est généralement associée à la présence de gazinière et de combustible solide tel que le bois ou le charbon. Leur utilisation en intérieur peut entraîner des concentrations importantes de polluants dans l'air lors de l'absence ou de faibles systèmes de renouvellement de l'air. Cependant, l'air intérieur peut également se révéler nocif dû à l'abondance de certains composés émis par les matériaux de construction ou le mobilier. Certains composés organiques volatils (COV) sont souvent retrouvés en concentration bien plus importantes en intérieur qu'en extérieur. L'application des connaissances recueillies dans le domaine de la chimie atmosphérique ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des phénomènes se déroulant en intérieur. Une partie de la lacune de la compréhension de l'air intérieur pourrait être liée au rapport surface-sur-volume, importante caractéristique de cet environnement, car la chimie ainsi que les phénomènes physiques s'y déroulant ont été moins étudiés dans le domaine de la chimie atmosphérique, où la chimie homogène joue un rôle majeur. Une seconde piste pourrait être les processus photochimiques, qui ont longtemps été considérés comme insignifiants en intérieur dû à une irradiation plus faible qu'en air extérieur.

Les surfaces en intérieur comprennent les cloisons, le mobilier mais aussi les habitants qui s'y trouvent. Chaque surface est unique de par sa composition mais également sa réactivité. Les composés présents en phase gazeuse interagissent avec ces surfaces, notamment les composés les moins volatils qui peuvent s'y déposer. L'accumulation de matière en surface mène à la formation de films de matière à la fois organique et

inorganique dont la chimie n'est pour l'heure pas totalement expliquée. Cette lacune peut être expliquée par la complexité et la diversité que représentent ces surfaces, dont la composition évolue avec le temps et dépend en grande partie de l'air présent à proximité. La lumière pourrait jouer un rôle majeur dans cette chimie, à partir de la matière organique présente en surface potentiellement capable d'absorber l'énergie associée. Une meilleure compréhension de la chimie se déroulant à l'interface de ces films avec l'air ambiant pourrait aider à améliorer les simulations et ainsi apporter une meilleure maîtrise de la qualité de l'air intérieur.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse se propose d'étudier des processus photochimiques sur différentes surfaces afin d'en obtenir une meilleure compréhension permettant ainsi de combler une partie de la lacune concernant la chimie de l'air intérieur. Le premier chapitre est une synthèse des connaissances actuelles sur l'air intérieur afin de présenter le contexte scientifique. La deuxième partie se focalisera sur les moyens mis en œuvre dans le cadre des travaux réalisés. Les chapitres suivants présenteront les résultats obtenus des différents projets menés. Les différents sujets abordés au cours de cette thèse seront présentés plus en détail à la fin du premier chapitre.

Chapitre I

Chapitre I : Contexte scientifique

I.1 L'air intérieur

I.1.1 La composition chimique de l'air intérieur

L'air intérieur est composé en grande majorité de l'air importé de l'extérieur. Les premières études menées lors de la seconde moitié du XX^{ème} – début du XXI^{ème} siècle dans des environnements clos ont démontré la particularité du milieu intérieur, notamment à partir de mesure de l'ozone et des composés organiques volatiles (COV). L'ensemble des observations a indiqué qu'il existe en intérieur des sources ainsi que des puits, modifiant l'ensemble de la composition chimique de l'air (Andersen, 1972; Sabersky et al., 1973; Sundell et al., 1993; Zhang and Liou, 1994). Il a été établi plus tard que l'environnement intérieur représentait un lieu d'exposition majeur à certains composés chimiques nocifs dont le formaldéhyde, le radon, différents COV et le dioxyde d'azote (Hänninen and Asikainen, 2013; Jarvis et al., 2010; Sakai et al., 2017). Le Syndrome du Bâtiment Malsain (SBM) issu d'une mauvaise qualité de l'air intérieur (QAI) serait à l'origine de nombreux symptômes et pourrait avoir un impact important sur la santé des occupants (Joshi, 2008). La recherche sur la compréhension des processus physico-chimiques propres à l'air intérieur est un challenge pouvant apporter de nouvelles connaissances dans le domaine de la chimie atmosphérique et représente également un enjeu majeur pour la santé.

Les concentrations de certains composés retrouvés en intérieur sont liées à celles de l'air extérieur. La proximité de l'habitat aux grands axes de circulations urbains est un facteur important sur la QAI. En effet, les concentrations intérieures des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des alcanes et des particules contenant du fer et du carbone élémentaire sont modulées par le trafic (Khedidji et al., 2013; Zauli Sajani, 2015). L'environnement intérieur est cependant constitué de nombreuses sources influençant la composition de l'air. Les principales sources d'émission sont :

- les matériaux de construction (Kataoka et al., 2012; Missia, 2010) ;
- l'activité microbiologique (Kalalian et al., 2020) ;

- l'activité humaine : tabagisme (Baek and Jenkins, 2004; Rothberg et al., 1998), cuisine (Huang et al., 2011; T. Liu et al., 2017), et l'utilisation de produits ménagers (Kataoka et al., 2012; Nazaroff and Weschler, 2004).

Le corps humain et le mobilier sont également des sources de COV. Le « volatolome » comprend l'ensemble des COV émis par le corps (sueur, exhalation, urine...) dont le nombre de composés différents a été évalué à 1840 d'après l'étude menée par Costello et al. (Costello et al., 2014). Les COV les plus abondamment émis par le corps sont l'isoprène et l'acétone. C'est pourquoi la concentration en isoprène en semaine dans une salle occupée peut atteindre 5 fois celles observées en extérieur (de Blas et al., 2012).

Le rapport de concentration d'un composé intérieur – extérieur (I/O – Indoor/Outdoor) est souvent différent de 1. Un rapport supérieur à 1 indique que le composé est émis également en intérieur. Lorsque le rapport I/O est inférieur à 1, le composé est alors consommé en intérieur plus rapidement qu'il ne l'est à l'extérieur. Dû à un rapport surface-sur-volume 10 fois plus important en intérieur, les phénomènes d'adsorption et de réaction en surface jouent un rôle prédominant sur la balance de la composition de la phase gaz. L'ozone par exemple, est perdu à 80% par dépôt sur les surfaces entraînant la formation de nombreux COV (Kruza et al., 2017). Le tableau I-1 résume l'ensemble des rapports I/O retrouvés en intérieur pour les composés majeurs de l'environnement intérieur.

Tableau I-1 Rapport des concentrations intérieur/extérieur de divers polluants

Composés	I/O	Références
Particules (0,1-2,5µm)	0,8-1,2	(Diapouli et al., 2011)
Noir de carbone	0,61	(Johnson et al., 2017)
BTEX	0,5-70	(Can et al., 2015; Cincinelli et al., 2016; Sarwar et al., 2002b; Villanueva et al., 2018; Zhong et al., 2017)
Acides carboxyliques	6,5	(S. Liu et al., 2017)
CO	8	(Sarwar et al., 2002b)
CO₂	1-8	(Corsi et al., 2002)
Formaldéhyde	7,2-30,9	(Sarwar et al., 2002b; Villanueva et al., 2018)
Aérosols fongiques	0,16	(Nazaroff, 2016)
HONO	2-4*	(Lee Kiyong et al., 2002; Zhou et al., 2018)
Aérosols organiques d'hydrocarbures	0,34-1,64	(DeCarlo et al., 2018; Johnson et al., 2017)
NH₃	13	(Sarwar et al., 2002b)
Aérosols de nitrate	0,25-0,47	(DeCarlo et al., 2018; Johnson et al., 2017)
NO	0,88-2,1	(Rowe et al., 1991; Zhou et al., 2018)

NO₂	0,1-2,5	(Lee Kiyoung et al., 2002; Rowe et al., 1991)
Aérosols organiques	0,36-0,73	(DeCarlo et al., 2018; Johnson et al., 2017)
Ozone	0,07-0,62	(Lee Kiyoung et al., 2002; Liu et al., 1995; Romieu et al., 1998; Zhang and Liou, 1994)
PM_{2,5}	0,4-0,7	(Zauli Sajani, 2015)
PM₁₀	0,6-2	(Monn, 2001)
SO₂	0,22-6,3	(Ielpo et al., 2019; Sarwar et al., 2002b)
Aérosols de sulfate	0,37-0,74	(DeCarlo et al., 2018; Johnson et al., 2017; Leaderer et al., 1999)
Composés organiques semi-volatiles	4	(Kristensen et al., 2019)
Composés organiques volatiles	1-14	(Massolo et al., 2010; Villanueva et al., 2018; Zhong et al., 2017)
Particules ultrafines (<0.1µm)	0,47-0,8	(Diapouli et al., 2011; Zauli Sajani, 2015)

**Valeurs approximatives estimées à partir des concentrations connues en extérieur et en intérieur*

Du fait de l'abondance de certains composés en intérieur tels que les COV et les NO_x (NO + NO₂), et du temps passé en intérieur, les risques liés à l'exposition de certains composés peuvent devenir plus importants. C'est pourquoi la compréhension des processus physico-chimiques se produisant dans l'environnement intérieur représente un enjeu majeur pour la santé.

I.1.2 La qualité de l'air intérieur

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a décrété en 2013 que l'air respiré en extérieur était cancérigène, entraînant de sérieuses complications sanitaires. Ce risque est en premier lieu dû à l'exposition aux particules en suspension dans l'air, appelées aérosols, dont le diamètre est inférieur à 2,5µm. Ces aérosols sont capables d'infiltrer le système pulmonaire, pouvant causer ainsi des maladies respiratoires et des cancers. L'air intérieur présente en général des concentrations en particules inférieures à celles retrouvées en extérieur et donc représente un risque plus faible quant à l'exposition aux particules fines. Cependant, les fumées liées à la cuisine et les cheminées sont à l'origine de 3,8 millions de décès prématurés par an. La première cause étant le développement de pneumonie, en particulier chez les jeunes de moins de 5 ans dont 45 % des décès par pneumonie sont associés à la pollution de l'air intérieur.

En plus de l'exposition aux particules fines, d'autres composés présents dans l'air intérieur peuvent entraîner des risques sanitaires dû à leur abondance. Le principal exemple

est le formaldéhyde dont les concentrations retrouvées en air intérieur dépassent de loin celles de l'air extérieur. Cette disparité s'explique par l'émission de formaldéhyde à partir du mobilier ainsi que des matériaux de construction, mais également de la réaction entre l'ozone et d'autres COV ubiquistes en intérieur comme les terpènes. L'OMS a conseillé de maintenir des concentrations en formaldéhyde inférieur à 80 parties par milliards (ppb), soit $100 \mu\text{g m}^{-3}$, afin de limiter les risques de développement de complications pulmonaires. Les concentrations moyennes en intérieur de formaldéhyde ne dépassent pas cette valeur mais des évènements tels que des combustions provenant de la cuisine, de cheminées ou des bougies/encens peuvent engendrer des pics de formaldéhyde à plusieurs centaines de $\mu\text{g m}^{-3}$ (Guillaume et al., 2013; Salthammer, 2019). Une étude suggère que la quantité de COV inhalée en intérieur est supérieure à celle en extérieur d'un facteur 1000 en moyenne (Wenger et al., 2012) et qu'il est nécessaire d'inclure ce paramètre dans les modèles d'exposition (Hellweg et al., 2009).

Il existe trois moyens principaux d'exposition aux polluants : inhalation, contact cutané et transfert de la main à la bouche (ingestion). L'exposition par inhalation est la plus importante (Christopher et al., 2007) et représente donc un enjeu majeur pour la santé. Une équation simple permet de calculer cette valeur :

$$E_i(\tau) = C(\tau) b v \quad \text{E.1.1.}$$

avec $E_i(\tau)$ la valeur d'exposition par inhalation (mg h^{-1}), $C(\tau)$ la concentration du polluant au temps τ (mg m^{-3}), b la fréquence de respiration (respiration h^{-1}) et v le volume respiré par aspiration (m^{-3} respiration $^{-1}$). La valeur d'exposition quotidienne par inhalation CDI ($\text{mg kg}^{-1} \text{j}^{-1}$) (chronic daily intake) sur une gamme de temps est alors calculée en intégrant l'équation E.1.1. et en ajoutant différents paramètres tels que le poids B_w (kg), le temps d'exposition total sur une période donnée ET (h) et la durée moyenne d'exposition sur cette période At (j), propres à chaque individu :

$$CDI = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{E_i(\tau) ET}{B_w At} d\tau \quad \text{E.1.2.}$$

L'unité d'estimation du risque UER est définie par l'agence de protection environnementale des États-Unis comme le risque d'apparition de tumeur excessive suite à l'exposition à différents composés. Elle est calculée en multipliant la CDI par un facteur de

risque de cancer associée au composé étudié. Des études menées dans différents pays à travers le monde ont démontré que les valeurs d'UER évaluées à partir des CDI observées en environnement intérieur peuvent dépasser la valeur limite admise d'un facteur 10 ou plus (1×10^{-6} , 1 cas de cancer pour 1 000 000 personnes) (Can et al., 2015; Colman Lerner et al., 2012; de Gennaro et al., 2013; Demirel et al., 2014; Du et al., 2014; H Guo et al., 2004 a)). Les principaux composés associés à ces risques dans le cas des COV sont les composés dits BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Cependant, d'autres composés tels que le dioxyde d'azote et des produits d'oxydation des COV tel que le formaldéhyde peuvent également représenter un danger pour la santé.

En Europe, les particules en suspension dans l'air dont le diamètre est inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) sont la cause principale (78%, dont 62% importées de l'air extérieur) des complications sanitaires liées à un défaut de qualité de l'air intérieur. Les autres causes majeures sont, la fumée de cigarettes, l'humidité et le radon avec des contributions de 4, 5 et 8% respectivement (Figure I-1). Le benzène et le formaldéhyde ne sont responsables que de 1% des complications sanitaires (Hänninen and Asikainen, 2013). Le problème de santé majeur issu d'une mauvaise qualité de l'air intérieur est l'apparition de maladies cardiovasculaires (57%) suivi du cancer du poumon (23%) et de l'asthme (12%) (Asikainen et al., 2016). Dans le cas des particules ultrafines, dont le diamètre est inférieur à $0,1\mu\text{m}$, les sources présentes en intérieur contribuent à environ 50% de l'exposition. Selon une étude, cette donnée pourrait significativement changer la contribution des particules émises en intérieur aux complications sanitaires suite à une exposition (Practice et al., 2016).

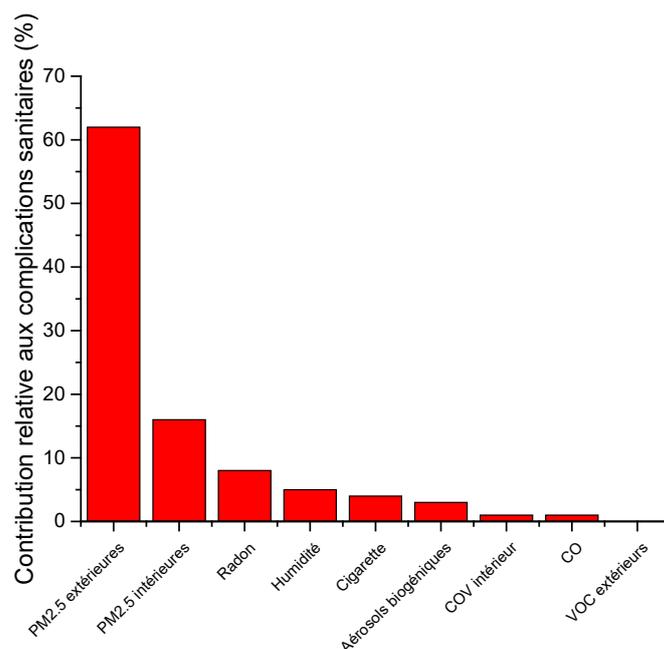


Figure I-1 Contribution relative aux complications sanitaires des principaux polluants de l'air intérieur. Pris de (Asikainen et al., 2016)

Les conséquences d'une dégradation de la qualité de l'air intérieur sont lourdes économiquement. Son impact est déterminé en tant que la somme des années de vie perdues suite à une mort prématurée ainsi que les années passées en étant malade. Cette méthode est connue sous le nom de DALYs (Disability-Adjusted Life-Years). Pour 1 million d'habitants en France, il est estimé que le facteur DALYs est égal à 176 pour le benzène, 426 pour le radon, 5084 pour les PM_{2.5} et 574 pour les résidus de tabac. Au total, ce sont plus de 2 millions d'années de vies saines perdues chaque année en Europe à cause de la qualité de l'air intérieur, dont 740 000 liées aux polluants émis à partir de l'environnement intérieur (Asikainen et al., 2016). Il est possible à partir de ces données d'évaluer l'impact économique de la qualité de l'air en se basant sur un index évaluant la valeur de l'année de vie, estimée à 115 000 euros en France en 2010 (Quinet et al., 2013). Selon des estimations, le coût socio-économique lié aux maladies et décès induits par la pollution de l'air intérieur en France serait entre 15,1 et 18,3 milliards d'euros par an. En Californie, le bureau des ressources de l'air de Californie (ARB) estime que le coût de la pollution intérieure est de 45 milliards de dollars par an (Boulanger et al., 2017).

En 1982, un arrêté mettait déjà en avant la nécessité d'avoir une aération générale et permanente en toute saison dans un logement (*Arrêté du 24 mars 1982 relatif à l'aération*

des logements, 1982). Un décret a par la suite mis en place l'obligation de la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les établissements recevant du public (*Décret n° 2015-1000 du 17 août 2015 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public*, 2015). L'organisation mondiale en collaboration avec l'Europe a élaboré des lignes directrices par rapport aux différents groupes de polluants présents en intérieur (WHO, 2006).

I.2 Les surfaces en intérieur

L'environnement intérieur est caractérisé par un rapport surface-sur-volume (S/V) élevé d'environ 2-3 m⁻¹ (Manuja, 2018). Cette valeur est calculée à l'échelle macroscopique, ainsi la rugosité ainsi que la porosité des surfaces ne sont pas considérées. Cela signifie que cette valeur peut être assimilée à la limite inférieure du réel rapport S/V. Cette propriété a pour effet de favoriser les phénomènes de transfert de matière à l'interface solide-air. Les surfaces en intérieur regroupent toutes les surfaces visibles telles que le mobilier, les murs, les sols, les plafonds mais également les particules liquides et solides suspendues dans l'air. Dans le cadre de cette thèse, seul le premier type de surface a été étudié.

Les surfaces jouent à la fois un rôle de source et de puits pour les différents composés présents en phase gazeuse. Un modèle de Langmuir linéaire est en général utilisé pour décrire les processus d'échange de matière à cette interface (Tichenor et al., 1991; Yang and Chen, 2001). Ce modèle abouti à l'équation suivante afin de décrire les échanges de matière à la surface :

$$\frac{dM}{dt} = k_A C - k_D M \quad \text{E.1.3.}$$

avec M est la masse de COV adsorbée par unité de surface (mg m⁻²), C est la concentration de COV dans l'air ambiant (mg m⁻³), k_A est le coefficient d'adsorption (m h⁻¹) et k_D celui de désorption (h⁻¹).

I.2.1 Sources

Les surfaces en intérieur sont des sources permanentes de COV dont les émissions évoluent avec le temps ainsi qu'avec les paramètres environnementaux tels que la température et l'humidité relative (RH – Relative Humidity) de l'air ambiant. Les matériaux de constructions utilisés pour les cloisons représentent une source majeure d'une grande variété de

composés volatils. Des études ont démontré que des émissions de BTEX, de terpènes ainsi que des carbonyles sont à l'origine de l'excès constant de certains COV en intérieur (Missia, 2010). La dégradation du bois est une source particulièrement abondante de COV pouvant entraîner des rapports I/O de 100 dans le cas du furfural (Liu et al., 2019). Les flux d'émissions peuvent varier de la 10 à $10^3 \mu\text{g m}^{-2} \text{hr}^{-1}$ pour des dizaines de composés (Jensen et al., 2001; Shinohara et al., 2009). Les matériaux d'isolation sont également des sources de COV et peuvent réagir avec l'ozone pour produire d'autres COV oxydés (Chin et al., 2019). Le mobilier, les tapis représentent ainsi des sources d'émissions importantes pouvant affecter l'air intérieur. Les meubles conçus en bois sont liés à d'importantes émissions de COV dont des aldéhydes (formaldéhyde, benzaldéhyde, furfural...), BTEX et des acides organiques (Jensen et al., 2001; Kruza et al., 2017; Martellini et al., 2020; Plaisance et al., 2014). La nature du bois elle-même a un impact sur la quantité et la composition des COV émis. Une surface en pin peut émettre environ $5000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ de terpènes, dont une majorité d'alpha-pinène, sur une durée de 27j. Les émissions ont cependant tendances à diminuer avec le temps, notamment pour les aldéhydes dont les flux d'émission sont réduits de 25 à 80 % après 27j (Jensen et al., 2001). Les surfaces peuvent émettre des aérosols à partir de la réaction de l'ozone et du D-limonène adsorbé. La contribution de cette réaction peut s'étendre à 10% de la concentration totale des aérosols organiques secondaires de l'air intérieur (Waring and Siegel, 2013).

Les peintures traditionnelles et photocatalytiques sont des sources de multiples composés volatils (Gandolfo et al., 2018; Huang et al., 2016). Les émissions de deux COV (formaldéhyde et acétaldéhyde) à partir de multiples surfaces ont été modélisées. Une surface de 20 m^2 recouverte de peinture traditionnelle sous irradiation (UVA 340-400 nm) produit une quantité de formaldéhyde et d'acétaldéhyde avec des concentrations de l'ordre du ppb au bout de 3 heures tandis qu'une surface recouverte d'une peinture photocatalytique dans les mêmes conditions va en produire 10 fois plus. Toutefois, la quantité de formaldéhyde formée reste inférieure à celle émise par une surface typique de l'environnement intérieur (tapis, bois, matériau synthétique...) (Gandolfo et al., 2018). Lorsque les températures dépassent 303 K, ces peintures peuvent relarguer de l'acide nitreux (HONO). Les peintures photocatalytiques sont particulièrement émettrices d'acide nitreux, pouvant contribuer jusqu'à 57% de la production totale de radicaux hydroxyles en intérieur par photolyse de HONO (Gandolfo et al., 2017).

Le corps humain représente également une source d'émission, notamment suite à la réaction de l'ozone sur la peau ou les vêtements. Un individu sain émet jusqu'à 1840 COV différents dont 872 seulement à partir de sa respiration (Costello et al., 2014) avec l'acétone (1ppm), le méthanol, l'éthanol, le propanol et l'isoprène étant les COV émis en quantités les plus élevées (Lindinger and Jordan, 1998). Le squalène peut également être retrouvé sur les vêtements, qui peut alors agir comme une source de COV et un puits à ozone (Lakey et al., 2019). Lorsque qu'une salle de classe est occupée, les occupants deviennent une source majeur de certains COV dans cet environnement à hauteur de 57% (Tang et al., 2016).

Dû aux nombreuses sources d'humidité en intérieur (douche, cuisine, lavage...), les moisissures se développent dans les résidences. Il est estimé, à partir de multiples études, que 25 à 38% des habitations sont contaminées par des moisissures visibles (Moularat et al., 2008). Une exposition prolongée à ce type de moisissure, bactéries, microbes et les différents composés chimiques émis peuvent être à l'origine de complications telles que de problèmes respiratoires dont l'asthme et les allergies (Kim et al., 2007). Ces complications seraient liées à l'émission de COV microbiens, provenant du métabolisme de l'organisme. L'activité microbienne est détectable grâce à certains traceurs tels que la 3-octanone et la 2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazine dont les concentrations peuvent atteindre $85 \mu\text{g m}^{-3}$ (Korpi et al., 2009).

Selon les composés suivis, les contributions de chaque source varient (Tableau I-2). Chacune de ces sources peut avoir un impact direct sur la qualité de l'air intérieur et donc la santé des occupants. Les conditions comme la température, l'humidité, les revêtements, l'âge du bâtiment etc... peuvent également modifier les émissions, compliquant la mise au point de modèle capable d'évaluer la qualité de l'air intérieur. Afin de maîtriser l'air intérieur il est donc primordial de comprendre les mécanismes physico-chimiques se déroulant en surface à l'origine des différents composés émis en phase gazeuse.

Tableau I-2 : Résumé des flux d'émissions de COV à partir de différentes surfaces (en considérant une personne représente une surface de 2 m^2)

Matériaux	TVOC ($\mu\text{moles m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Principaux COV ($\mu\text{moles m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Références
Cellulose	61,1	Acide acétique (24,91)	(Chin et al., 2019)
		Kétène (17,73)	
		Acide formique (3,93)	
Denim recyclé (coton + polyester)	52,7	Acide formique (13,94)	
		Inconnu (10,12)	

		Acide acétique (8,29)		
Polyurethane	46,8	Acide acétique (11,5)		
		Inconnu (9,00)		
		Acide acétique (6,89)		
Polystyrène	11,1	Styrène (3,52)		
		Diéthylène glycol (1,54)		
		Inconnu (0,947)		
Fibre de verre	8,4	Kétène (1,21)		
		Acide acétique (1,16)		
		Acide formique (1,11)		
Laine de roche	7,3	Acide acétique (1,64)		
		Ketene (1,18)		
		Formaldéhyde (0,36)		
Bois comprimé (Panneaux de fibres/grande particules orientées, aggloméré)		Formaldéhyde (0,37-8,14)	(Plaisance et al., 2014)	
Tapis	21,6-2302 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) (H. Guo et al., 2004 b))	Formaldéhyde (2,76)	(Shinohara et al., 2009)	
		Toluène (0,78)		
		Limonène (0,10)		
Armoire - Bureau		Formaldéhyde (2,07-4,13)		
		Toluène (0,27-0,44)		
		Limonène (0,01-0,03)		
Plafond - Sols - Murs		Formaldéhyde (0,55-2,07)		
		Toluène (0,10-0,87)		
		Limonène (0,01-0,03)		
Peinture classique	96-4750 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) (Suzuki et al., 2019)	Acide formique (0,87)		(Mendez et al., 2017)
		Méthanol (0,87)		
		Formaldéhyde (0,58)		
Peinture photocatalytique (3,5-7% TiO₂)	9,5-19,2 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) (Morin et al., 2019)	Formaldéhyde (5,8-11,6)		
		Acide acrylique (2,9-5,8)		
		Acétaldéhyde (2,3-5,8)		
Individu	3125 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Acétone (9,1)	(Tang et al., 2016)	
		Cyclométicone & autres cosmétiques (4,0)		
		Méthanol (2,4)		

I.2.2 Puits

Les surfaces ne sont pas seulement des sources de COV et autres produits gazeux mais représentent également un puits pour les espèces présentes en phase gazeuse. Ces composés sont capables de réagir en surface selon différents processus physico-chimiques

(diffusion/adsorption/réaction). Afin de comprendre le rôle des surfaces il est important d'évaluer la quantité de chaque espèce perdue en phase gazeuse par réaction de surface (Nøjgaard, 2010). Les films sont le résultat de dépôt d'une partie des composés présents en phase gazeuse sur la surface. Lorsqu'une surface est parfaitement propre, il est supposé que les composés sont, dans un premier temps, adsorbés sur la surface jusqu'à former un film d'une épaisseur de 1 nm. Ensuite des phénomènes d'absorption des COV se produisent dans la partie matière organique présente en surface. Ce phénomène d'absorption peut être comparé au processus de partition entre la phase gazeuse et la surface (Weschler and Nazaroff, 2017). La vitesse de déposition des composés dépend alors de l'état d'avancement du film, avec une croissance plus importante au début du processus. La vitesse à laquelle la quantité de matière se dépose à la surface est comprise entre 30 et 320 $\mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$ entraînant une croissance du film de 0,03 à 0,32 nm par jour. Selon l'air ambiant, un film peut atteindre une épaisseur allant de 5 à 30 nm.

La vitesse de déposition v_d est déterminée par les résistances pouvant s'opposer au transport du gaz en surface ainsi que de potentielles transformations chimiques en surface. Le processus de dépôt peut être comparé à 3 résistances placées en série où les concentrations du composé à chaque niveau ayant le rôle de potentiel électrique et donc de force motrice (Cano-Ruiz et al., 1993). La résistance totale est alors la somme de ces 3 résistances (E.1.4.) (Seinfeld and Pandis, 2016).

$$R = R_s + R_b + R_t \quad \text{E.1.4.}$$

avec R la résistance totale de la surface, R_s la résistance liée au transfert à la surface, R_b la résistance du transfert dans la couche limite (ou résistance de couche quasilaminaire) et R_t la résistance aérodynamique du transport du composé dans l'air. La vitesse de déposition v_d (cm s^{-1}) est ainsi définie par

$$v_d = -\frac{F}{C} = R^{-1} \quad \text{E.1.5.}$$

avec F le flux de déposition (négatif lorsqu'il est en direction de la surface, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) et C la concentration de l'espèce moléculaire (mol.m^{-3}) (Lovett, 1994).

En air intérieur, cette expression peut être simplifiée en incluant la résistance de la couche limite dans celle du transport de l'air

$$R = R_s + R_t \quad \text{E.1.6.}$$

La vitesse de déposition est inversement proportionnelle aux résistances donnant ainsi

$$v_d = \left(\frac{1}{v_s} + \frac{1}{v_t} \right)^{-1} \quad \text{E.1.7}$$

avec v_s la vitesse de déposition sur la surface (cm s^{-1}) et v_t la vitesse de déposition limitée par le transport (cm s^{-1}). (Cano-Ruiz et al., 1993; Grøntoft and Raychaudhuri, 2004). Un modèle utilisé dans une étude, utilisait la vitesse de déposition afin de connaître le rapport des concentrations d'un composé en intérieur par rapport à l'extérieur :

$$\frac{I}{O} = \frac{\lambda}{\lambda + \left(\frac{1}{V} \right) \sum v_{d,i} S_i} \quad \text{E.1.8.}$$

avec I/O le rapport des concentrations en ppb du composé en phase gazeuse en intérieur et extérieur, λ le taux d'échange (s^{-1}), $v_{d,i}$ la vitesse totale de déposition sur une surface (m s^{-1}) S_i (m^2) et V le volume du milieu intérieur (Grøntoft and Raychaudhuri, 2004; Nazaroff et al., 1993).

Les composés en phase gazeuse peuvent également réagir directement avec la surface et ainsi être consommés. Ce phénomène est connu sous le nom de capture et sera décrit en détail dans le chapitre 2 section II.1.2.

La composition d'un film est dépendante de l'environnement dans lequel il se développe. Les films recueillis en intérieur présentent des pourcentages massiques en matière organique supérieurs par rapport aux films obtenus en extérieur. Ceci est dû principalement aux sources de matière organique présente en intérieur ainsi qu'aux concentrations élevées en particules à l'extérieur (Liu et al., 2003). Les activités anthropiques peuvent avoir une forte influence sur les composés retrouvés en surface, notamment à travers l'émission de COV lors de la cuisson, mais également les produits émis par les sécrétions cutanées. Les films sont donc des milieux complexes et très diversifiés. Il est cependant possible de regrouper les composés qui les constituent en deux classes majeures : les composés organiques et inorganiques.

a) Composés organiques

La durée de vie des COV dans l'atmosphère varie en fonction de leurs réactivités avec les oxydants atmosphériques (ozone, radical hydroxyle et les radicaux nitrate – O_3 , OH^\cdot , NO_3^\cdot). Les valeurs peuvent varier de quelques minutes pour l'isoprène par exemple (Pike and

Young, 2009), à plusieurs années pour les composés stables comme le méthane (Monod et al., 2001; Ragotthaman and Anderson, 2017). Les processus majeurs de perte des COV dans l'atmosphère sont l'oxydation par les radicaux hydroxyles (OH), l'oxydation par les radicaux nitrates (la nuit), l'oxydation par l'ozone, la photochimie et le dépôt (Gouw et al., 2005; Warneke et al., 2004). En environnement intérieur, les concentrations plus faibles d'ozone et de radicaux hydroxyle (Sarwar et al., 2002b) limitent les pertes de COV par oxydation. La perte par déposition sur les surfaces est assez rapide pour concurrencer les pertes liées par ventilation et peut alors devenir le puits principal des COV en intérieur (Pagonis et al., 2019; Singer et al., 2007).

Cependant, tous les composés organiques ne se déposent pas sur les surfaces. Les composés organiques semi-volatiles (COSV) sont les constituants majeurs des films. D'après une étude menée par C.J. Weschler et W. Nazaroff (2017), la partition entre la phase gaz et la surface est dictée par le coefficient octanol-air (K_{OA}) du composé, comme le serait la partition dans les aérosols (Finizio et al., 1997). La figure 1-2 montre la relation entre la contribution des composés organiques à la matière organique d'un film pour des concentrations équivalentes en surfaces. Les composés ayant un K_{OA} supérieur à 13 sont en général rare en air intérieur et contribuent donc peu à la formation de film.

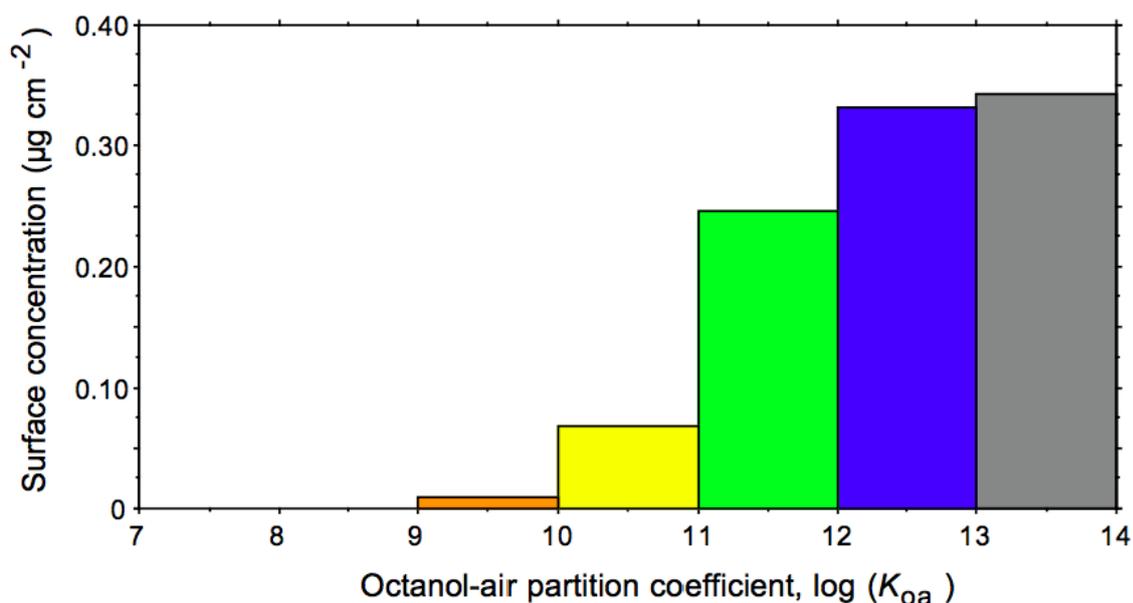


Figure 1-2 Concentrations des COSV déposés sur une surface imperméable selon le coefficient de partition $\log K_{OA}$. Conditions du modèle: épaisseur du film = 10 nm; concentration en aérosols = $20 \mu\text{g m}^{-3}$; fraction de matière organique dans les aérosols = 0,4 et concentration en COSV (phase gazeuse + aérosols) = $1 \mu\text{g m}^{-3}$ dans chaque gamme de $\log K_{OA}$. (Weschler and Nazaroff, 2017)

Les composés organiques retrouvés sur la surface sont en général les n-alcanes, monoacides, diacides, acides aromatiques et les acides terpéniques (Liu et al., 2003). Ces composés peuvent provenir de nombreuses sources biogéniques et anthropiques, notamment le sébum humain constitué principalement d'acide palmitique (Nicolaidis, 1974) et la cuisine qui peut être une source importante d'acide oléique (Abdullahi et al., 2013). Les concentrations de certains composés dans ces films peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 10^4 ng m⁻² (cf Figure 1-3) (Liu et al., 2003). La partie organique est également composée de matière organique apolaire principalement constituée de polybromodiphényléthers, polychlorobiphényles, HAP et phtalates (Bi et al., 2015; Butt et al., 2004; Gingrich et al., 2001; Li et al., 2010).

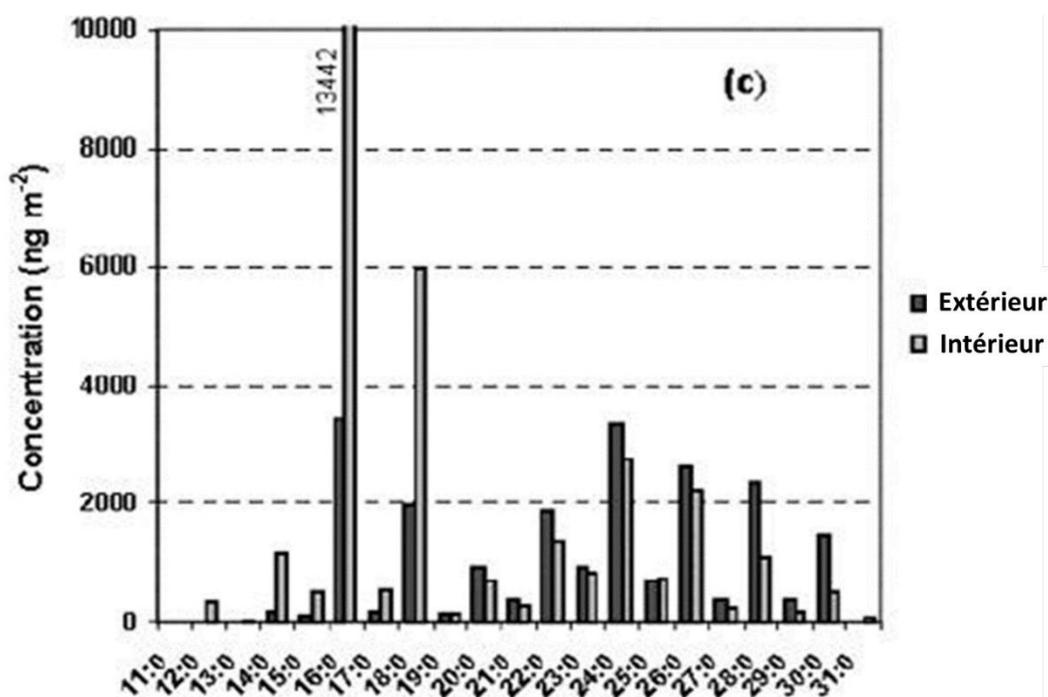


Figure 1-3 : Distribution d'acides gras saturés trouvés sur les surfaces intérieures et extérieures de résidences urbaines (Liu et al., 2003)

b) Composés inorganiques

La fraction inorganique du film est majoritaire par rapport à la fraction organique et est principalement composée d'eau, de sels solubles, d'espèces inorganiques, métaux et de carbone élémentaire (Collins et al., 2018; Duigu et al., 2009; Li et al., 2010; Or et al., 2018). Regroupés, ils représentent environ 70 à 80% de la masse totale du film en intérieur, pouvant aller jusqu'à 94% pour les films à l'extérieur (Lam et al., 2005; Liu et al., 2003).

Les quantités des sels solubles présentes dans les films ont été mesurées dans différentes études (Baergen and Donaldson, 2019; Or et al., 2018; Schwartz-Narbonne and Donaldson, 2019). Les ions majoritaires retrouvés sont en général le chlorure, le nitrate, le sodium et le calcium dont les concentrations peuvent atteindre $10^3 \mu\text{g m}^{-2}$. En hiver, les fortes concentrations d'ions sodium et chlorure seraient directement liées aux opérations de dessalages des routes, démontrant l'influence de l'air extérieur sur la composition de l'air intérieur mais également de la composition des films sur les surfaces (Baergen and Donaldson, 2019). La présence de ces ions en surface va influencer la capture de la vapeur d'eau. L'hygroscopicité du film semble évoluer avec l'évolution d'un film inorganique. La présence d'eau en surface va par la suite favoriser des réactions de surface telle que l'hydrolyse de NO_2 .

I.2.3 Réactions de surface en intérieur

Les transferts de matière au niveau des surfaces en intérieur résultent également de réactions chimiques. L'ozone peut réagir avec les différentes surfaces en intérieur tels que les matériaux de construction ainsi que le mobilier. Cependant il est également possible, dans les salles avec de nombreux occupants comme une salle de classe, que la peau (squalène) des occupants devienne le principal puits d'ozone. De nombreux COV sont alors émis tels que le sulcatone et le 4-oxopentanal dont les concentrations peuvent alors atteindre plusieurs $\mu\text{g m}^{-3}$ soit 10 fois plus que en l'absence d'occupants (Fischer et al., 2013). Un mécanisme expliquant la formation de ces composés est proposé dans une étude réalisée par (Wells et al., 2008) (figure I-4).

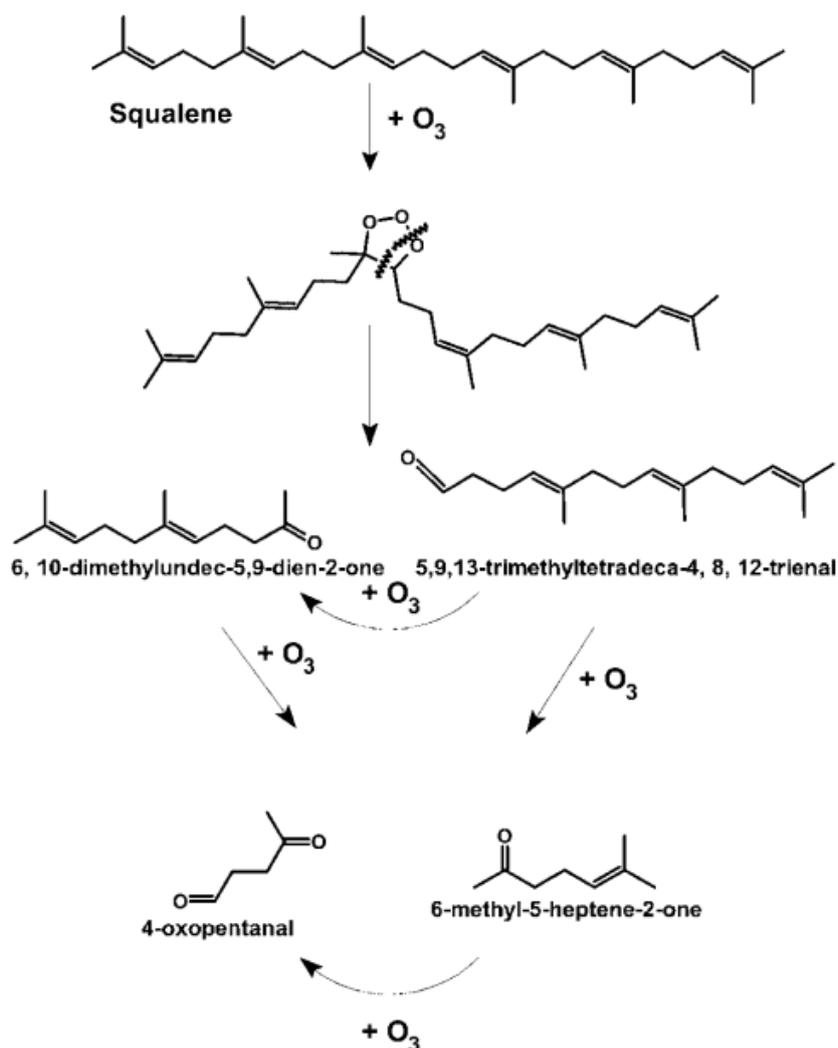
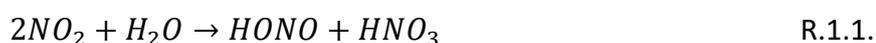


Figure I-4 : Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du squalène

Les NO_x ont un rôle important dans le cycle d'oxydation de la chimie atmosphérique, notamment dû à la photolyse de NO_2 . En air intérieur, ces composés peuvent être émis à partir des gazinières (Pitts et al., 1985) puis réagir avec l'eau en surface pour produire de l'acide nitrique (HNO_3) et de HONO selon la réaction R.1.1..



Cependant cette réaction est trop lente pour affecter de manière significative l'air intérieur (Ramazan et al., 2004). Les concentrations de HONO en intérieur peuvent cependant être potentiellement dangereuses pour la santé, notamment à cause de leur réaction avec des amines comme la nicotine pour former des composés cancérigènes (Sleiman et al., 2010).

I.3 Bases de la photochimie

I.3.1 Irradiation solaire

Le Soleil est une source d'énergie essentielle à la vie sur notre planète. Ses rayonnements sont à l'origine de nombreuses réactions chimiques aussi bien dans l'atmosphère que sur Terre, notamment la photosynthèse produisant l'oxygène que nous respirons. La distribution spectrale de l'irradiation solaire (ou irradiation actinique) comprend une large gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR), dominée par un pic intense à 500 nm (Figure I-5).

Le flux actinique mesuré dans la troposphère ne comprend qu'une fraction de l'irradiation solaire. Avant de l'atteindre, une partie de la lumière est absorbée dans les couches supérieures de l'atmosphère. Sans l'absorption des UVC et UVB, correspondant aux longueurs d'onde 190-290 et 290-320 nm, la vie sur Terre ne serait pas possible. Les principaux composés responsables de l'absorption de la lumière sont l'oxygène, l'ozone et la vapeur d'eau. L'intensité du flux observé est alors lié à l'angle zénithal solaire (Madronich and Flocke, 1999) qui détermine le trajet optique de la lumière dans l'atmosphère.

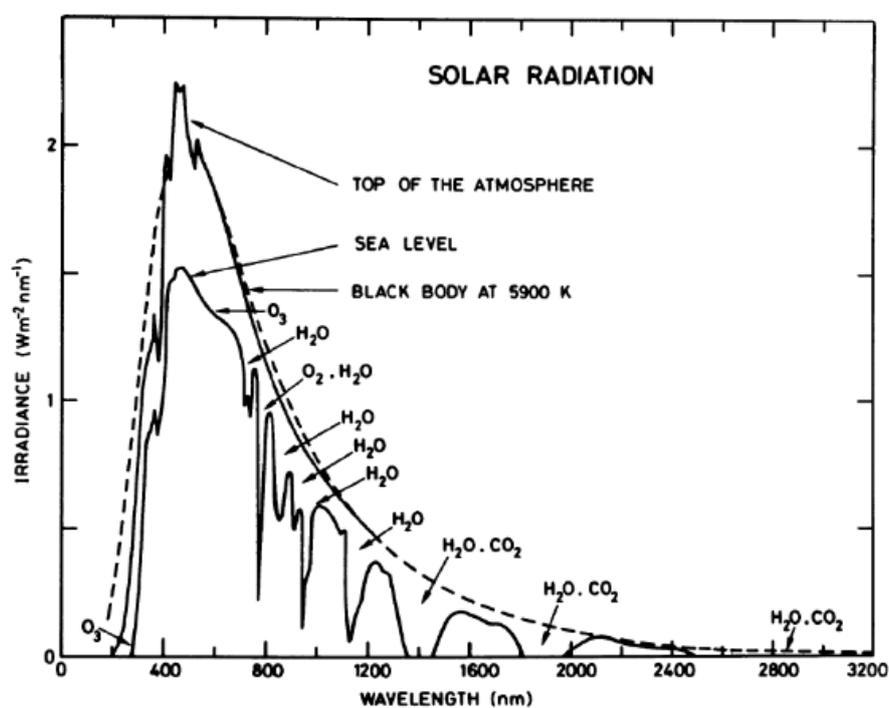


Figure I-5 : Spectre du rayonnement solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (Brasseur and Solomon, 2005).

I.3.2 Bases de la photochimie/photophysique

a) Fondamentaux

Une molécule est caractérisée par son spectre d'absorption de la lumière. Celui-ci indique la capacité de la molécule à absorber ou non l'énergie provenant des photons. L'énergie d'un photon dépend de sa longueur d'onde selon la relation de Planck-Einstein

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad \text{E.1.9.}$$

avec E l'énergie du photon (J), h la constante de Planck ($h \approx 6,63 \times 10^{-34}$ J s), c la célérité de la lumière ($299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$) et λ la longueur d'onde (m).

La capacité d'une molécule à absorber cette énergie, appelée absorbance, est définie par son coefficient d'absorption molaire selon la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon l C \quad \text{E.1.10.}$$

avec A l'absorbance de la molécule du flux de photon le traversant sur une épaisseur l (m), ε le coefficient d'absorption molaire ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et C la concentration du composé dans le milieu irradié (mol m^{-3}).

Avant d'absorber un photon, une molécule se trouve à son niveau d'énergie minimum appelé état fondamental. Les électrons sont alors distribués dans les orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie. La transition de l'état fondamental d'une molécule à un état excité se réalise lorsque l'espèce moléculaire absorbe un photon dont l'énergie est supérieure à la différence énergétique entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV). Cependant une transition énergétique peut impliquer d'autres orbitales moléculaires que la HO et la BV. Dans l'exemple de l'éthylène (figure I-6) tous les électrons sont appariés comme pour la plupart des molécules organiques à l'état fondamental. La multiplicité ou configuration de spin est alors égale à 1 dû à un moment magnétique S nul.

$$h\nu = \Delta E = E_{(BV)} - E_{(HO)} \quad \text{E.1.11.}$$

$$\text{multiplicité} = 2S + 1 = 1 \quad \text{E.1.12.}$$

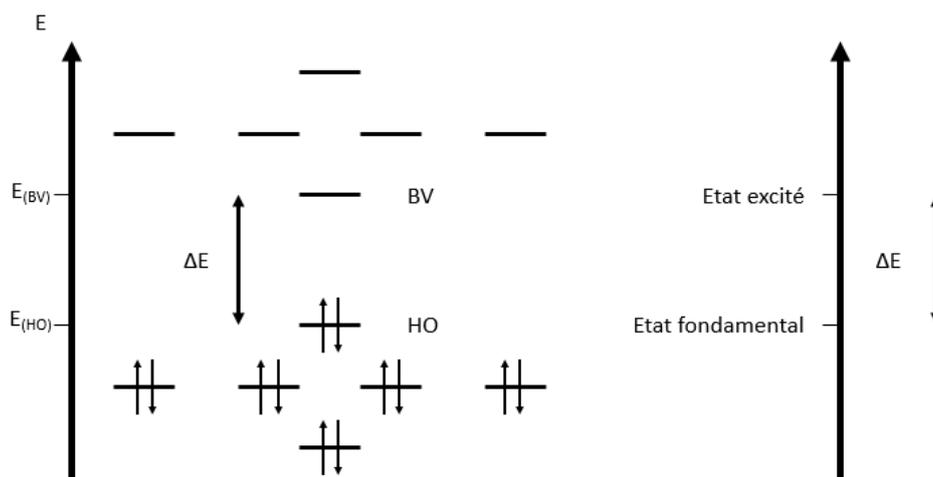


Figure I-6 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de l'éthylène à l'état fondamental et sa configuration électronique (Braun et al., 1986)

La molécule se trouve donc dans un état fondamental singulet appelé S_0 . Lors de l'absorption du photon, un électron est transféré d'une orbitale à une autre ayant une énergie plus élevée. Cette transition suit la règle de Wigner impliquant que le spin total ne change pas durant cette transition. Ainsi l'état excité obtenu est également un singulet appelé S_1 . Lorsque la molécule excitée se désactive vers un état vibrationnel de même multiplicité et de même énergie, sans émettre de photon, c'est la conversion interne. Ce phénomène est très rapide et se produit dans un ordre de grandeur du femtoseconde (Berezin and Achilefu, 2010). La molécule excitée à l'état S_1 peut également subir une autre transition plus intéressante d'un point de vue photochimique (cf 1.3.3). Sous l'effet du couplage spin-orbite qui correspond à l'interaction entre le champ magnétique généré par le mouvement orbital de l'électron et son moment magnétique de spin, l'électron de l'orbitale moléculaire d'énergie supérieure peut voir l'orientation de son spin modifiée et devenir opposée à l'orientation initiale pré-excitation. Cette transition est appelée croisement inter-système (CIS) et est proportionnelle à l'intensité du couplage spin-orbite et inversement proportionnelle au ΔE entre S_1 et le nouvel état obtenu, appelé état triplet T_1 (Figure I-7) (Braun et al., 1986).

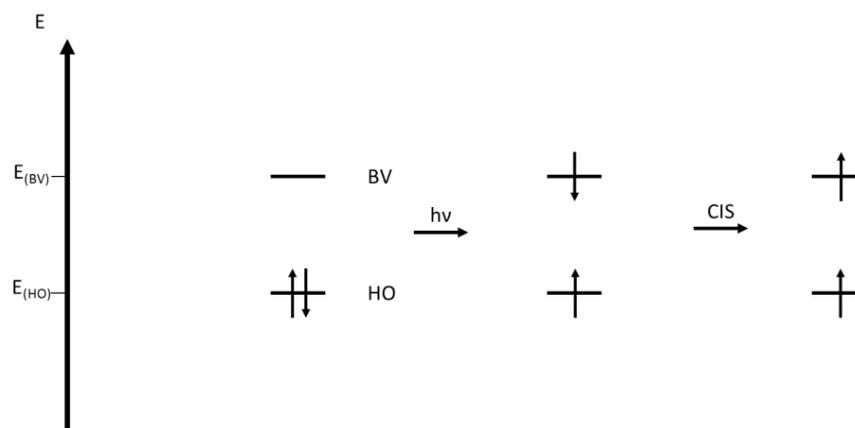


Figure I-7 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de l'éthylène à l'état excité et sa configuration électronique (Braun et al., 1986)

b) Processus photophysiques et photochimiques

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie, elle peut passer de l'état fondamental S_0 à l'état singulet excité S_1 ou S_2 (R.1.2.). Une molécule dans un état excité S_1 peut retourner à l'état fondamental soit par relaxation non-radiative soit par l'émission d'un photon, aussi appelée fluorescence. L'émission d'un photon par fluorescence est généralement observable après l'excitation de la molécule dans une gamme de temps proche de quelques nanosecondes (R.1.3.). Si la molécule excitée atteint l'état triplet par CIS, elle peut une nouvelle fois suivre une relaxation radiative ou non-radiative. Dans le cas de la relaxation radiative, appelée ici phosphorescence, celle-ci est interdite par les règles quantiques et donc prend plus de temps à se réaliser (10^{-6} à 1s) (Berezin and Achilefu, 2010) (R.1.3.). Une ultime relaxation, appelée vibrationnelle (en jaune sur la Figure I-8), se produit lorsqu'une molécule dans un état vibrationnel excité entre en collision avec une autre molécule. La molécule retourne alors à un état vibrationnel nul et l'excès d'énergie vibrationnel est dissipé en chaleur (R.1.4.).

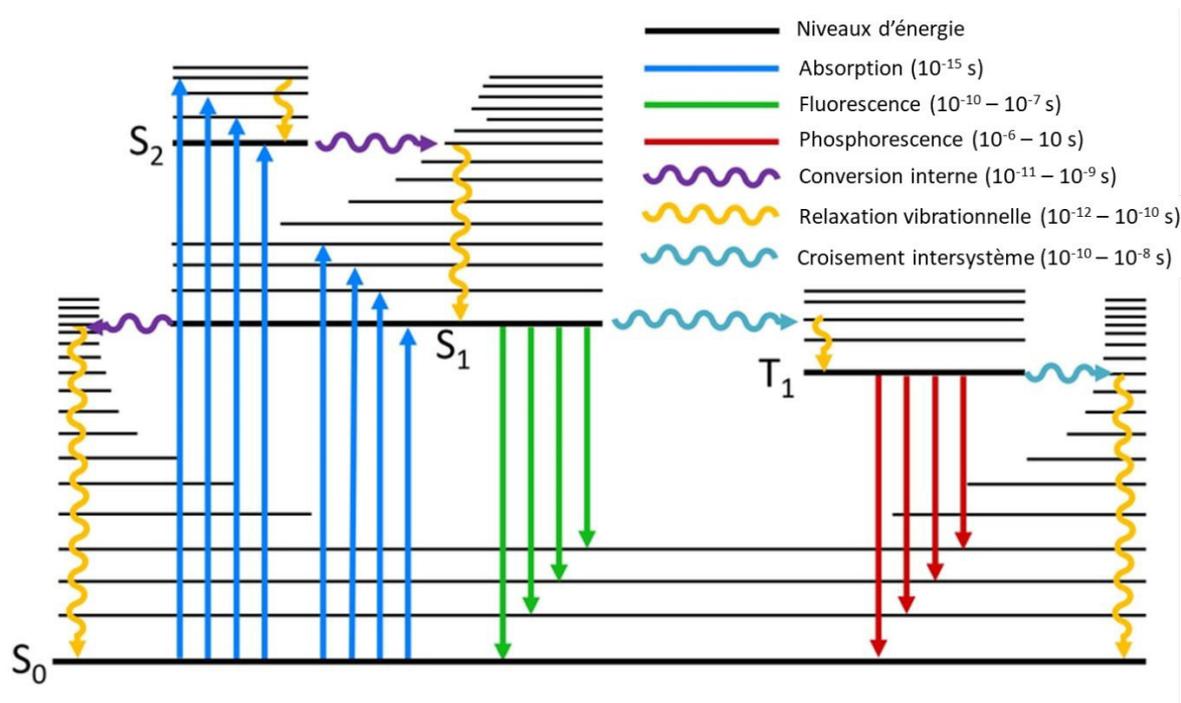


Figure I-8 : Diagramme de Jablonski (<https://trends.directindustry.com/edinburgh-instruments/project-25178-193661.html>).

La molécule dans son état dit excité peut suivre de nombreuses transformations décrites dans le diagramme de Jablonski (Figure I-9), ainsi que des interactions avec le milieu dans lequel elle est présente (Calvert and Pitts, 1966; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). * est utilisé ici pour désigner une molécule à un état électronique excité, • réfère à un radical et # un isomère.



Les processus photochimiques sont nombreux et sont caractérisés par une transformation de la molécule excitée ou d'une molécule annexe. Lorsqu'une molécule est

excitée, elle peut se dissocier (R.1.5.), s'isomériser (R.1.6.), se réarranger (R.1.7) ou réagir avec une autre molécule (R.1.8.). Elle peut également réagir à travers des réactions photosensibilisées avec des molécules environnantes (R.1.9.). Les transitions ne faisant intervenir que la molécule excitée sont favorisées sous basse pression dû à la diminution de la probabilité de collisions entre les molécules. Cette tendance s'inverse à pression atmosphérique ou dans la phase liquide. En chimie atmosphérique, la dissociation de liaisons moléculaires est la plus importante (photolyse de NO₂, O₃).

I.3.3 Réactions photosensibilisées

Une réaction photosensibilisée est définie par le transfert de l'énergie d'excitation d'une molécule ayant absorbé un photon, le sensibilisateur (Sens) à une molécule à l'état stable (Accepteur). Ce processus permet à une molécule d'être excitée même si elle n'absorbe pas dans la gamme de longueurs d'onde de l'irradiation fournie au milieu. Cette réaction est décrite par la séquence suivante (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).



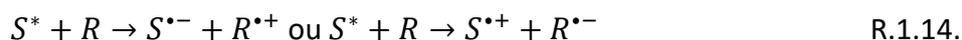
Il est nécessaire à la molécule excitée de passer par l'état singulet puis de subir une conversion intersystème afin d'atteindre l'état triplet car la transition de l'état stable à l'état triplet est « interdite », du fait qu'elle implique une transition de spin dite « interdite ». De ce fait, un retour à l'état stable à partir d'un état triplet est plus difficile ainsi la durée de vie de cet état est plus longue (10⁻⁷s à quelques secondes) que celle de l'état singulet (10⁻¹² à 10⁻⁶s). L'allongement de la durée de vie de cette molécule va favoriser son interaction avec d'autres molécules. Pour que la réaction photosensibilisée soit efficace, le photosensibilisateur doit satisfaire deux conditions : le rendement de la conversion intersystème doit être élevé en cas de transfert d'énergie et l'énergie de son état triplet doit être supérieure à celui de l'accepteur.

Le transfert d'énergie triplet-triplet est le plus courant en photochimie organique en opposition au transfert d'énergie de l'état excité de la molécule jusqu'à l'état fondamental. Ce transfert se produit lorsque le sensibilisateur entre en collision avec l'accepteur

permettant l'échange d'électrons ou d'un atome d'hydrogène, entraînant la formation de radicaux libres (Canonica et al., 1995).

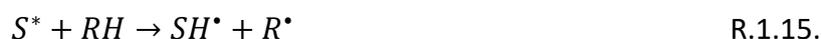
a) Le transfert d'électron

La promotion d'un électron à un niveau d'énergie plus élevé ainsi que la formation d'une vacance dans l'orbitale moléculaire occupée la plus haute va faire de la molécule excitée un meilleur donneur et accepteur d'électron respectivement. Les nouvelles propriétés d'oxydoréduction de la molécule (S) lui permettent alors de réagir avec une autre espèce (R) par un transfert d'électron afin de produire des espèces réactives (R.1.14.) :



b) Le transfert d'atome d'hydrogène

Le mécanisme d'arrachement d'un atome d'hydrogène a longtemps été étudié dans le but de comprendre la réactivité des cétones aromatiques (Lathioor and Leigh, 2006, 2001). Il dépend de multiples facteurs dont la réactivité du photosensibilisateur, du solvant, ainsi que de l'identité du donneur d'hydrogène. Lors du transfert, un pont de liaison entre l'oxygène et l'hydrogène se forme abaissant ainsi le potentiel de réduction du composé carbonyle et le potentiel d'oxydation du donneur d'hydrogène :



c) Rendement quantique

Le rendement d'un processus photochimique, appelé rendement quantique, correspond au rapport du nombre de molécules ayant réagi (Δn) sur le nombre de photons absorbés (N_p).

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_p} \quad \text{E.1.16.}$$

Le rendement quantique est égal à 1 si une transformation se produit pour chaque photon absorbé. Il est possible que la molécule suive plusieurs transformations lors de sa désactivation diminuant ainsi le rendement quantique. Il est également possible d'étudier les constantes de vitesses de chaque transformation liée à la désactivation de l'état électroniquement excité afin de déterminer le rendement quantique de la réaction photochimique.

I.4 La chimie de l'air intérieur

La compréhension de la chimie de l'intérieur est primordiale afin de déterminer les facteurs importants affectant la qualité de l'air intérieur. La chimie homogène observable dans le

domaine de la chimie atmosphérique est similaire à celle de la chimie intérieure. Il existe cependant des disparités liées aux conditions uniques de l'environnement intérieur.

I.4.1 Oxydation des COVs

Lors d'une étude réalisée pour évaluer les effets irritants des composés présents en phase gazeuse dans les bureaux, les niveaux de formaldéhyde ainsi que des marqueurs COV typiques ont été mesurés. Les niveaux retrouvés étaient bien inférieurs au seuil d'irritation sensorielle pour pouvoir engendrer des symptômes chez les occupants (Wolkoff et al., 1997). L'hypothèse de formation de composé irritants à partir de réaction d'oxydation des COV présents en intérieur, notamment l'action de l'ozone sur les mono-terpènes émis par les produits ménagers, a alors été proposée par Sterling et Sterling (Sterling and Sterling, 1983). Cette hypothèse a été par la suite supportée par l'observation que la diminution totale de la concentration des COV était liée à l'augmentation du niveau de formaldéhyde (produit de l'ozonolyse des terpènes) en intérieur.

En air intérieur, les réactions d'oxydation des COV sont dominées par l'ozone, réagissant majoritairement avec le D-limonène, et les radicaux hydroxyle qui peuvent réagir avec une large gamme des COV incluant les terpènes, les alcools, les aldéhydes et les aromatiques (Atkinson and Arey, 2003; Waring and Wells, 2015). L'import d'ozone, de NO₂ et de limonène de l'air extérieur par renouvellement d'air augmente la vitesse d'oxydation de ce dernier. Ces réactions sont également influencées par le taux de photolyse du COV, les puits d'ozone (les surfaces) et les sources de NO (Waring and Wells, 2015). Malgré ses faibles concentrations en air intérieur par rapport à l'ozone, de l'ordre de 10⁵ à 10⁶ molécules cm⁻³ (Alvarez et al., 2013; Bartolomei et al., 2015; Won et al., 2019), soit 0,01-0,1 ppt, le radical hydroxyle est important du fait de sa forte réactivité envers les différentes familles de COV. En effet, les constantes de réactions du limonène avec le radical hydroxyle et l'ozone sont de 9,92 x 10⁻¹¹ et 1,27 x 10⁻¹⁷ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹, résultant en des durée de vie de 2,8 h et 2,3 j respectivement (Atkinson and Arey, 2003). Les radicaux nitrates sont également à l'origine de l'oxydation des composés en phase gazeuse. Dans la chimie atmosphérique, ce radical joue un rôle peu important du fait de sa capacité à être photolysé facilement. Cependant son rôle dans l'air intérieur reste non négligeable notamment durant la nuit.

L'exemple de l'oxydation de l'isoprène par chacun de ces oxydants est illustré en figure I-9 (Nguyen et al., 2014)

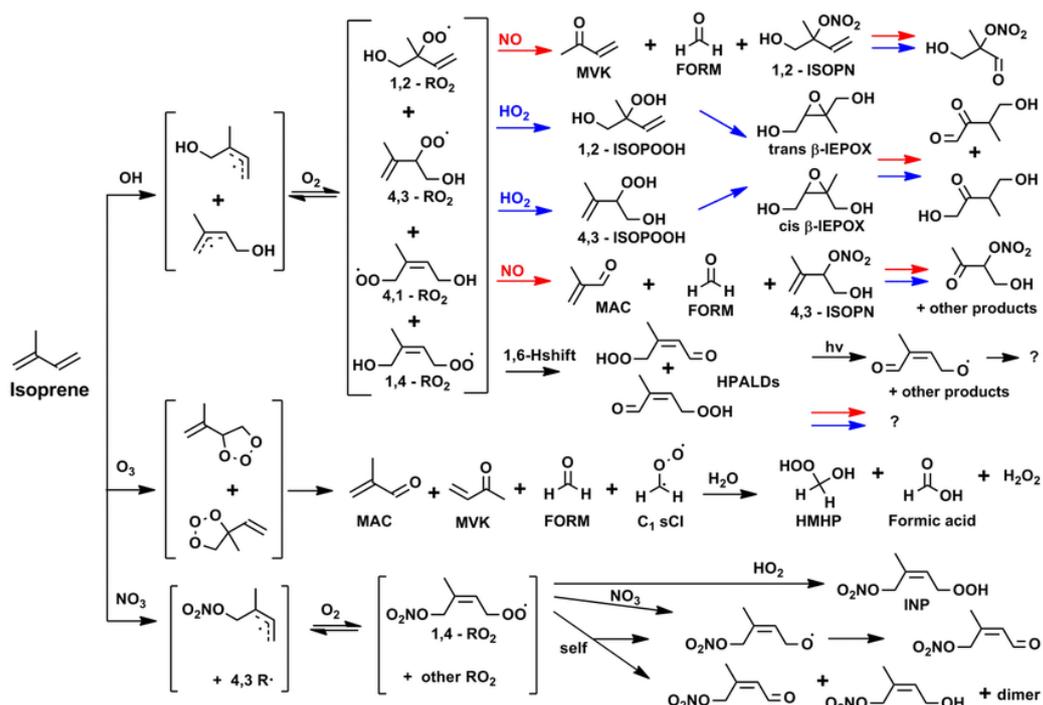


Figure I-9 : Oxydation de l'isoprène par O_3 , OH et le radical nitrate, tiré de (Nguyen et al., 2014)

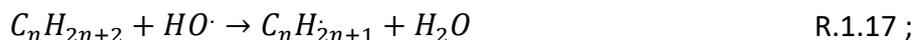
a) Ozonolyse

Lorsque l'ozone réagit avec un COV, une réaction dite d'ozonolyse se produit. Cette réaction nécessite la présence d'une fonction alcène sur le COV. D'après le mécanisme proposé par R. Criegee en 1953, la cycloaddition [3+2] de l'ozone sur la double liaison C=C forme un ozonide primaire instable qui se réarrange en deux molécules d'ozonides secondaires. Il se sépare alors en deux composés organiques (cétones et/ou aldéhydes). L'ozonolyse résulte en parallèle à la formation de radicaux hydroxyle et hydroperoxyde, qui vont à leur tour entraîner l'oxydation de COV (Atkinson and Aschmann, 1993; Wang et al., 2019). Des composés multi-oxygénés peuvent également être formés (dicarbonyles, peroxydes) pouvant amener à la formation d'aérosols organiques secondaires (Glasius et al., 2000) (Figure I-5). Par exemple, lors de la présence d'occupants dans une salle, l'ozone peut réagir avec la peau, les cheveux et les vêtements et ainsi accroître la concentration de composés oxydés en phase gazeuse et également modifier la partition des composés présents dans les aérosols (Fadeyi et al., 2013).

b) Oxydation par le radical hydroxyle

Le radical hydroxyle est principalement formé en intérieur à la suite de la photolyse de HONO (cf I.4.2.) ou de la réaction de O_3 avec des COV (Waring and Wells, 2015). Le radical hydroxyle peut réagir avec les hydrocarbures présents dans l'atmosphère par abstraction

d'hydrogène et ainsi former un alkyle radical R· et de l'eau ou par addition sur une fonction alcène.



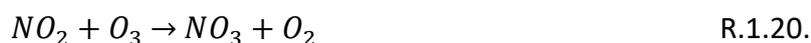
Le radical alkyle réagit rapidement avec l'oxygène pour former un radical peroxy.



Le radical peroxy peut alors réagir avec un grand nombre de composés présents en phase gazeuse tels que NO, HO₂, RO₂ et peut également suivre une isomérisation. Les produits de ces réactions peuvent potentiellement réagir une seconde fois avec le radical hydroxyle et former des composés encore plus oxydés dits « de seconde génération ». Le cycle d'oxydation peut se répéter plusieurs fois amenant à la formation d'une multitude de composé oxygénés de différentes générations (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

c) Réaction du radical nitrate

L'ozone peut réagir avec le dioxyde d'azote pour former des radicaux nitrates NO₃ selon la réaction R.1.20., dont la constante a été évaluée à $k = 3,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DeMore et al., 1997). NO₃ absorbe dans le domaine rouge du visible entraînant sa photolyse durant la journée, limitant sa chimie aux périodes sombres. Cependant en intérieur, dû à une irradiation moins intense, les radicaux nitrates peuvent s'accumuler dans la journée. La concentration de radicaux nitrates dans l'atmosphère urbaine de la Grande-Bretagne a été mesurée en moyenne à 0,06ppt en journée sur l'année pouvant aller jusqu'à 4,7ppt lors du coucher de soleil en période estivale (Khan et al., 2009).



Le radical nitrate est très réactif et peut être un agent oxydant majeur notamment pour les terpénoïdes. Pour une concentration de 1 ppt, il devient l'oxydant majeur en environnement intérieur par rapport à 20 ppb d'ozone et 10⁵ molécules cm⁻³ de radicaux hydroxyles (Nazaroff and Weschler, 2004). Cependant, les concentrations des radicaux nitrates en air intérieur sont faibles dû à de faibles concentrations en O₃ et NO₂ ainsi que la présence de monoterpènes et de monoxyde de carbone. L'équipe de N. Carslaw (Carslaw, 2007) a estimé à 0,03ppt la concentration maximale de radical nitrate en intérieur à partir d'un modèle prenant en compte 15 400 réactions et 4700 espèces moléculaires. Une seconde étude a estimé à 0,15 ppt la concentration de nitrate en intérieur (Sarwar et al., 2002a).

Des mesures ont cependant évalué à 3-4 ppt la concentration de nitrate en air intérieur en présence de niveaux d'ozone supérieurs à la moyenne (≈ 40 ppb). Ces concentrations de NO_3 sont observables lors d'émission de NO_x (gazinière) et peuvent produire jusqu'à 7 ppbv h^{-1} de nitrate à partir de la réaction de l'ozone avec NO_2 (Arata et al., 2018).

Une autre source potentielle de radicaux nitrates serait le pentoxyde d'azote avec lequel il est en équilibre selon l'équation R.1.20 avec $k = 2.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2004).



Cet équilibre favorise la formation de N_2O_5 durant la nuit lorsque la concentration de NO_2 est élevée et à faible température. Des concentrations nocturnes de l'ordre de la centaine de ppt de N_2O_5 ont été mesurées à Tokyo en hiver (Matsumoto et al., 2005). Cette source est potentiellement très importante pour la formation de radicaux nitrate puisqu'elle peut être responsable de plus de la moitié (68%) de la quantité de radicaux nitrates présents en phase gazeuse, pouvant amener à des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de ppt lorsque la concentration en NO est faible (Nøjgaard, 2010).

Le radical nitrate peut réagir avec les COV présents dans l'air intérieur et plus particulièrement le limonène qui serait responsable de 59 % de la perte de radicaux nitrate en intérieur (Waring and Wells, 2015). Il réagit généralement par addition sur une fonction alcène mais peut également récupérer un atome d'hydrogène (H-abstraction) sur le COV lors de sa réaction avec un aldéhyde (Ng et al., 2017)

d) Impact sur l'air intérieur

L'organisation mondiale de la santé a dû revoir en 2005 la valeur d'exposition maximale à l'ozone de 120 à $100 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne sur 8 h suite à la découverte d'une relation entre la mortalité et des faibles concentrations d'ozone indépendantes de celles des aérosols. Lors d'une journée où la concentration d'ozone atteint $100 \mu\text{g m}^{-3}$ sur 8 h il est estimé qu'il y a une augmentation du nombre de morts associées à l'ozone de 1 à 2 % par rapport à une concentration de $70 \mu\text{g m}^{-3}$. Il est cependant important de ne pas négliger le facteur de sensibilité de chaque individu car des études ont indiquées de considérables variations dans la réponse à l'ozone (WHO, 2005). Le ministère canadien « Santé Canada » a lui recommandé une exposition à l'ozone en résidence sur une moyenne de 8 h à $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (Health Canada, 2010). Les principaux symptômes liés à l'exposition d'ozone sont liés aux

fonctions pulmonaires telles que des problèmes de respiration, de l'asthme et des réductions de la capacité pulmonaire (WHO, 2018).

L'oxydation en air intérieur est d'autant plus importante que les produits peuvent former des aérosols (Cummings and Waring, 2019; Waring, 2014), dont l'impact sur la santé et le coût socio-économique a été discuté plus tôt (section I.1.2). Il est possible que la formation d'aérosols organiques secondaires contribue fortement à la concentration totale en particules organiques présentes dans une habitation ($\geq 47\%$ des particules organiques et $\geq 30\%$ de $PM_{2.5}$). Cette contribution est principalement liée à l'oxydation du limonène par l'ozone qui contribue à 60% dans la formation des aérosols organiques secondaires en moyenne (Waring, 2014).

I.4.2 Taux de renouvellement de l'air intérieur

Le taux de renouvellement de l'air intérieur est défini par le temps nécessaire à l'évacuation totale du volume d'air présent dans la pièce. Selon les conditions, il peut varier de 1 h^{-1} à quelques min^{-1} .

L'impact des réactions chimiques en phase gazeuse sur la qualité de l'air intérieur est influencé par le taux de renouvellement de l'air de la pièce. Lorsque celui-ci est trop faible, le temps de résidence des polluants aéroportés est accru augmentant ainsi la chimie en phase gaz de l'environnement intérieur (Weschler, 2004). Cependant, si la cinétique est trop faible par rapport aux échanges d'air intérieur-extérieur, alors les composés chimiques n'auront pas assez de temps pour interagir, notamment avec les différents oxydants en intérieur (Weschler and Shields, 2000).

C'est pourquoi le taux de renouvellement de l'air joue un rôle majeur dans la chimie de l'air intérieur et ainsi sa qualité. Une exposition aux différents polluants de l'air intérieur peut être fortement amenuisée à l'aide d'un système de ventilation performant. Cependant, une partie de cette ventilation est réalisée sans ou avec peu de filtration, pouvant résulter en l'acheminement de plus de polluants en air intérieur, notamment des aérosols (Fisk et al., 2002; Vette et al., 2001).

I.4.3 Photochimie de l'air intérieur

L'irradiation solaire observée dans les environnements intérieurs est plus faible qu'à l'extérieur. Les cloisons et les fenêtres limitent les trajets par lesquels la lumière peut

pénétrer dans une salle. La figure I-10 regroupe les résultats d'études sur la comparaison entre des flux actiniques mesurés à l'intérieur de salle et ceux mesurés à l'extérieur. L'irradiance, définie par l'énergie d'un rayonnement électromagnétique frappant une surface, a été calculée à 9,7 et 22,2 W m⁻² sur la gamme de longueurs d'onde 300-400 nm pour une lumière du soleil passant à travers une fenêtre et la lumière du soleil en extérieur respectivement (Gómez Alvarez et al., 2014).

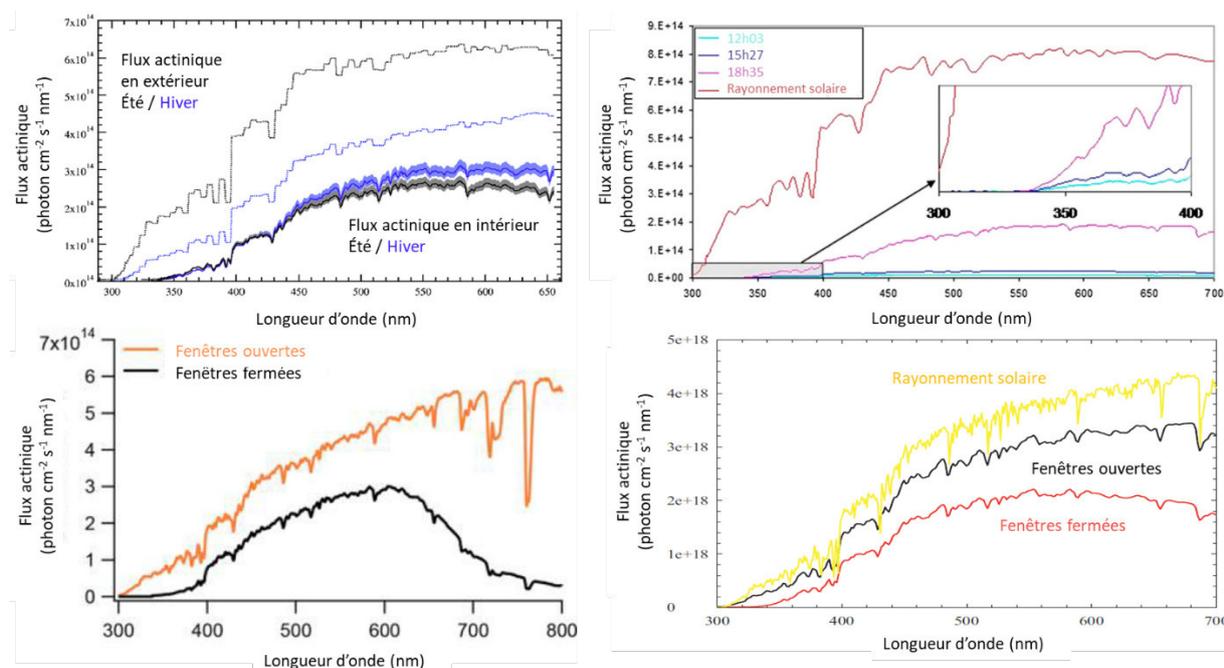


Figure I-10 Différentes études menées sur la comparaison du flux actinique en intérieur et en extérieur (a) (Gandolfo et al., 2016) (b) (Alvarez et al., 2013) (c) (Zhou et al., 2018) (d) (Gligorovski, 2016)

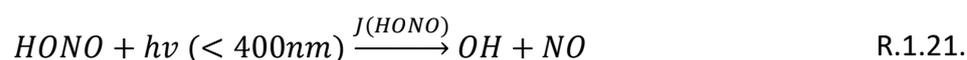
L'affaiblissement de l'intensité du flux actinique au-delà de 330 nm et l'absence d'irradiation en dessous de cette valeur entraîne une diminution de l'impact de la photochimie en intérieur. Les fréquences de photolyse observées en intérieur seraient approximativement 10 fois plus faibles en comparaison avec celles mesurées en extérieur (Carslaw, 2007).

Cependant, l'irradiation artificielle émise à partir des différents systèmes d'éclairages (lampes halogènes, incandescentes, tube fluorescent, LED) pourrait également être la source de photochimie en intérieur. Notamment la présence de tubes fluorescents pourrait engendrer la photolyse de certains COV, HONO et de l'ozone, initiant alors la production de radicaux HO[·] et HOO[·] (Kowal et al., 2017) et également engendrer le relargage de NO_x à partir de certaines surfaces (Schwartz-Narbonne et al., 2019). De plus, l'utilisation des

peintures photocatalytiques dans les maisons s'est développée. Leur rôle principal est de réduire la concentration des polluants en intérieur tels que les NO_x. Pour cela, les peintures sont dopées avec des nanoparticules d'oxyde de titane, permettant la minéralisation des polluants organiques en CO₂ et H₂O ainsi que la conversion des NO_x en nitrate. Il a cependant été révélé que ces peintures émettent également du HONO à hauteur de plusieurs ppb à l'état stable (Gandolfo et al., 2017).

I.4.4 L'acide nitreux

La photochimie reste cependant un acteur majeur notamment dans la formation de radicaux hydroxyle à partir de la photolyse de l'acide nitreux (HONO). HONO est importé de l'air extérieur mais peut également être produit en intérieur. Les combustions, en particulier les gazinières, sont une source épisodique de HONO pouvant engendrer des concentrations élevées allant jusqu'à 36 ppb sur 24h. Les concentrations de HONO mesurées en intérieur varient entre 1 et 10 ppb en général (Leaderer et al., 1999; Lee Kiyong et al., 2002; Vecera and Dasgupta, 1994; Zhou et al., 2018). Ce composé absorbe jusqu'à 400 nm et produit un radical hydroxyle et un monoxyde d'azote lors de sa photolyse. La constante k de cette réaction dépend du flux actinique pénétrant l'environnement intérieur. Des valeurs allant de 7,19 10⁻⁵ à 2,3 10⁻³ s⁻¹ ont été calculées dans différentes études (Gómez Alvarez et al., 2014; Won et al., 2019; Zhou et al., 2018).



Selon la concentration de HONO, la production de radicaux OH a été calculée de 0,83 à 9,7 10⁷ molécules cm⁻³ s⁻¹ (Bartolomei et al., 2015; Zhou et al., 2018). Ce mécanisme peut alors contribuer jusqu'à 50 % de la production de radical hydroxyle en intérieur (Mendez et al., 2017) devançant alors l'ozonolyse des COV (les terpènes plus particulièrement) (Bartolomei et al., 2015).

HONO est lui-même issu de différents processus photochimiques. En effet, la photolyse du nitrate est réalisable sous des longueurs d'onde observables en intérieur (Ramazan et al., 2004; Zhou et al., 2018) et est promu par la présence de composés organiques sur les surfaces (Ye et al., 2019).



De manière similaire la conversion de NO₂ sur les surfaces peut être accrue par photochimie avec $\lambda > 340$ nm. Une étude a démontré que la laque présente sur certaines surfaces en intérieur contient un photosensibilisateur, la benzophenone, pouvant favoriser la formation de HONO à partir de NO₂. Le flux émis à partir de cette surface ($2,8 \cdot 10^{10}$ molécules cm⁻² s⁻¹) est comparable à la réaction hétérogène de NO₂ avec les acides humiques sous irradiation UV. Il serait à l'origine d'une concentration de HONO de 9,25 ppb à l'état stable dans un environnement clos (Gómez Alvarez et al., 2014; Stemmler et al., 2006). Afin de comprendre au mieux les sources d'acide nitreux et ainsi des radicaux hydroxyle en environnement intérieur il est primordial de comprendre les réactions hétérogènes se déroulant au niveau des surfaces et l'impact que peut avoir la présence de matière organique sur celles-ci.

I.5 But de la thèse

Les surfaces en air intérieur représentent donc une interface réactive ayant un fort impact sur la chimie de l'air intérieur. Cependant, le rôle des films formés sur ces surfaces n'est pour l'heure pas entièrement compris, limitant ainsi notre capacité à développer des modèles pour simuler la qualité de l'air intérieur pour un environnement donné. Ce travail de thèse se propose donc d'étudier les réactions photochimiques à cette interface à travers l'utilisation de plusieurs exemples de composés pouvant constituer les films sur les surfaces intérieures.

Le chapitre I a fait un bilan sur les travaux majeurs réalisés en chimie de l'air intérieur ainsi que le contexte scientifique sur lequel se base ce travail. Le chapitre II détaillera la méthodologie ainsi que le matériel utilisé avant de présenter les résultats dans les chapitres suivants.

Les nombreuses sources d'acides gras en environnement intérieur entraînent leur omniprésence dans les habitats. Leur présence dans les films sur les surfaces intérieures a été démontrée, cependant leur photochimie à cette interface reste peu étudiée. Afin de mieux comprendre le rôle de ces composés, une étude utilisant un tube à écoulement a été réalisée. Le chapitre III présentera les résultats relatifs à la réactivité photochimique de différents acides gras (saturés/insaturés) ainsi que leur potentiel en tant que photosensibilisateur dans la photochimie des ions nitrates.

Le chapitre IV sera focalisé sur la photochimie surfacique du furfural, composé organique émis par les surfaces faites de bois notamment. Des films réalisés à partir de furfural seront caractérisés en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) ainsi que la spectroscopie UV. Les émissions de ces surfaces seront analysées en utilisant un spectromètre de masse à transfert de proton. Des ions nitrates seront également ajoutés afin d'étudier les propriétés de photosensibilisateur des films de furfural.

Dans le cadre de l'étude des aérosols formés en intérieur, un projet mené sur l'étude de la fumée de cigarette et plus précisément la fumée de tabac environnementale sera présenté en chapitre V. Dans un premier temps, des tests photochimiques ont été réalisés sur des échantillons de fumée de cigarette adsorbée sur des filtres. Ces tests ont par la suite

été conduits sur une matrice simplifiée à base de nicotine, précurseur connu d'aérosols lorsqu'elle est oxydée.

Une campagne de mesures a été réalisée dans une résidence afin de pouvoir comparer une partie des résultats obtenus avec des échantillons représentant les surfaces en air intérieur. Le chapitre VI discutera des différents résultats obtenus et leurs implications sur les travaux menés dans les chapitres précédents.

I.6 Références

- Abdullahi, K.L., Delgado-Saborit, J.M., Harrison, R.M., 2013. Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review. *Atmospheric Environment* 71, 260–294. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.061>
- Alvarez, E.G., Amedro, D., Afif, C., Gligorovski, S., Schoemaeker, C., Fittschen, C., Doussin, J.-F., Wortham, H., 2013. Unexpectedly high indoor hydroxyl radical concentrations associated with nitrous acid. *PNAS* 110, 13294–13299. <https://doi.org/10.1073/pnas.1308310110>
- Andersen, I., 1972. Relationships between outdoor and indoor air pollution. *Atmospheric Environment* (1967) 6, 275–278. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(72\)90086-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(72)90086-8)
- Arata, C., Zarzana, K.J., Misztal, P.K., Liu, Y., Brown, S.S., Nazaroff, W.W., Goldstein, A.H., 2018. Measurement of NO₃ and N₂O₅ in a Residential Kitchen. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5, 595–599. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00415>
- Arrêté du 24 mars 1982 relatif à l'aération des logements, 1982.
- Asikainen, A., Carrer, P., Kephelopoulos, S., Fernandes, E. de O., Wargocki, P., Hänninen, O., 2016. Reducing burden of disease from residential indoor air exposures in Europe (HEALTHVENT project). *Environ Health* 15. <https://doi.org/10.1186/s12940-016-0101-8>
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment, The 1997 Southern California Ozone Study (SCOS97-NARSTO). Dedicated to the Memory of Dr. Glen Cass (1947-2001)* 37, 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1993. Hydroxyl radical production from the gas-phase reactions of ozone with a series of alkenes under atmospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1357–1363. <https://doi.org/10.1021/es00044a010>
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 1461–1738. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1461-2004>
- Baek, S.-O., Jenkins, R.A., 2004. Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 38, 6583–6599. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.016>
- Baergen, A.M., Donaldson, D.J., 2019. Seasonality of the Water-Soluble Inorganic Ion Composition and Water Uptake Behavior of Urban Grime. *Environ. Sci. Technol.* 53, 5671–5677. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00532>
- Bartolomei, V., Gomez Alvarez, E., Wittmer, J., Tlili, S., Streckowski, R., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Zetzsch, C., Kleffmann, J., Gligorovski, S., 2015. Combustion Processes as a Source of High Levels of Indoor Hydroxyl Radicals through the Photolysis of Nitrous Acid. *Environ. Sci. Technol.* 49, 6599–6607. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01905>

- Berezin, M.Y., Achilefu, S., 2010. Fluorescence Lifetime Measurements and Biological Imaging. *Chem Rev* 110, 2641–2684. <https://doi.org/10.1021/cr900343z>
- Bi, C., Liang, Y., Xu, Y., 2015. Fate and Transport of Phthalates in Indoor Environments and the Influence of Temperature: A Case Study in a Test House. *Environ. Sci. Technol.* 49, 9674–9681. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02787>
- Boulanger, G., Bayeux, T., Mandin, C., Kirchner, S., Vergriette, B., Pernelet-Joly, V., Kopp, P., 2017. Socio-economic costs of indoor air pollution: A tentative estimation for some pollutants of health interest in France. *Environment International* 104, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.03.025>
- Brasseur, G.P., Solomon, S., 2005. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, 3rd ed, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. Springer Netherlands.
- Braun, A.M., Maurette, M.-T., Oliveros, E., 1986. *Technologie photochimique*. Presses polytechniques romandes.
- Butt, C.M., Diamond, M.L., Truong, J., Ikonomou, M.G., ter Schure, A.F.H., 2004. Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Southern Ontario As Measured in Indoor and Outdoor Window Organic Films. *Environ. Sci. Technol.* 38, 724–731. <https://doi.org/10.1021/es034670r>
- Calvert, J.G., Pitts, J.N., 1966. *Photochemistry*, John Wiley & Sons Inc.
- Can, E., Üzmez, Ö., Dogeroglu, T., Gaga, E., 2015. Indoor air quality assessment in painting and printmaking department of a fine arts faculty building. *Atmospheric Pollution Research* 6. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.05.008>
- Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., Hoigne, J., 1995. Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1822–1831. <https://doi.org/10.1021/es00007a020>
- Cano-Ruiz, J.A., Kong, D., Balas, R.B., Nazaroff, W.W., 1993. Removal of reactive gases at indoor surfaces: Combining mass transport and surface kinetics. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 2039–2050. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90276-5](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90276-5)
- Carslaw, N., 2007. A new detailed chemical model for indoor air pollution. *Atmospheric Environment* 41, 1164–1179. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.038>
- Chin, K., Laguerre, A., Ramasubramanian, P., Pleshakov, D., Stephens, B., Gall, E.T., 2019. Emerging investigator series: primary emissions, ozone reactivity, and byproduct emissions from building insulation materials. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 21, 1255–1267. <https://doi.org/10.1039/C9EM00024K>
- Christopher, Y., Semple, S., Hughson, G., Cherrie, J., 2007. Inadvertent ingestion exposure in the workplace. Institute for Occupational Medicine - Health and Safety Executive
- Cincinelli, A., Martellini, T., Amore, A., Dei, L., Marrazza, G., Carretti, E., Belosi, F., Ravegnani, F., Leva, P., 2016. Measurement of volatile organic compounds (VOCs) in libraries and

archives in Florence (Italy). *Science of The Total Environment* 572, 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.201>

Collins, D.B., Hems, R.F., Zhou, S., Wang, C., Grignon, E., Alavy, M., Siegel, J.A., Abbatt, J.P.D., 2018. Evidence for Gas–Surface Equilibrium Control of Indoor Nitrous Acid. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12419–12427. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04512>

Colman Lerner, J.E., Sanchez, E.Y., Sambeth, J.E., Porta, A.A., 2012. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. *Atmospheric Environment* 55, 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.041>

Corsi, R., Torres, V., Sanders, M., Kinney, K., 2002. Carbon dioxide levels and dynamics in elementary schools: results of the TESIAs study. *Indoor Air* 6, 74-79.

Costello, B. de L., Amann, A., Al-Kateb, H., Flynn, C., Filipiak, W., Khalid, T., Osborne, D., Ratcliffe, N.M., 2014. A review of the volatiles from the healthy human body. *Journal of Breath Research* 8, 014001. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/1/014001>

Cummings, B.E., Waring, M.S., 2019. Predicting the importance of oxidative aging on indoor organic aerosol concentrations using the two-dimensional volatility basis set (2D-VBS). *Indoor Air* 29, 616–629. <https://doi.org/10.1111/ina.12552>

de Blas, M., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Gomez, M.C., Iza, J., 2012. Simultaneous indoor and outdoor on-line hourly monitoring of atmospheric volatile organic compounds in an urban building. The role of inside and outside sources. *Sci. Total Environ.* 426, 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.003>

de Gennaro, G., Farella, G., Marzocca, A., Mazzone, A., Tutino, M., 2013. Indoor and Outdoor Monitoring of Volatile Organic Compounds in School Buildings: Indicators Based on Health Risk Assessment to Single out Critical Issues. *Int J Environ Res Public Health* 10, 6273–6291. <https://doi.org/10.3390/ijerph10126273>

DeCarlo, P.F., Avery, A.M., Waring, M.S., 2018. Thirdhand smoke uptake to aerosol particles in the indoor environment. *Science Advances* 4, eaap8368. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aap8368>

Décret n° 2015-1000 du 17 août 2015 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, 2015. , 2015-1000.

Demirel, G., Özden, Ö., Döğeroğlu, T., Gaga, E.O., 2014. Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment. *Science of The Total Environment* 473–474, 537–548. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.034>

DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., 1997. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, 166.

Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Karanasiou, A.A., 2011. Indoor and Outdoor Particle Number and Mass Concentrations in Athens. Sources, Sinks and Variability of Aerosol Parameters [WWW Document]. URL <http://www.aaqr.org> (accessed 9.4.18).

Du, Z., Mo, J., Zhang, Y., 2014. Risk assessment of population inhalation exposure to volatile organic compounds and carbonyls in urban China. *Environment International* 73, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.014>

Duigu, J.R., Ayoko, G.A., Kokot, S., 2009. The relationship between building characteristics and the chemical composition of surface films found on glass windows in Brisbane, Australia. *Building and Environment, Special Issue for 2008 International Conference on Building Energy and Environment (COBEE)* 44, 2228–2235. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.02.019>

Fadeyi, M.O., Weschler, C.J., Tham, K.W., Wu, W.Y., Sultan, Z.M., 2013. Impact of Human Presence on Secondary Organic Aerosols Derived from Ozone-Initiated Chemistry in a Simulated Office Environment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3933–3941. <https://doi.org/10.1021/es3050828>

Finizio, A., Mackay, D., Terry, B., Harner, T., 1997. Octanol–Air Partition Coefficient as a Predictor of Partitioning of Semivolatile Organic Chemicals. *Atmospheric Environment* 31, 2289–2296. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00013-7)

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-257060-5.X5000-X>

Fischer, A., Ljungström, E., Langer, S., 2013. Ozone removal by occupants in a classroom. *Atmospheric Environment* 81, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.054>

Fisk, W.J., Faulkner, D., Palonen, J., Seppanen, O., 2002. Performance and costs of particle air filtration technologies. *Indoor Air* 12, 223–234. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0668.2002.01136.x>

Gandolfo, A., Gligorovski, V., Bartolomei, V., Tlili, S., Gómez Alvarez, E., Wortham, H., Kleffmann, J., Gligorovski, S., 2016. Spectrally resolved actinic flux and photolysis frequencies of key species within an indoor environment. *Building and Environment* 109, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.08.026>

Gandolfo, A., Marque, S., Temime-Roussel, B., Gemayel, R., Wortham, H., Truffier-Boutry, D., Bartolomei, V., Gligorovski, S., 2018. Unexpectedly High Levels of Organic Compounds Released by Indoor Photocatalytic Paints. *Environ. Sci. Technol.* 52, 11328–11337. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03865>

Gandolfo, A., Rouyer, L., Wortham, H., Gligorovski, S., 2017. The influence of wall temperature on NO₂ removal and HONO levels released by indoor photocatalytic paints. *Applied Catalysis B: Environmental* 209, 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.021>

Gingrich, S.E., Diamond, M.L., Stern, G.A., McCarry, B.E., 2001. Atmospherically Derived Organic Surface Films along an Urban-Rural Gradient [WWW Document]. <https://doi.org/10.1021/es010699o>

Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N.R., Hjorth, J., Kotzias, D., Larsen, B.R., 2000. Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic

Monoterpenes by Ozone. Environ. Sci. Technol. 34, 1001–1010. <https://doi.org/10.1021/es990445r>

Gligorovski, S., 2016. Nitrous acid (HONO): An emerging indoor pollutant. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 314, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.008>

Gómez Alvarez, E., Sörgel, M., Gligorovski, S., Bassil, S., Bartolomei, V., Coulomb, B., Zetzsch, C., Wortham, H., 2014. Light-induced nitrous acid (HONO) production from NO₂ heterogeneous reactions on household chemicals. Atmospheric Environment 95, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.034>

Gouw, J.A. de, Middlebrook, A.M., Warneke, C., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Pszenny, A. a. P., Keene, W.C., Marchewka, M., Bertman, S.B., Bates, T.S., 2005. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 110. <https://doi.org/10.1029/2004JD005623>

Grøntoft, T., Raychaudhuri, M.R., 2004. Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces. Atmospheric Environment 38, 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.010>

Guillaume, E., Loferme-Pedespan, N., Duclerget-Baudequin, A., Raguideau, A., Fulton, R., Lieval, L., 2013. Ethanol fireplaces: Safety matters. Safety Science 57, 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2013.03.003>

Guo, H, Lee, S.C., Chan, L.Y., Li, W.M., 2004 a). Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. Environmental Research 94, 57–66. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00035-5)

Guo, H., Murray, F., Lee, S.C., Wilkinson, S., 2004 b). Evaluation of emissions of total volatile organic compounds from carpets in an environmental chamber. Building and Environment 39, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2003.08.015>

Hänninen, O., Asikainen, A., 2013. Efficient reduction of indoor exposures - Health benefits from optimizing ventilation, filtration and indoor source controls, National Institute for Health and Welfare, 37-48.

Health Canada, 2010. Residential Indoor Air Quality Guideline OZONE [WWW Document]. URL <http://health.canada.ca/publications/healthy-living-vie-saine/ozone/alt/ozone-eng.pdf> (accessed 9.5.18).

Hellweg, S., Demou, E., Bruzzi, R., Meijer, A., Rosenbaum, R.K., Huijbregts, M.A.J., McKone, T.E., 2009. Integrating Human Indoor Air Pollutant Exposure within Life Cycle Impact Assessment. Environ. Sci. Technol. 43, 1670–1679. <https://doi.org/10.1021/es8018176>

Huang, Y., Hang Ho, S.S., Fai Ho, K., Cheng Lee, S., 2011. Characteristics and health impacts of VOCs and carbonyls associated with residential cooking activities in Hong Kong. Journal of Hazardous Materials 186, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.003>

Huang, Y., Ho, S.S.H., Lu, Y., Niu, R., Xu, L., Cao, J., Lee, S., 2016. Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect. *Molecules* 21, 56. <https://doi.org/10.3390/molecules21010056>

Ielpo, P., Mangia, C., Marra, G.P., Comite, V., Rizza, U., Uricchio, V.F., Fermo, P., 2019. Outdoor spatial distribution and indoor levels of NO₂ and SO₂ in a high environmental risk site of the South Italy. *Science of The Total Environment* 648, 787–797. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.159>

Jarvis, D.J., Adamkiewicz, G., Heroux, M.-E., Rapp, R., Kelly, F.J., 2010. WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants. World Health Organization.

Jensen, L.K., Larsen, A., Mølhave, L., Hansen, M.K., Knudsen, B., 2001. Health Evaluation of Volatile Organic Compound (VOC) Emissions from Wood and Wood-Based Materials. *Archives of Environmental Health: An International Journal* 56, 419–432. <https://doi.org/10.1080/00039890109604477>

Johnson, A.M., Waring, M.S., DeCarlo, P.F., 2017. Real-time transformation of outdoor aerosol components upon transport indoors measured with aerosol mass spectrometry. *Indoor Air* 27, 230–240. <https://doi.org/10.1111/ina.12299>

Joshi S. M., « The sick building syndrome », *Indian J Occup Environ Med*, vol. 12, no 2, p. 61-64, août 2008, doi: 10.4103/0019-5278.43262.

Kalalian, C., Abis, L., Depoorter, A., Lunardelli, B., Perrier, S., George, C., 2020. Influence of indoor chemistry on the emission of mVOCs from *Aspergillus niger* molds. *Science of The Total Environment* 140148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140148>

Kataoka, H., Ohashi, Y., Mamiya, T., Nami, K., Saito, K., Takigawa, K.O. and T., 2012. Indoor Air Monitoring of Volatile Organic Compounds and Evaluation of Their Emission from Various Building Materials and Common Products by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. <https://doi.org/10.5772/31659>

Khan, A., Rhew, R., Ashfold, M., Nickless, G., Martin, D., Henshaw, S., Watson, L., Hamer, P., Shallcross, D., 2009. Estimation of night time NO₃ and OH radical levels in the UK urban atmosphere, using the steady state approximation method, in: *AGU Fall Meeting Abstracts*.

Khedidji, S., Ladjji, R., Yassaa, N., 2013. A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a big student residence in Algiers, Algeria. *Environ Sci Pollut Res* 20, 4906–4919. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1430-y>

Kim, J.L., Elfman, L., Mi, Y., Wieslander, G., Smedje, G., Norbäck, D., 2007. Indoor molds, bacteria, microbial volatile organic compounds and plasticizers in schools--associations with asthma and respiratory symptoms in pupils. *Indoor Air* 17, 153–163. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2006.00466.x>

Korpi, A., Järnberg, J., Pasanen, A.-L., 2009. Microbial volatile organic compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 39, 139–193. <https://doi.org/10.1080/10408440802291497>

Kowal, S.F., Allen, S.R., Kahan, T.F., 2017. Wavelength-Resolved Photon Fluxes of Indoor Light Sources: Implications for HO_x Production. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10423–10430. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02015>

Kristensen, K., Lunderberg, D.M., Liu, Y., Misztal, P.K., Tian, Y., Arata, C., Nazaroff, W.W., Goldstein, A.H., 2019. Sources and dynamics of semivolatile organic compounds in a single-family residence in northern California. *Indoor Air* 29, 645–655. <https://doi.org/10.1111/ina.12561>

Kruza, M., Lewis, A.C., Morrison, G.C., Carslaw, N., 2017. Impact of surface ozone interactions on indoor air chemistry: A modeling study. *Indoor Air* 27, 1001–1011. <https://doi.org/10.1111/ina.12381>

Lahey, P.S.J., Morrison, G.C., Won, Y., Parry, K.M., von Domaros, M., Tobias, D.J., Rim, D., Shiraiwa, M., 2019. The impact of clothing on ozone and squalene ozonolysis products in indoor environments. *Communications Chemistry* 2, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0159-7>

Lam, B., Diamond, M.L., Simpson, A.J., Makar, P.A., Truong, J., Hernandez-Martinez, N.A., 2005. Chemical composition of surface films on glass windows and implications for atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment* 39, 6578–6586. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.057>

Lathioor, E.C., Leigh, W.J., 2006. Bimolecular Hydrogen Abstraction from Phenols by Aromatic Ketone Triplets[†]. *Photochemistry and Photobiology* 82, 291. <https://doi.org/10.1562/2005-06-20-RA-581>

Lathioor, E.C., Leigh, W.J., 2001. Geometric and solvent effects on intramolecular phenolic hydrogen abstraction by carbonyl n,* and ,* triplets. *ResearchGate*. <https://doi.org/10.1139/cjc-79-12-1851>

Leaderer, B.P., Naeher, L., Jankun, T., Balenger, K., Holford, T.R., Toth, C., Sullivan, J., Wolfson, J.M., Koutrakis, P., 1999. Indoor, outdoor, and regional summer and winter concentrations of PM₁₀, PM_{2.5}, SO₄²⁻, H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, NH₃, and nitrous acid in homes with and without kerosene space heaters. *Environ Health Perspect* 107, 223–231.

Lee Kiyong, Xue Jianping, Geyh Alison S, Ozkaynak Halûk, Leaderer Brian P, Weschler Charles J, Spengler John D, 2002. Nitrous acid, nitrogen dioxide, and ozone concentrations in residential environments. *Environmental Health Perspectives* 110, 145–150. <https://doi.org/10.1289/ehp.02110145>

Li, J., Lin, T., Pan, S.-H., Xu, Y., Liu, X., Zhang, G., Li, X.-D., 2010. Carbonaceous matter and PBDEs on indoor/outdoor glass window surfaces in Guangzhou and Hong Kong, South China. *Atmospheric Environment* 44, 3254–3260. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.057>

Lindinger, W., Jordan, A., 1998. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR–MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chem. Soc. Rev.* 27, 347–375. <https://doi.org/10.1039/A827347Z>

- Liu, L.-J.S., Koutrakis, P., Leech, J., Broder, I., 1995. Assessment of Ozone Exposures in the Greater Metropolitan Toronto Area. *Journal of the Air & Waste Management Association* 45, 223–234. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467362>
- Liu, Q.-T., Chen, R., McCarry, B.E., Diamond, M.L., Bahavar, B., 2003. Characterization of Polar Organic Compounds in the Organic Film on Indoor and Outdoor Glass Windows. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2340–2349. <https://doi.org/10.1021/es020848i>
- Liu, S., Thompson, S.L., Stark, H., Ziemann, P.J., Jimenez, J.L., 2017. Gas-Phase Carboxylic Acids in a University Classroom: Abundance, Variability, and Sources. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5454–5463. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01358>
- Liu, T., Liu, Q., Li, Z., Huo, L., 2017. Emission of volatile organic compounds and production of secondary organic aerosol from stir-frying spices. *Science of The Total Environment* 599–600, 1614–1621. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.147>
- Liu, Y., Misztal, P.K., Xiong, J., Tian, Y., Arata, C., Weber, R.J., Nazaroff, W.W., Goldstein, A.H., 2019. Characterizing sources and emissions of volatile organic compounds in a northern California residence using space- and time-resolved measurements. *Indoor Air* 29, 630–644. <https://doi.org/10.1111/ina.12562>
- Lovett, G.M., 1994. Atmospheric Deposition of Nutrients and Pollutants in North America: An Ecological Perspective. *Ecological Applications* 4, 629–650. <https://doi.org/10.2307/1941997>
- Madronich, S., Flocke, S., 1999. The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry, in: Boule, P. (Ed.), *Environmental Photochemistry, The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–26. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69044-3_1
- Manuja, A., 2018. Total Surface Area in Indoor Environments, 6-10.
- Martellini, T., Berlangieri, C., Dei, L., Carretti, E., Santini, S., Barone, A., Cincinelli, A., 2020. Indoor levels of volatile organic compounds at Florentine museum environments in Italy. *Indoor Air* n/a. <https://doi.org/10.1111/ina.12659>
- Massolo, L., Rehwagen, M., Porta, A., Ronco, A., Herbarth, O., Mueller, A., 2010. Indoor–outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas. *Environmental Toxicology* 25, 339–349. <https://doi.org/10.1002/tox.20504>
- Matsumoto, J., Imai, H., Kosugi, N., Kajii, Y., 2005. In situ measurement of N₂O₅ in the urban atmosphere by thermal decomposition/laser-induced fluorescence technique. *Atmospheric Environment* 39, 6802–6811. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.055>
- Mendez, M., Amedro, D., Blond, N., Hauglustaine, D.A., Blondeau, P., Afif, C., Fittschen, C., Schoemaeker, C., 2017. Identification of the major HO_x radical pathways in an indoor air environment. *Indoor Air* 27, 434–442. <https://doi.org/10.1111/ina.12316>
- Missia, D.A., 2010. Indoor exposure from building materials: A field study. *Atmospheric Environment* 44, 4388–4395. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.049>

- Monn, C., 2001. Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment* 35, 1–32. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00330-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00330-7)
- Monod, A., Sive, B.C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R., Sherwood Rowland, F., 2001. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment* 35, 135–149. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00274-0)
- Moortgat, G.K., Barnes, A.J., Bras, G.L., Sodeau, J.R. (Eds.), 1994. *Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere*, Nato ASI Subseries I: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79063-8>
- Morin, J., Gandolfo, A., Temime-Roussel, B., Strekowski, R., Brochard, G., Bergé, V., Gligorovski, S., Wortham, H., 2019. Application of a mineral binder to reduce VOC emissions from indoor photocatalytic paints. *Building and Environment* 156, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.04.031>
- Moularat, S., Robine, E., Ramalho, O., Oturan, M.A., 2008. Detection of fungal development in closed spaces through the determination of specific chemical targets. *Chemosphere* 72, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.057>
- Nazaroff, W.W., 2016. Indoor bioaerosol dynamics. *Indoor Air* 26, 61–78. <https://doi.org/10.1111/ina.12174>
- Nazaroff, W.W., Gadgil, A.J., Weschler, C.J., 1993. Critique of the Use of Deposition Velocity in Modeling Indoor Air Quality. *Modeling of Indoor Air Quality and Exposure*. <https://doi.org/10.1520/STP13101S>
- Nazaroff, W.W., Weschler, C.J., 2004. Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmospheric Environment* 38, 2841–2865. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.040>
- Ng, N.L., Brown, S.S., Archibald, A.T., Atlas, E., Cohen, R.C., Crowley, J.N., Day, D.A., Donahue, N.M., Fry, J.L., Fuchs, H., Griffin, R.J., Guzman, M.I., Herrmann, H., Hodzic, A., Iinuma, Y., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Lee, B.H., Luecken, D.J., Mao, J., McLaren, R., Mutzel, A., Osthoff, H.D., Ouyang, B., Picquet-Varrault, B., Platt, U., Pye, H.O.T., Rudich, Y., Schwantes, R.H., Shiraiwa, M., Stutz, J., Thornton, J.A., Tilgner, A., Williams, B.J., Zaveri, R.A., 2017. Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: oxidation, mechanisms, and organic aerosol. *Atmos Chem Phys* 17, 2103–2162. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2103-2017>
- Nguyen, T.B., Crouse, J.D., Schwantes, R.H., Teng, A., 2014. Overview of the Focused Isoprene eXperiment at the California Institute of Technology (FIXCIT): mechanistic chamber studies on the oxidation of biogenic compounds [WWW Document]. ResearchGate. <https://doi.org/10.5194/acp-14-13531-2014>
- Nicolaides, N., 1974. Skin lipids: their biochemical uniqueness. *Science* 186, 19–26. <https://doi.org/10.1126/science.186.4158.19>

Nøjgaard, J.K., 2010. Indoor measurements of the sum of the nitrate radical, NO₃, and nitrogen pentoxide, N₂O₅ in Denmark. *Chemosphere* 79, 898–904. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.025>

Or, V.W., Alves, M.R., Wade, M., Schwab, S., Corsi, R.L., Grassian, V.H., 2018. Crystal Clear? Microspectroscopic Imaging and Physicochemical Characterization of Indoor Depositions on Window Glass. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5, 514–519. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00355>

Pagonis, D., Price, D., Algrim, L.B., Day, D.A., Handschy, A., Stark, H., Miller, S.L., de Gouw, J.A., Jimenez, J.L., Ziemann, P.J., 2019. Time-Resolved Measurements of Indoor Chemical Emissions, Deposition, and Reactions in a University Art Museum. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00276>

Pike, R., Young, P., 2009. How plants can influence tropospheric chemistry: The role of isoprene emissions from the biosphere. *Weather* 64, 332–336. <https://doi.org/10.1002/wea.416>

Pitts, J.N., Wallington, T.J., Biermann, H.W., Winer, A.M., 1985. Identification and measurement of nitrous acid in an indoor environment. *Atmospheric Environment (1967)* 19, 763–767. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90064-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90064-2)

Plaisance, H., Blondel, A., Desauziers, V., Mocho, P., 2014. Characteristics of formaldehyde emissions from indoor materials assessed by a method using passive flux sampler measurements. *Building and Environment* 73, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.12.011>

Quinet, E., Baumstark, L., Bonnet, J., Croq, A., Ducos, G., Meunier, D., Rigard-Cerison, A., Roquigny, Q., 2013. CGSP_Evaluation_socioeconomique_17092013.pdf [WWW Document]. URL https://www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/archives/CGSP_Evaluation_socioeconomique_17092013.pdf (accessed 8.26.20).

Ragothaman, A., Anderson, W., 2017. Air Quality Impacts of Petroleum Refining and Petrochemical Industries. *Environments* 4, 66. <https://doi.org/10.3390/environments4030066>

Ramazan, K.A., Syomin, D., Finlayson-Pitts, B.J., 2004. The photochemical production of HONO during the heterogeneous hydrolysis of NO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3836–3843. <https://doi.org/10.1039/B402195A>

Romieu, I., Lugo, M.C., Colome, S., Garcia, A.M., Avila, M.H., Geyh, A., Velasco, S.R., Rendon, E.P., 1998. Evaluation of Indoor Ozone Concentration and Predictors of Indoor-Outdoor Ratio in Mexico City. *Journal of the Air & Waste Management Association* 48, 327–335. <https://doi.org/10.1080/10473289.1998.10463684>

Rothberg, M., Heloma, A., Svinhifvud, J., Kähkönen, E., Reijula, K., 1998. Measurement and analysis of nicotine and other VOCs in indoor air as an indicator of passive smoking. *The Annals of Occupational Hygiene* 42, 129–134. [https://doi.org/10.1016/S0003-4878\(97\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0003-4878(97)00049-5)

- Rowe, D.R., Al-Dhowalia, K.H., Mansour, M.E., 1991. Indoor-outdoor Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide Concentrations at Three Sites in Riyadh, Saudi Arabia. *Journal of the Air & Waste Management Association* 41, 973–976. <https://doi.org/10.1080/10473289.1991.10466895>
- Sabersky, R.H., Sinema, D.A., Shair, F.H., 1973. Concentrations, decay rates, and removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air. *Environmental Science & Technology* 7, 347–353. <https://doi.org/10.1021/es60076a001>
- Sakai, N., Yamamoto, S., Matsui, Y., Khan, M.F., Latif, M.T., Ali Mohd, M., Yoneda, M., 2017. Characterization and source profiling of volatile organic compounds in indoor air of private residences in Selangor State, Malaysia. *Science of The Total Environment* 586, 1279–1286. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.139>
- Salthammer, T., 2019. Formaldehyde sources, formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings. *Building and Environment* 150, 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.12.042>
- Sarwar, G., Corsi, R., Allen, D., Weschler*, C.J., 2002a. Production and levels of selected indoor radicals: a modeling assessment. URL <https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB7763.pdf> (accessed 9.19.18).
- Sarwar, G., Corsi, R., Kimura, Y., Allen, D., Weschler, C.J., 2002b. Hydroxyl radicals in indoor environments. *Atmospheric Environment* 36, 3973–3988. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00278-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00278-9)
- Schwartz-Narbonne, H., Donaldson, D.J., 2019. Water uptake by indoor surface films. *Scientific Reports* 9, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47590-x>
- Schwartz-Narbonne, H., Jones, S.H., Donaldson, D.J., 2019. Indoor Lighting Releases Gas Phase Nitrogen Oxides from Indoor Painted Surfaces. *Environ. Sci. Technol. Lett.* <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00685>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Shinohara, N., Kai, Y., Mizukoshi, A., Fujii, M., Kumagai, K., Okuizumi, Y., Jona, M., Yanagisawa, Y., 2009. On-site passive flux sampler measurement of emission rates of carbonyls and VOCs from multiple indoor sources. *Building and Environment* 44, 859–863. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2008.06.007>
- Singer, B.C., Hodgson, A.T., Hotchi, T., Ming, K.Y., Sextro, R.G., Wood, E.E., Brown, N.J., 2007. Sorption of organic gases in residential rooms. *Atmospheric Environment, Indoor Air 2005 - 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Part I)* 41, 3251–3265. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.056>
- Sleiman, M., Gundel, L.A., Pankow, J.F., Jacob, P., Singer, B.C., Destailats, H., 2010. Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential thirdhand smoke hazards. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 6576–6581. <https://doi.org/10.1073/pnas.0912820107>

Stemmler, K., Ammann, M., Donders, C., Kleffmann, J., George, C., 2006. Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature* 440, 195–198. <https://doi.org/10.1038/nature04603>

Sterling, E.M., Sterling, T., 1983. The impact of different ventilation levels and fluorescent lighting types on building illness: An experimental study https://www.researchgate.net/publication/16529770_The_impact_of_different_ventilation_levels_and_fluorescent_lighting_types_on_building_illness_An_experimental_study (accessed 8.24.20).

Sundell, J., Anderson, B., Anderson, K., Lindvall, T., 1993. Volatile Organic Compounds in Ventilating Air in Buildings at Different Sampling Points in the Buildings and their Relationship with the Prevalence of Occupant Symptoms. *Indoor Air* 3, 82–93. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1993.t01-2-00003.x>

Suzuki, N., Nakaoka, H., Hanazato, M., Nakayama, Y., Takaya, K., Mori, C., 2019. Emission rates of substances from low-volatile-organic-compound paints. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 4543–4550. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2093-0>

Tang, X., Misztal, P.K., Nazaroff, W.W., Goldstein, A.H., 2016. Volatile Organic Compound Emissions from Humans Indoors. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12686–12694. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04415>

Tichenor, B.A., Guo, Z., Dunn, J.E., Sparks, L.E., Mason, M.A., 1991. The Interaction of Vapour Phase Organic Compounds with Indoor Sinks. *Indoor Air* 1, 23–35. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1991.03-11.x>

Vecera, Z., Dasgupta, P.K., 1994. Indoor Nitrous Acid Levels. Production of Nitrous Acid from Open-Flame Sources. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 56, 311–316. <https://doi.org/10.1080/03067319408034109>

Vette, A.F., Rea, A.W., Lawless, P.A., Rodes, C.E., Evans, G., Highsmith, V.R., Sheldon, L., 2001. Characterization of Indoor-Outdoor Aerosol Concentration Relationships during the Fresno PM Exposure Studies. *Aerosol Science and Technology* 34, 118–126. <https://doi.org/10.1080/02786820117903>

Villanueva, F., Tapia, A., Lara, S., Amo-Salas, M., 2018. Indoor and outdoor air concentrations of volatile organic compounds and NO₂ in schools of urban, industrial and rural areas in Central-Southern Spain. *Science of The Total Environment* 622–623, 222–235. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.274>

Wang, Lingyu, Liu, Y., Wang, Liming, 2019. Ozonolysis of 3-carene in the atmosphere. Formation mechanism of hydroxyl radical and secondary ozonides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 8081–8091. <https://doi.org/10.1039/C8CP07195K>

Waring, M.S., 2014. Secondary organic aerosol in residences: predicting its fraction of fine particle mass and determinants of formation strength. *Indoor Air* 24, 376–389. <https://doi.org/10.1111/ina.12092>

Waring, M.S., Siegel, J.A., 2013. Indoor Secondary Organic Aerosol Formation Initiated from Reactions between Ozone and Surface-Sorbed d-Limonene. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6341–6348. <https://doi.org/10.1021/es400846d>

Waring, M.S., Wells, J.R., 2015. Volatile organic compound conversion by ozone, hydroxyl radicals, and nitrate radicals in residential indoor air: Magnitudes and impacts of oxidant sources. *Atmospheric Environment* 106, 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.062>

Warneke, C., de Gouw, J., Goldan, P., Kuster, W., Williams, E., Lerner, B., Jakoubek, R., Brown, S., Stark, H., Aldener, M., Ravishankara, A.R., Roberts, J., Marchewka, M., Bertman, S., Sueper, D., McKeen, S., Meagher, J., Fehsenfeld, F., 2004. Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality Study 2002. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109, D10309. <https://doi.org/10.1029/2003JD004424>

Wells, J.R., Morrison, G.C., Coleman, B.K., Spicer, C., Dean, S.W., 2008. Kinetics and Reaction Products of Ozone and Surface-Bound Squalene. *Journal of ASTM International* 5, 101629. <https://doi.org/10.1520/JAI101629>

Wenger, Y., Li, D., Jolliet, O., 2012. Indoor intake fraction considering surface sorption of air organic compounds for life cycle assessment. *Int J Life Cycle Assess* 17, 919–931. <https://doi.org/10.1007/s11367-012-0420-0>

Weschler, C.J., 2004. Chemical reactions among indoor pollutants: what we've learned in the new millennium. *Indoor Air* 14 Suppl 7, 184–194. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00287.x>

Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., 2017. Growth of organic films on indoor surfaces. *Indoor Air* 27, 1101–1112. <https://doi.org/10.1111/ina.12396>

Weschler, C.J., Shields, H.C., 2000. The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants: Modeling and Experimental Observations. *Indoor Air* 10, 92–100. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0668.2000.010002092.x>

WHO, 2018. Ambient (outdoor) air quality and health [WWW Document]. World Health Organization. URL [http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed 9.27.18).

WHO, 2006. Development of WHO guidelines for indoor air quality [WWW Document]. URL <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/development-of-who-guidelines-for-indoor-air-quality> (accessed 8.31.20).

WHO, 2005. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide [WWW Document]. URL http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf;jsessionid=915260E8951BCB10F1C12BD34AD9814A?sequence=1 (accessed 9.5.18).

Wolkoff, P., Clausen, P.A., Jensen, B., Nielsen, G.D., Wilkins, C.K., 1997. Are We Measuring the Relevant Indoor Pollutants? *Indoor Air* 7, 92–106. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1997.t01-2-00003.x>

Won, Y., Waring, M., Rim, D., 2019. Understanding the Spatial Heterogeneity of Indoor OH and HO₂ due to Photolysis of HONO Using Computational Fluid Dynamics Simulation. *Environ. Sci. Technol.* 53, 14470–14478. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06315>

Yang, X., Chen, Q., 2001. A Coupled Airflow and Source/Sink Model for Simulating Indoor VOC Exposures. *Indoor Air* 11, 257–269. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0668.2001.110407.x>

Ye, C., Zhang, N., Gao, H., Zhou, X., 2019. Matrix effect on surface-catalyzed photolysis of nitric acid. *Scientific Reports* 9, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37973-x>

Zauli Sajani, S., 2015. Spatial and indoor/outdoor gradients in urban concentrations of ultrafine particles and PM_{2.5} mass and chemical components. *Atmospheric Environment* 103, 307–320. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.064>

Zhang, J., Liou, P.J., 1994. Ozone in Residential Air: Concentrations, I/O Ratios, Indoor Chemistry, and Exposures. *Indoor Air* 4, 95–105. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1994.t01-2-00004.x>

Zhong, L., Su, F.-C., Batterman, S., 2017. Volatile Organic Compounds (VOCs) in Conventional and High Performance School Buildings in the U.S. *Int J Environ Res Public Health* 14. <https://doi.org/10.3390/ijerph14010100>

Zhou, S., Young, C.J., VandenBoer, T.C., Kowal, S.F., Kahan, T.F., 2018. Time-Resolved Measurements of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide, and Nitrous Acid in an Occupied New York Home. *Environ. Sci. Technol.* 52, 8355–8364. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01792>

Chapitre II

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre détaille les différents instruments, dispositifs expérimentaux et méthodes utilisées. La première partie sera dédiée au tube à écoulement, son principe ainsi qu'à la méthode utilisée ayant permis de réaliser des études cinétiques de capture sur des films organiques sous irradiation UV, ainsi que d'autres réactions photochimiques. La seconde partie expliquera l'utilisation d'un réacteur « screening » pour des études qualitatives sous différentes irradiations UV. Les instruments analytiques ayant permis l'analyse des COV ainsi que le suivi des concentrations des NO_x et HONO seront détaillés dans la troisième partie. Tandis que les instruments utilisés pour l'analyse en phase liquide seront présentés dans la quatrième partie. Les différentes méthodes d'analyse utilisées dans cette thèse ont permis de comprendre au mieux les différents processus physico-chimiques observés durant les différentes études.

II.1 Tube à écoulement

Dans ce travail, le tube à écoulement a été utilisé afin de réaliser des films sur une surface donnée et d'en exposer une partie afin de déterminer le taux de capture de composés en phase gazeuse sur ces films. Ce procédé a déjà été utilisé (Bertram et al., 2001; Ndour et al., 2008; Ponczek and George, 2018) dans le cadre d'études similaires.

II.1.1 Dispositif expérimental

Le tube à écoulement est un réacteur disposé à l'horizontale. Il est entièrement fait de verre borosilicaté, d'une longueur de 24cm et d'un diamètre interne de 1,44cm. Il présente une double enveloppe dans laquelle circule un fluide annexe permettant de réguler la température à laquelle les réactions de surface sont réalisées. Les tubes en Pyrex (ou inserts) sur lesquels les surfaces sont testées font 20 cm de long et 1.1 cm de diamètre interne. Leur composition minérale est détaillée en figure II-1.

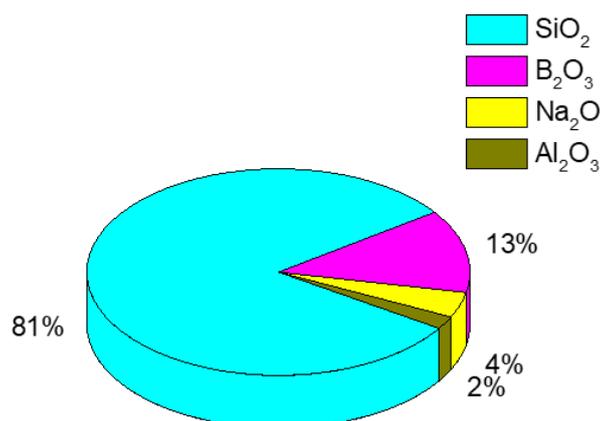


Figure II-1 : Composition chimique des inserts utilisés

Un flux d'air 80/20 (Linde) ou d'azote pur de 300 mL min⁻¹ maximum balaye constamment le tube à écoulement lors des expériences. D'après les équations de Navier-Stokes (E.2.1.), le nombre de Reynolds maximum atteint est inférieur à 2000 (6), indiquant que le régime est laminaire au sein du tube.

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad \text{E.2.1}$$

Avec : ρ la masse volumique du fluide (1184 g m⁻³),

v la vitesse caractéristique du fluide (8,5 10⁻⁶ m s⁻¹),

d la diamètre interne de la canalisation en (0,011 m),

μ la viscosité dynamique du fluide en (1,849 10⁻⁵ Pa s, pour T = 298,2 K).

Le tube à écoulement est installé dans une boîte entourée de 7 lampes Specialist UVA Tube T8 20 watt (450 mm) 9279460009 dont le spectre d'émission est présenté en figure A-1 en annexe. Ces lampes permettent de simuler l'ensemble de la gamme d'UVA avec une longueur d'onde centrée à 350 nm. Des lampes émettant dans le visible ont également été utilisées afin d'étudier si la photochimie pouvait être observée en intérieur soumis à des irradiations pauvres en UVA (315-400 nm). 7 lampes Philips TL-D 15W/54-765 ont été placées autour du tube à écoulement (Image II-1). Le spectre d'émission est disponible en figure A-2 en annexe.

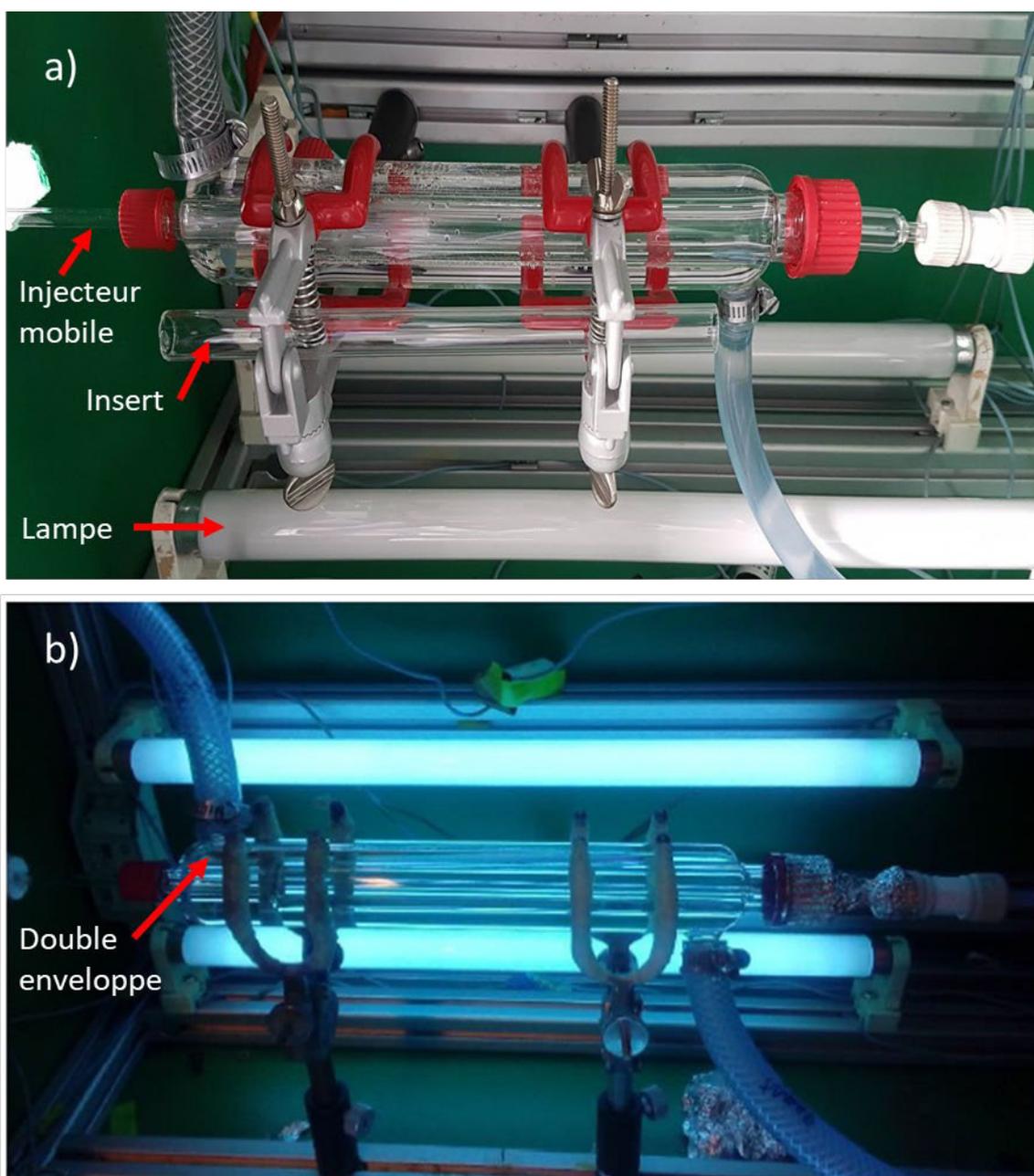


Figure II-2 : a) Photographie du tube à écoulement à l'intérieur de la boîte entourée de lampes UVA avec un insert disposé devant b) Photographie du tube à écoulement à l'intérieur de la boîte entouré des lampes UVA allumées

L'humidité relative RH dans le réacteur est contrôlée à l'aide d'un capteur d'humidité (SP UFT75, Sensor Partners BV), placé en amont de l'entrée du gaz dans le réacteur. Un mélange air sec/air humide est utilisé afin de faire varier RH entre 9 et 81%. Dans le cas où la température du réacteur est différente de la température ambiante, l'humidité relative du réacteur $RH_{\text{réacteur}}$ est calculée à partir de l'équation suivante :

$$RH_{\text{réacteur}} = RH_{\text{mes}} \frac{P_{1\text{sat}}}{P_{2\text{sat}}} \quad \text{E.2.2}$$

avec RH_{mes} l'humidité relative mesurée avec le capteur à la température T1, P1sat et P2sat les pressions de vapeurs saturantes respectivement à la température T1 et à la température du réacteur T2. La grande majorité des expériences étant réalisées à température ambiante, l'approximation $RH_{réacteur} = RH_{mes}$ est utilisée.

L'utilisation des régulateurs de débits massiques, la sonde d'humidité, les lampes UV et le système de circulation d'eau ont permis d'adapter et de modifier les conditions expérimentales afin de satisfaire le cahier des charges des différentes études. L'injecteur mobile, installé à l'entrée du réacteur permet de faire varier la surface exposée aux gaz injectés, permettant ainsi la réalisation d'étude cinétique sur différentes parties de la surface du film. L'installation du réacteur est résumée dans le schéma figure II-3.

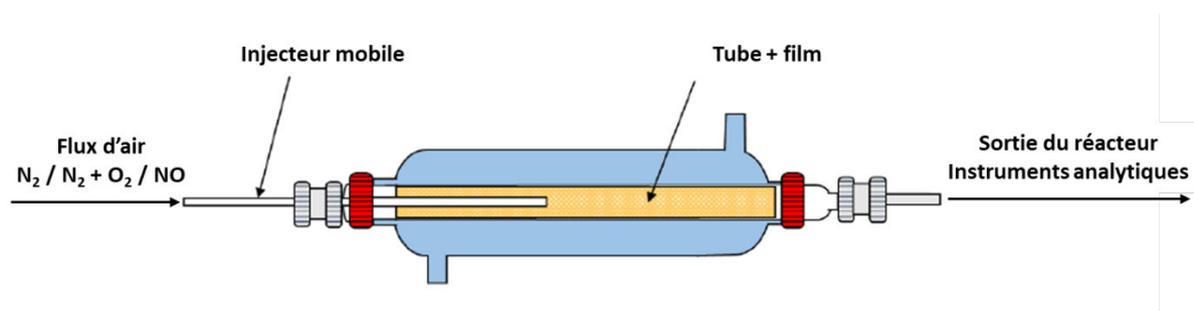


Figure II-3 : Représentation schématique du tube à écoulement

II.1.2 Calcul du coefficient de capture γ

Afin de décrire l'efficacité des interactions chimiques entre des espèces chimiques gazeuses et la matière présente à l'état solide ou liquide, différentes notions et théories sont utilisées. Le nombre de chocs moléculaires φ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) est déterminé à l'aide de la théorie de la cinétique des gaz :

$$\varphi = \frac{1}{4} \langle c \rangle [A]_g \quad \text{E.2.3.}$$

avec $[A]_g$ la concentration du composé en phase gazeuse ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) et $\langle c \rangle$ la vitesse moléculaire moyenne du gaz ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) telle que :

$$\langle c \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{E.2.4.}$$

avec M est la masse molaire du composé ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante de gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température (K) (Cano-Ruiz et al., 1993).

Toutefois, seule une fraction des chocs moléculaires aboutit à la capture ou à la transformation chimique du composé gazeux. Cette fraction dépend du système chimique

étudié et est définie par le coefficient de capture réactive γ , représentant la fraction de collisions aboutissant à une transformation chimique, introduit dans l'équation R.2.5.

$$\gamma = \frac{\text{nombre de molécules réagissant à la surface}}{\text{nombre de collisions à la surface de la phase condensée}} \quad \text{E.2.5.}$$

avec le numérateur et dénominateur définis par unité de temps et unité de surface.

En tenant compte de l'efficacité des chocs moléculaires il est possible d'en déduire la variation de la concentration de la phase gazeuse telle que (Delmas and Mégie, 2015) :

$$\frac{d[A_g]}{dt} = -\frac{1}{4} [A_g] \langle c \rangle \gamma \frac{S}{V} \quad \text{E.2.6.}$$

$$\frac{S}{V} = \frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \quad \text{E.2.7.}$$

avec L est la longueur du tube (m) et r le diamètre interne du tube (m). En rapprochant les équations E.2.7. et E.2.6., l'équation E.2.8. est obtenue

$$\frac{d[A_g]}{[A_g]} = -\frac{1}{2r} \langle c \rangle \gamma dt \quad \text{E.2.8.}$$

La relation décrivant une cinétique de premier ordre E.2.9. est obtenue en intégrant l'équation E.2.8. sur la durée du temps de séjour. Celle-ci permet ainsi de déterminer le coefficient de capture γ

$$\ln \frac{[A]_i}{[A]_f} = -\frac{1}{2r} \langle c \rangle \gamma t \quad \text{E.2.9.}$$

où $[A]_i$ et $[A]_f$ sont les concentrations de l'espèce chimique gazeuse respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Le temps de séjour t est calculé à partir du rapport du débit de gaz passant dans le réacteur F_g ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sur le volume exposée V_{exp} (m^2) :

$$t = \frac{V_{\text{exp}}}{F_g} \quad \text{E.2.10.}$$

La pente k de la fonction linéaire est obtenue en traçant $\ln \frac{[A]_i}{[A]_f}$ en fonction du temps de séjour t, et ainsi en fonction du coefficient de capture γ

$$k = \frac{\langle c \rangle \gamma}{2r} \quad \text{E.2.11.}$$

$$\gamma = \frac{2r k}{\langle c \rangle} \quad \text{E.2.12.}$$

II.1.3 Perte par photolyse

Lors des différentes études, les concentrations de HONO et NO₂ à l'intérieur des tubes peuvent être affectées par la perte par photolyse. Il est donc impératif d'évaluer la quantité de ces composés perdue par photolyse et d'ajuster les valeurs obtenues.

La fréquence de photolyse est calculée en utilisant la formule suivante :

$$J = \int \Phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) F(\theta, \lambda) d\lambda \quad \text{E.2.13.}$$

avec J la constante de photolyse en s⁻¹, Φ le rendement quantique, σ la section efficace d'absorption et F est le flux d'irradiation. λ est la longueur d'onde utilisée (m), T la température (K) et θ l'angle d'incidence de l'irradiation. Les constantes de photolyse de NO₂ et HONO sont de 1,0 et 0,4 x 10⁻³ s⁻¹ respectivement (DeMore et al., 1997; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

D'après l'équation E.2.13. il est alors possible de calculer la concentration de NO₂ perdue par photolyse

$$[NO_2] = [NO_2]_0 \exp(-J t) \quad \text{E.2.14.}$$

avec t le temps de résidence, [NO₂] la concentration de NO₂ finale et [NO₂]₀ la concentration initiale. Lorsque 85% de la surface est exposée, soit 59 cm², le temps de résidence est de 9,7 s (flux de 100 ml min⁻¹). Ainsi les pertes de NO₂ et HONO sont respectivement d'environ 1,2 et 0,4 % et seront donc négligées lors de la suite de ces travaux.

II.1.4 Préparation des échantillons

Durant cette thèse, différentes matrices organiques/inorganiques ont été utilisées pour l'étude de réactions hétérogènes à l'interface gaz/solide. La grande majorité d'entre elles étaient composées d'acide oléique et de nitrate. Afin de réaliser des films à partir de ces deux composés, différentes méthodes ont été testées.

Des solutions contenant un ou plusieurs composés étaient préparées et des volumes allant de 150 à 1000 μL étaient injectés à l'intérieur de l'insert, disposé à l'horizontal afin de favoriser une répartition sur toute sa longueur. L'insert était ensuite bouché et une rotation était appliquée manuellement afin de répartir la matière organique sur l'ensemble de l'insert. L'utilisation d'une rotation manuelle a été favorisée car la rotation mécanique utilisée initialement n'a pas donné des résultats suffisamment reproductibles sur l'homogénéité du film. L'appareil était cependant utilisé lors du séchage des échantillons par

flux d'azote afin d'éliminer le solvant tout en conservant une répartition homogène. Pour cela, des bouchons troués étaient placés à chaque extrémité de l'insert et un flux d'azote arrivant par un tube en Téflon 1/8 était inséré dans l'un des 2 bouchons. Le débit de l'azote était généralement réglé à 300 mL min^{-1} . Dans le cas du nitrate de potassium solubilisé dans l'eau, le séchage étant plus difficile il a été effectué à l'aide d'un pistolet à chaleur afin de permettre l'évaporation de l'eau. Toutefois, l'évaporation soudaine du solvant entraînait régulièrement des disparités dans la répartition des nitrates sur la surface.

Les solvants utilisés pour solubiliser les différents composés ont été choisis en fonction de la solubilité des produits afin d'obtenir les concentrations nécessaires à la préparation des différents films. Dans la majorité des cas, le méthanol était utilisé pour son bon pouvoir solubilisant et sa simplicité à être évaporé.

II.2 Le réacteur « screening »

L'utilisation d'un second réacteur a permis l'étude qualitative et semi quantitative de certains processus photochimiques. Ce réacteur a été conçu en verre borosilicaté avec une entrée et une sortie de part et d'autre de la chambre de réaction. Cette dernière est comparable à un cylindre de 80 cm^3 avec un diamètre interne de 5 cm et une hauteur de 4 cm. La partie supérieure du cylindre est fermée hermétiquement avec un joint en silicone serré à l'aide d'une chaîne disposée autour. L'entrée et la sortie sont désaxées afin d'assurer une interaction de la phase gaz avec la surface déposée au sein du réacteur.

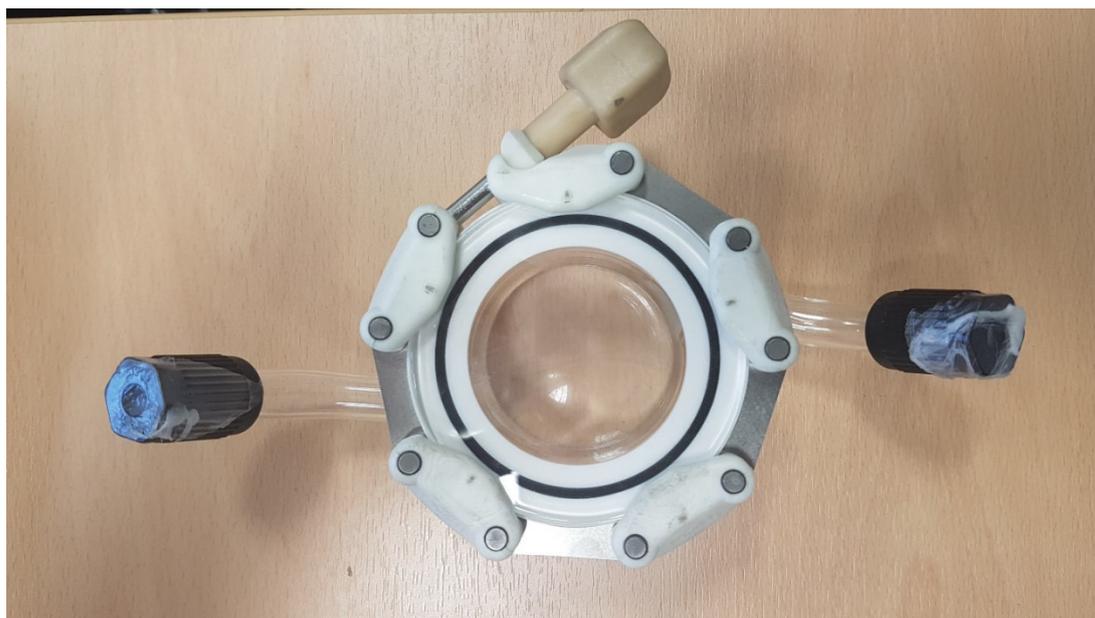


Figure II-4 Réacteur "screening"

Des supports en verre/quartz de 5 cm de diamètre sont déposés au fond du réacteur afin d'exposer le film présent sur le support au flux d'air/azote injecté dans le réacteur. La sortie du réacteur communique avec les différents instruments analytiques détaillés en III.3.

Les échantillons sont irradiés par des lampes LED placées à 2cm au-dessus du réacteur. Deux LED différentes ont été utilisées au cours des études. La première est la LED M300L4 (THORLABS) dont le spectre d'émission est affiché en annexe (figure A-3). Cette lampe a permis d'explorer la photochimie de certains échantillons dans les conditions extrêmes de l'irradiation possible en intérieur. La seconde LED M340L4 (THORLABS) se rapproche plus des conditions d'irradiation classiques retrouvées en intérieur. Son spectre d'émission (Figure A-4 en annexe) présente un maximum d'irradiation à 345 nm et le spectre d'émission débute à 335 nm.

II.3 Instruments d'analyse de la phase gaz

II.3.1 Spectrométrie de Masse à ionisation chimique par Réaction de Transfert de Protons

Un spectromètre de masse à temps de vol par réaction de transfert de proton (PTR-ToF-MS, Ionicon 8000, Autriche) a été utilisé pour l'analyse en ligne des composés organiques volatils, COVs, émis par les différentes surfaces étudiées. L'instrument était couplé aux sorties des différents dispositifs expérimentaux. Les paramètres expérimentaux ont été adaptés en fonction des composés analysés. Toutefois, une partie de ces paramètres reste commune à toutes les analyses et seront brièvement décrits dans ce chapitre.

La spectrométrie de masse par réaction de transfert de proton est une technique de spectrométrie relativement nouvelle qui a vu ses débuts à la fin des années 1990. Afin de répondre à la problématique de l'analyse de mélanges de gaz en ligne, l'équipe de Lindinger (Hansel et al., 1995; Lindinger and Jordan, 1998) a développé cette technique au sein de leur laboratoire à l'université d'Innsbruck en Autriche. L'ionisation est comparable à une ionisation chimique pour laquelle le réactif primaire est substitué par l'ion hydronium. Une fois le composé d'intérêt ionisé, il est détecté par le spectromètre de masse (Quadripolaire ou Temps de vol) qui fournit un signal dont l'intensité est proportionnelle à la concentration initiale du composé dans l'échantillon. Le principal avantage de cette technique réside dans la capacité à ioniser les COVs sans trop de fragmentation et d'obtenir des résultats en temps réel. Cette technique apparaît comme majeure dans le cadre des composés présents dans

l'atmosphère puisqu'elle permet de s'affranchir de ses composés majoritaires pour lesquels l'affinité protonique est inférieure à celle de l'eau (Tableau II-1). Malgré un design pensé pour le domaine de la chimie atmosphérique, le PTR-ToF-MS a été utilisé dans un grand nombre d'autres domaines tels que l'agroalimentaire, la toxicologie, la qualité des salles blanches etc, (Biasioli et al., 2011; Hayeck et al., 2015; Li et al., 2020; Mochalski et al., 2019).

Tableau II-1 : Affinités protoniques des constituants majeurs de l'air

Composés	Affinité protonique (kJ mol ⁻¹)
N ₂	493,8
O ₂	421
Ar	369,2
CO ₂	540,5
H ₂ O	691,0

a) Principe

Cet instrument permet de mesurer en temps réel la concentration des COVs avec une résolution relativement élevée (4500) et une résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde. Cet appareil est constitué de 3 principaux éléments (Figure II-5):

- une source d'ionisation primaire ;
- une chambre de réaction ou « tube de dérive / drift tube », dans lequel règne un vide d'environ 2 mbar. C'est dans cette chambre que la réaction de transfert de proton s'effectue ;
- un détecteur, ici un spectromètre de masse à temps de vol (MS TOF mass spectrometer-Time Of Flight). Il analyse les ions produits dans la chambre de réaction selon leur rapport masse-sur-charge (m/z).

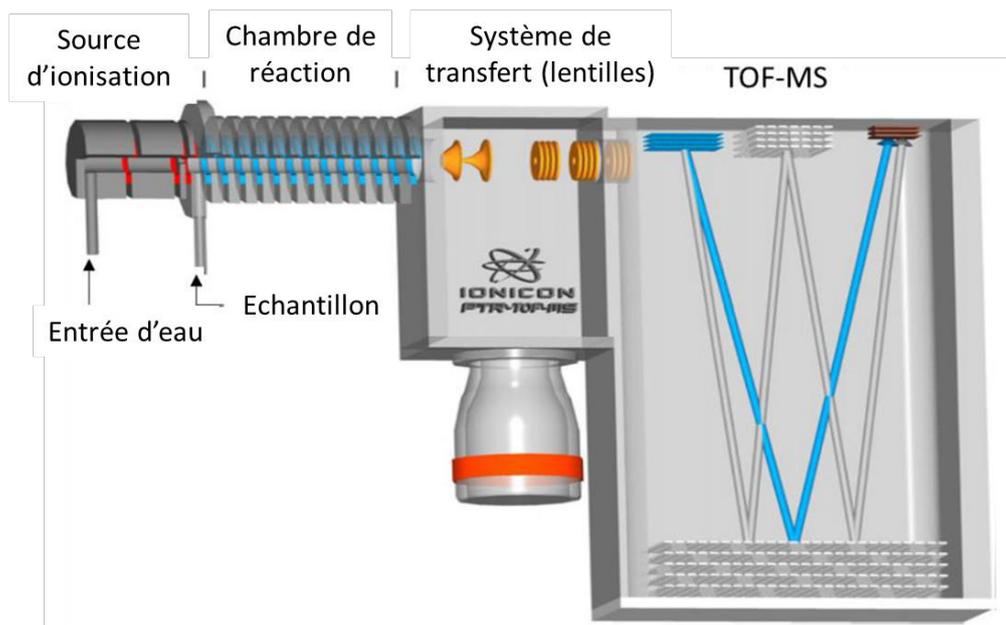


Figure II-5 : Schéma représentant le PTR-ToF-MS

Le PTR-ToF-MS permet de réaliser une ionisation des composés selon différents ions primaires (H_3O^+ , NO^+ ou O^{2+}) afin de s'adapter aux composés analysés. Les ions primaires sont produits dans la source d'ionisation par une cathode creuse à décharge. Dans le cas des études réalisées durant cette thèse, seul l'ionisation par ion hydronium a été employée. Pour ce faire, de la vapeur d'eau ultrapure était utilisée. Les ions sont ensuite transportés dans la chambre de réaction dans laquelle les COVs de l'échantillon sont injectés en continu. La chambre est composée d'une série d'anneaux en inox séparés par des anneaux en Téflon, assurant son isolation électrique et hermétique. La température ($313 < T < 373$ K) et la pression (2,0 – 3,0 mbar) à l'intérieur de la chambre ainsi que le champ électrique (400 – 700V) appliqué de part et d'autre du tube vont alors définir la nature de l'ion primaire ainsi que la fragmentation des COVs. Ces deux aspects peuvent être évalués à partir du paramètre E/N en Townsend ($1 \text{ Townsend (Td)} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$) avec E le champ électrique et N la densité numérique du gaz à l'intérieur de la chambre. Plus cette valeur est élevée moins il y a de clusters d'eau $((H_3O^+)H_2O)_n$ mais plus il y a de fragmentation. Les ions primaires vont réagir par transfert de proton avec les COVs à condition que leur affinité protonique soit plus élevée que celle de l'eau (R.2.2.)



Une grande majorité des COVs communs à notre atmosphère ont une affinité protonique supérieure à celle de l'eau permettant ainsi un transfert de proton lors de

collisions dont la constante k (taux de collision) varie généralement entre $1,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $\leq 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Cappellin et al., 2012; Gannouni, 2014; Kosmas, 1984; R'mili et al., 2018). Il est alors possible de calculer la concentration d'ions COVH^+ formés lors de la réaction R.2.2. à partir de l'équation E.2.15.

$$[\text{COVH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 (1 - \exp^{-k[\text{M}]\Delta T}) \approx [\text{H}_3\text{O}^+] k [\text{MCOV}] \Delta T \quad \text{E.2.15.}$$

avec $[\text{COV}]$ la concentration du COV, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration de l'ion primaire injecté à partir de la source d'ionisation, ΔT est le temps de réaction dans la chambre de réaction (10^{-4} s environ).

Les COVs ionisés sont ensuite extraits à la sortie du tube et sont focalisés dans le spectromètre de masse à temps de vol à l'aide d'un système de lentilles. Un champ électrique à l'entrée du temps de vol va fournir une même énergie cinétique à tous les ions. Le rapport m/z des ions va alors être déterminé selon la durée nécessaire pour parcourir l'analyseur. Dans le cas où les ions arrivent dans l'analyseur avec une vitesse différente, un « réflectron » positionné à l'opposé du détecteur permet d'annuler cette différence afin d'améliorer la résolution. La résolution de l'instrument utilisé avoisine les 4000-4500 $m/\Delta m$ signifiant un delta d'approximativement $\pm 0,02$ pour un composé de masse-sur-charge $m/z = 100$.

b) Paramètres et conditions utilisés

Afin d'analyser l'ensemble des produits issus de la photochimie des différents composés analysés lors de ce projet les conditions ont dû être optimisées. Les paramètres ci-dessous ont été utilisés comme paramètres de références. Tout changement à cette méthode est mentionné et expliqué dans les chapitres suivants.

Tableau II-2 : Paramètres de la chambre d'ionisation (drift) ainsi que de la source d'ionisation

PC	340 mbar
p_{Drift}	2,10
T_{Drift}	373,15 K
T_{Inlet}	353,15 K
$U_s / U_{s0} / U_{\text{drift}} / U_{\text{dx}}$	113 / 83 / 600 / 36 V

I_{hc}	4 mA
E/N	130 Td
Q_{H_2O}	5,00 sccm
FC_{inlet}	100,0 sccm

La pression au niveau de la section des lentilles utilisées pour focaliser le faisceau d'ions après la source d'ionisation est d'environ 5×10^{-6} mbar. La pression à l'intérieur du détecteur est de 4×10^{-7} mbar.

c) Transmission

La transmission correspond à l'efficacité avec laquelle les ions vont être extraits de la chambre de réaction puis transportés jusqu'au détecteur. Les ions les plus légers sont transportés plus efficacement que les ions plus lourds. Les facteurs de transmission sont déterminés à l'aide d'un mélange de gaz standards injectés directement dans le PTR-ToF-MS. Le mélange (TO-14 aromatic mix, Restek) contient 14 composés dont les rapports de masses-sur-charge vont de 79 à 181. Les signaux correspondant à tous les fragments détectés de chaque composé sont utilisés afin de déterminer la concentration exacte détectée. La transmission Tr_{C^+} d'un composé C est calculée à partir de l'équation E.2.16.

$$Tr_{C^+} = 1,657 \cdot 10^{-11} \frac{U_{drift} T_{drift}^2}{k p_{drift}^2} \frac{[C]^+}{[H_3O]^+} \frac{Tr_{[H_3O]^+}}{[C]} \quad E.2.16.$$

avec U_{drift} (V), T_{drift} (K) et p_{drift} (mbar) la tension, la température et la pression dans la chambre de réaction respectivement. k est le taux de collisions ($cm^3 s^{-1}$), $[C]^+$ et $[H_3O]^+$ sont les signaux du composé et de l'ion primaire respectivement. $[C]$ est la concentration connue du standard et $Tr_{[H_3O]^+}$ est la transmission de l'ion hydronium. Le coefficient de $1,657 \cdot 10^{-11}$ est une constante obtenue à partir du volume molaire, de la mobilité réduite, de la pression et de la température standards, de la constante d'Avogadro et de la longueur de la chambre de réaction (9,3 cm) (Strekowski et al., 2019).

La transmission de l'appareil était évaluée en moyenne tous les deux mois ou lorsque l'appareil subissait une modification majeure. Une courbe de transmission est disponible en figure II-6.

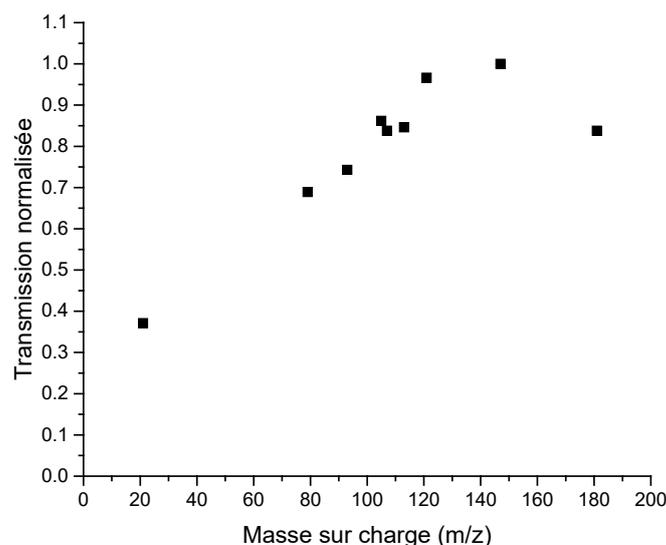


Figure II-6 : Valeurs de transmission sur la gamme de masse 0-200 m/z

Une courbe de transmission « normale » doit être croissante sur toute la gamme de masse testée. La valeur obtenue ici pour $m/z = 181$ est due à une contamination et a limité la capacité à détecter certaines masses élevées dans le cadre de certaines analyses.

d) Fast-GC

La Fast-GC est un module permettant de réaliser une analyse de chromatographie gazeuse couplée au PTR-ToF-MS. Lorsque l'échantillon rentre dans l'inlet, celui-ci est dirigé vers une ligne où l'échantillon sera conservé temporairement. Lorsque la vanne 10 voies située juste après l'inlet est activée, l'échantillon stocké précédemment est pompé à travers une colonne de chromatographie gazeuse (nonpolar, MXT-1 (Restek), 10 m). Le terme « Fast » attribué à ce module provient de la méthode de chauffage de la colonne qui se fait par induction. Cela permet de monter ($>15 \text{ K s}^{-1}$) et surtout de descendre ($>10 \text{ K s}^{-1}$) en température très rapidement. Un « make-up flow » est utilisé afin d'éviter que des composés arrivent par les connections habituelles afin de préserver l'analyse chromatographique.

Les expériences réalisées avec le module Fast-GC ont dû être menées sous azote pur afin de ne pas dégrader la colonne. Les paramètres utilisés à la fois pour la calibration et pour l'analyse des échantillons sont présentés dans le tableau II-4 ci-dessous.

Tableau II-3 : Paramètres de la Fast-GC

Make-up flow (N ₂)	30 mln
Flow (N ₂)	6 sccm
T _{case} / T _{GC}	328,15 / 308,15 K
t _{measure} / t _{inject}	120 / 100 s
Q _{N2}	100 – 300 mln

La calibration de l'appareil a été réalisée à partir d'un four à perméation et différents COV présentés dans le tableau ci-dessous. P est le taux de perméation, c'est-à-dire la concentration émise par l'échantillon à la température T indiquée dans le tableau. Certains échantillons étaient laissés dans le four plusieurs jours afin d'obtenir un signal stable avant de commencer la calibration. Chaque concentration est répétée 5 fois et moyennée. L'écart type était relativement faible pour chacun des composés utilisés.

Tableau II-4 : Standards utilisés pour la calibration de la Fast-GC

Molécule	T(K)	P (ng min ⁻¹)	Masse molaire M (g mol ⁻¹)
Butanol	333	187	74,123
Isoprène	303	1375	68,119
n-butanol	333	100	74,123
(+) Limonène	363	1401	136,238
Isoprène	313	100	68,119
Acetone	313	98	58,079

e) Analyse des données

Le traitement des données brutes obtenues à partir des analyses PTR-ToF-MS inclut plusieurs étapes : (1) la calibration en masse, (2) génération d'une liste de masses / pics, (3) optimisation de l'intégration des pics, (4) correction du signal, (5) identification des masses et attribution moléculaire. Pour ce faire, le logiciel de traitement de données PTR-ToF-MS Viewer Software v. 3.1.0.31 (Ionicon Analytik GmbH) a été utilisé.

- (1) La calibration en rapport masse-sur-charge corrige les valeurs de masse-sur-charge déterminées par le ToF à partir de plusieurs ions référents. Certains ions comme l'isotope de l'ion primaire H₃¹⁸O⁺ m/z = 21,0220, de l'acétone C₃H₆OH⁺

$m/z = 59,0941$ et $\text{NO}^+ m/z = 29,9974$ étaient utilisés à chaque analyse. D'autres composés référents, de masses plus élevées, étaient ajoutés lors de l'analyse de la photochimie d'un composé identifié (acide gras/furfural) améliorant ainsi la justesse de l'instrument

- (2) La liste de pics pour chacune des études était dans un premier temps générée automatiquement à l'aide de la fonction « Auto Search » du logiciel. Cette méthode ayant des limites lors de l'apparition de pics qui se superposent ou lorsque l'intensité du signal est relativement faible, la liste était complétée manuellement en examinant l'ensemble du spectre. La liste obtenue est alors spécifique à chacune des analyses conduites.
- (3) L'intégration de chaque pic est ensuite vérifiée manuellement. Dans le cas de pic sans aucune superposition avec un autre pic, l'intégration automatique était généralement satisfaisante. Cependant, dans le cas opposé, une intégration manuelle du pic était nécessaire afin d'éliminer l'influence d'un signal important sur un signal plus faible. Lors d'ajustements manuels, l'intégration était réalisée en utilisant le modèle de Gauss. L'intégration des pics en utilisant le modèle « multipeak » était généralement évitée dû à une faible capacité à détecter les faibles intensités (figure II-7).

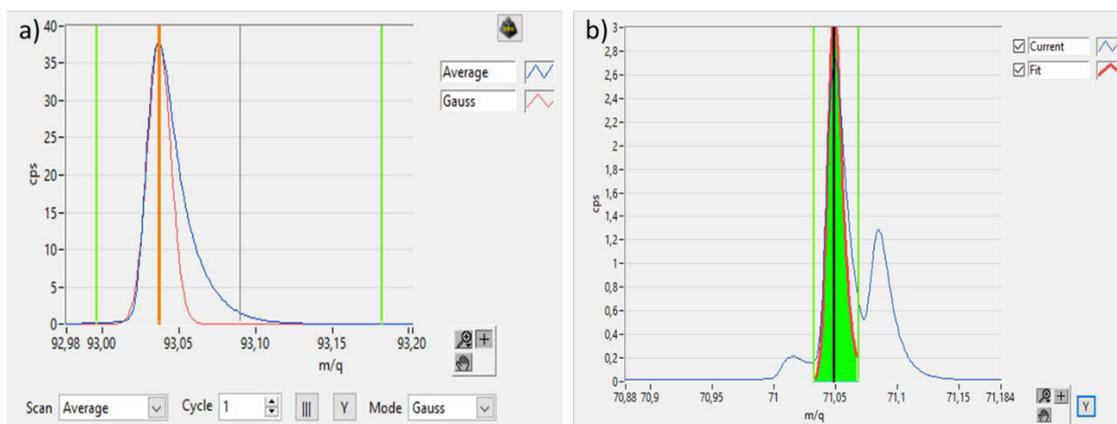


Figure II-7 : a) Intégration du pic de $m/z = 61,028$ à partir du modèle de Gauss, b) Intégration de 3 pics de $m/z = 43,018$; $43,010$ et $43,054$ en utilisant le modèle « multipeak ».

- (4) Afin d'obtenir le signal corrigé, la transmission de l'appareil est chargée dans le logiciel. Le taux de collision des différentes masses détectées peut également être modifié lorsque le composé associé est déjà identifié. Le taux de collision k attribué automatiquement à chaque masse est de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et correspond à

une approximation des valeurs communes aux différentes classes d'organiques (Cappellin et al., 2012). Ces corrections permettent alors de donner une concentration en ppb de chaque composé présent dans liste.

- (5) L'identification des ions et l'attribution moléculaire est alors réalisée en se basant sur l'hypothèse que l'ionisation a conduit essentiellement à des adduits H^+ et est supportée par les informations recueillies à travers l'étude bibliographique du mécanisme photochimique étudié.

II.3.2 Photomètre d'absorption à grand parcours optique (LOPAP)

L'analyse de HONO, l'acide nitreux, en ligne à faibles concentrations est un challenge datant de plusieurs décennies. De nombreuses techniques ont été mises au point (Ferm and Sjödin, 1985; Platt et al., 1980) afin d'éliminer les effets de matrices ainsi que d'améliorer la sensibilité, nécessaire pour détecter les concentrations inférieures au ppbv. Le photomètre d'absorption à grand parcours optique (Long Path Absorption Photometer, LOPAP) est un système développé en 2001 par l'équipe de Pieter Wiesen en Allemagne (Heland et al., 2001) permettant l'analyse en ligne de HONO à faible concentration et pour des coûts moins onéreux par rapport à d'autres systèmes (Ferm and Sjödin, 1985; Platt et al., 1980).

a) Principe

L'appareil est composé d'une cellule de collection de l'échantillon dans lequel HONO va réagir avec une solution (R1) de sulfanilamide/acide chlorhydrique (0,06 M/1 M respectivement) pour former un sel diazonium. Le réacteur dans lequel se déroule la réaction contient une double enveloppe permettant de contrôler la température à l'aide d'un cryostat (293 K). Le liquide est ensuite transféré à l'aide de pompes péristaltiques dans une cellule de réaction (capillaire) dans lequel il réagit avec une solution (R2) de n-(1-naphthyl)ethylenediamine-dihydrochloride afin de former un composé coloré dont l'absorbance maximum est à 550 nm (Figure II-8).

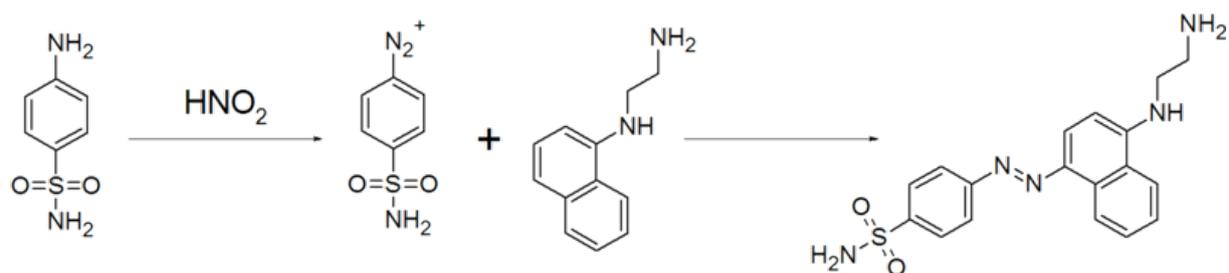


Figure II-8 : Réactions réalisées dans le LOPAP permettant l'analyse de HONO

La solution contenant ce dernier composé est envoyée dans une cellule d'absorption (tube en Téflon) éclairée par une LED de lumière visible. Le maximum d'absorption du composé formé est à 544 nm et est mesuré à l'aide d'un minispectromètre.

Un système de doubles canaux permet de contrôler que le signal provient bien de HONO et non d'un autre contaminant. A 500 mL min^{-1} , le rendement de la réaction entre la solution de sufamilamide et HONO est de 100%.

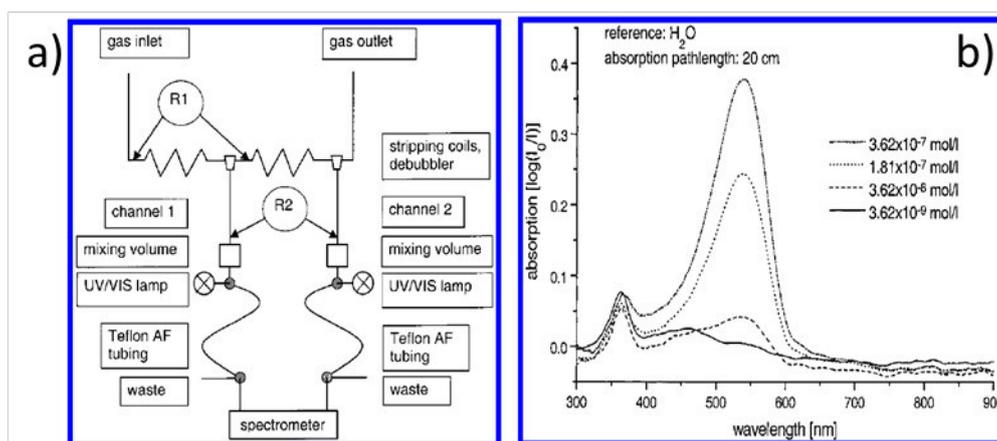


Figure II-9 a) Système de double canal du LOPAP b) Spectre d'absorption du composé absorbant résultant des réactions de HONO avec les deux réactifs.

b) Paramètres et conditions utilisés

Le débit des pompes péristaltiques était réglé à 20 mL min^{-1} et le débit à l'entrée de l'instrument à 500 mL min^{-1} . Le thermostat régulant la température de la cellule de collecte de l'échantillon était réglé à $293,15 \text{ K}$. Les temps d'intégration utilisés pour chaque canal étaient ajustés régulièrement afin que le signal obtenu soit compris entre 2700 et 3000 UA.

La longueur des guides d'ondes présents dans la cellule d'absorption a dû être modifiée plusieurs fois lors du projet. La longueur agit directement sur la limite de détection de l'appareil. Les derniers guides d'ondes installés avaient une longueur d'environ 50cm chacun, résultant en une limite de détection de quelques ppt.

c) Calibration

L'appareil était calibré hebdomadairement à l'aide d'une solution de nitrite de sodium $1000 \text{ mg NO}_2(\text{NANO}_2 \text{ in H}_2\text{O})$ fournie par Merck. La calibration était en général réalisée sur 2 points et était systématiquement comparée aux précédentes afin de confirmer la stabilité de l'appareil. Des calibrations avec plus de points étaient réalisées lorsque l'appareil était déplacé ou subissait des modifications majeures telles que le changement des guides d'ondes.

II.3.3 Analyseur NO_x

L'analyseur NO_x CLD 88 CY p, Eco Physics, est basé sur la technique de chimiluminescence, technique la plus utilisée pour mesurer les oxydes d'azote. Elle offre de meilleurs résultats dès que l'analyse délicate de quelques molécules de NO dans le gaz est requise. Le schéma de réaction du NO avec O₃ est le suivant :



La radiation émise ($\lambda_{\max} = 1200 \text{ nm}$) est détectée photoélectriquement à l'aide d'un photomultiplicateur. Le signal obtenu, en excès d'ozone, est proportionnel à la concentration de NO du gaz échantillonné. Afin d'éviter la perte de rendement lumineux par la réaction 4, la pression à l'intérieur de la chambre est diminuée à $35 \pm 15 \text{ mbar}$. Afin de mesurer NO₂ celui-ci doit être converti en NO dans un premier temps. Pour cela, le gaz est introduit dans un convertisseur chauffé à 573 K . Selon le convertisseur (agent réducteur) présent dans le convertisseur (matériaux métalliques actifs ou carbone) la réaction suivante se réalise avec un taux de conversion de 70%.



Lorsque l'échantillon passe par le canal convertisseur il est possible de mesurer $[NO] + [NO_2] = [NO_x]$, sinon seule la concentration de $[NO]$ présent dans le gaz est analysée. La concentration de $[NO_2]$ est obtenue en calculant la différence entre les concentrations de $[NO_x]$ et de $[NO]$.

L'appareil contient plusieurs gammes de mesures allant de 0-5 ppb à 0-5000 ppb.

II.3.4 Analyseur d'ozone

Le suivi de la concentration d'ozone ainsi que les calibrations des générateurs d'ozone ont été réalisés grâce à un analyseur d'ozone (Thermo, Model 49i). L'ozone est mesuré à partir de son absorbance à 254 nm en appliquant la loi de Beer-Lambert. Cette longueur d'onde correspond à la section efficace d'absorption maximum de l'ozone. Le schéma figure II-10 montre les différents composants de l'analyseur. L'échantillon est injecté dans l'instrument à l'aide d'une pompe interne et est ensuite séparée dans 2 voies identiques. Un destructeur

d’ozone installé dans la première voie élimine l’ozone avant que le gaz échantillonné arrive à l’électrovanne « référence ». Le gaz échantillonné dans cette voie servira alors de référence. La seconde voie amène l’échantillon à l’électrovanne « échantillon ». Les deux électrovannes acheminent le gaz de référence et le gaz échantillon dans chacune des cellules A et B. Toutes les 10 s, les électrovannes permutent sur l’autre cellule. Une lampe UV alimente simultanément les deux cellules. L’intensité lumineuse est alors mesurée à la sortie de chaque cellule contenant soit le gaz « échantillon » soit le gaz « référence ». La mesure du gaz référent est alors soustraite à la mesure du gaz « échantillon » pour une même cellule, permettant ainsi l’élimination de signaux parasites potentiels provenant du gaz mais également de la cellule. Une moyenne est ensuite réalisée sur les mesures provenant des deux cellules.

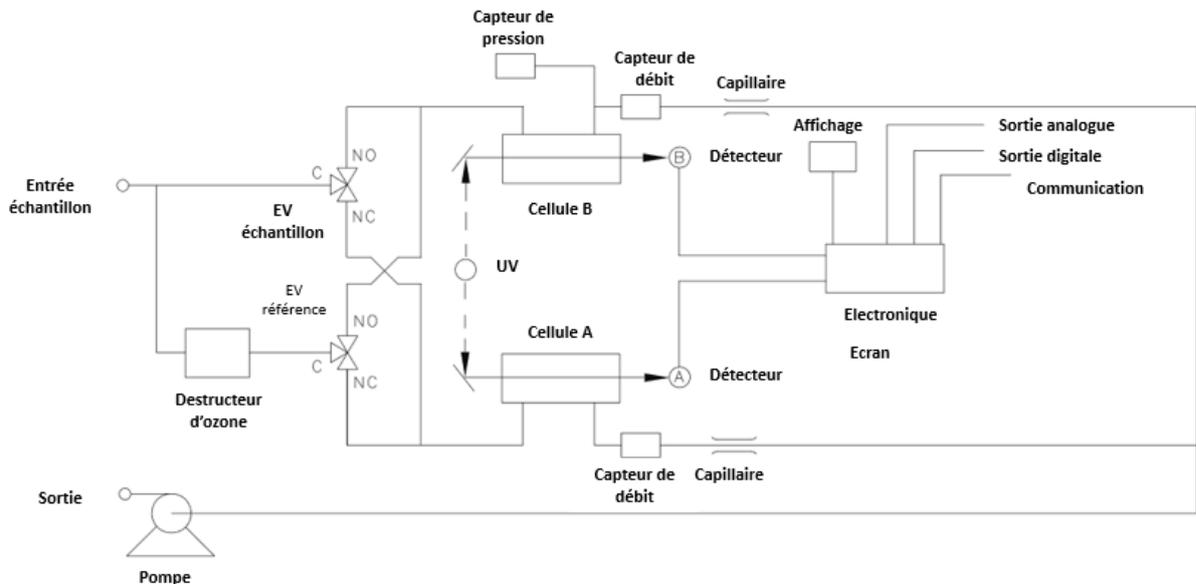


Figure II-10 : Schéma du flux de l'échantillon dans un analyseur d'ozone Thermo 49i.

II.3.5 Spectromètre de mobilité électrique

Le spectromètre de mobilité électrique (SMPS) est un instrument analytique développé afin de quantifier les aérosols en fonction de leur diamètre. Il est composé d'un analyseur à mobilité différentielle (DMA, Differential Mobility Analyzer, TSI 3080, gamme de 10 à 500 nm) couplé à un compteur de particules à noyau de condensation spécifique aux particules ultrafines (UCPC, Ultrafine Condensation Particle Counter, TSI 3776). Le DMA a pour fonction

de trier les particules selon leur taille et l'UCPC mesure ensuite le nombre de particule pour une taille définie.

Lorsque l'échantillon rentre dans le DMA, il passe dans un premier temps à travers un impacteur inertielle (en vert sur la figure II-10) permettant d'éliminer les particules de tailles supérieures à la gamme de taille mesurable. Une fois sorties, les particules sont chargées électriquement par une source à rayons X (RX) ou une source radioactive (^{85}Kr). Un flux d'air sec entraîne alors les particules chargées dans la colonne du DMA (en orange sur la figure II-11). Selon la tension appliquée au niveau de la cathode centrale la trajectoire des particules chargées est modifiée. La mobilité électrique d'une particule est inversement proportionnelle à son diamètre et est définie par l'équation E.2.17. Une gamme de tension est appliquée permettant aux particules de tailles différentes (10-1000 nm) d'accéder successivement à la sortie de la colonne.

$$Z_p = \frac{n e C_u}{3\pi \eta D_{p,m}} \quad \text{E.2.17.}$$

avec n le nombre de charge, e la valeur de la charge, C_u le facteur de correction de glissement de Cunningham, η la viscosité de l'air et $D_{p,m}$ le diamètre de mobilité électrique de la particule.

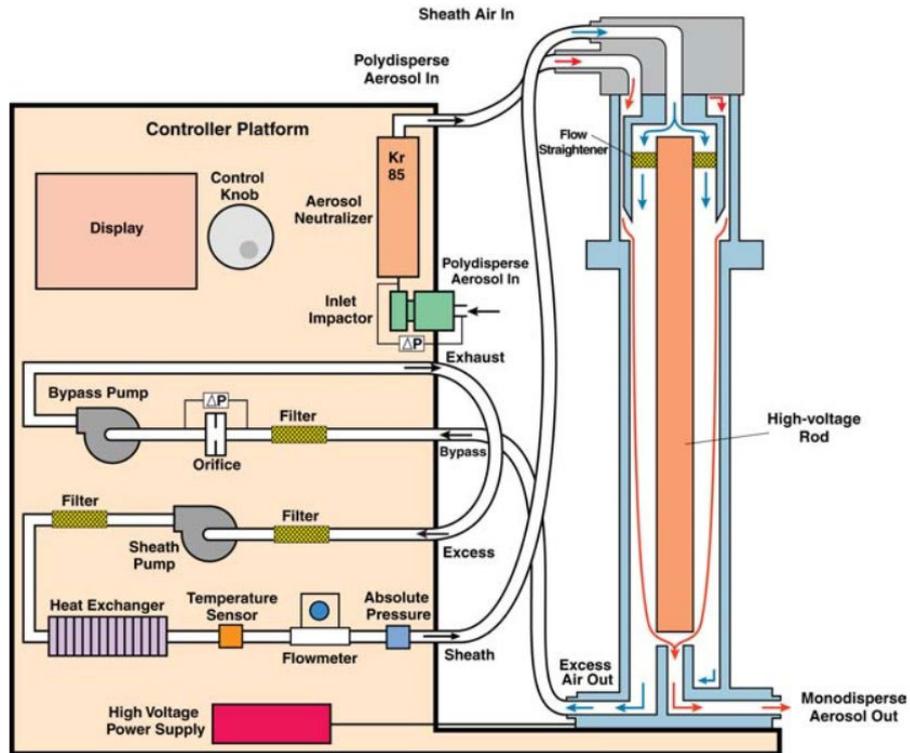


Figure II-11 : Schéma d'un SMPS avec un DMA modèle TSI 3080.

Afin de détecter et compter les particules, l'UCPC doit grossir les particules jusqu'à ce qu'elles atteignent un diamètre d'environ $10\mu\text{m}$. Le grossissement est réalisé à partir d'un flux d'air saturé en butanol dont les vapeurs vont venir se condenser sur la surface des particules. La condensation du butanol est favorisée par une diminution de la température à l'intérieur du condensateur refroidi situé avant l'entrée du système de mesure optique (figure II-12). Lorsqu'une particule passe sur la trajectoire du rayonnement lumineux, celui-ci sera diffracté. Les pulsations enregistrées du signal sont alors converties en pulsations électriques qui sont comptées et permettent d'accéder au nombre de particules dans l'échantillon.

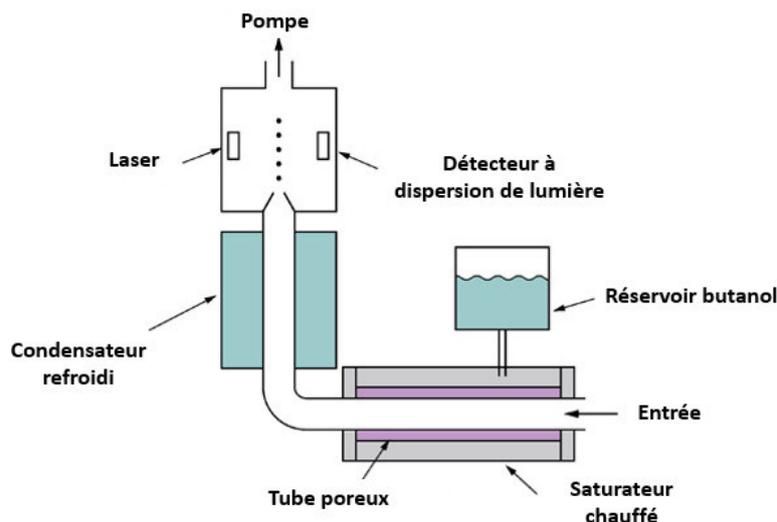


Figure II-12: Schéma d'un UCPC.

II.4 Instruments d'analyse de la phase liquide

II.4.1 Chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution

La caractérisation des échantillons liquides a été réalisée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) avec une sonde d'électrospray par une ionisation à chaud (H-ESI) en mode positif et négatif. Le chromatographe est un système HPLC Ultimate 3000 Dionex (Thermo Scientific, USA) comprenant un dégazeur, une pompe quaternaire, un passeur d'échantillons réfrigéré et un four à colonne ainsi qu'un détecteur UV-visible à barrettes de diode. Une colonne chromatographique HSS T3 Acquity (1,8 μm , 2,1 x 100 mm, waters) a été utilisée pour la séparation des composés. Le spectromètre de masse de type Orbitrap Q-Exacte (Thermo Scientific, USA) a une résolution maximum de 140 000 à 200 m/z. L'Orbitrap a été utilisé en mode full-scan sur une gamme de masse-sur-charge allant de 50 à 750 m/z. La calibration de l'appareil était réalisée quotidiennement à partir d'une solution d'acétate de sodium à 2 mM. Le delta maximum accepté lors de la calibration était de 0,5 ppm.

a) Principe

L'ionisation par électronébuliseur disperse les ions de la phase liquide sous forme de gouttelettes chargées électriquement. Le schéma figure II-13 détaille le fonctionnement de cette source. L'échantillon liquide pénètre l'aiguille H-ESI ; une différence de potentiel (-3 ou

+3,7 kV) est appliquée entre cette aiguille et le capillaire de transfert au niveau du cône. L'échantillon va alors être vaporisé en fines gouttelettes chargées électriquement en surface grâce au champ électrique créé. A mesure que le solvant s'évapore, la densité de la charge électrique à la surface des gouttelettes augmente. L'évaporation du solvant est favorisée par un gaz auxiliaire chauffé. La densité de charge croît jusqu'à atteindre un seuil critique appelé « limite de Rayleigh ». Les répulsions coulombiennes entre les charges égalent alors les forces cohésives de la tension de surface du liquide. Les gouttelettes se subdivisent en gouttelettes de plus en plus petites jusqu'à l'obtention de gouttelettes minuscules. Les ions sont alors projetés en phase gazeuse par répulsions électrostatiques puis pénètrent dans le spectromètre de masse où ils sont analysés.

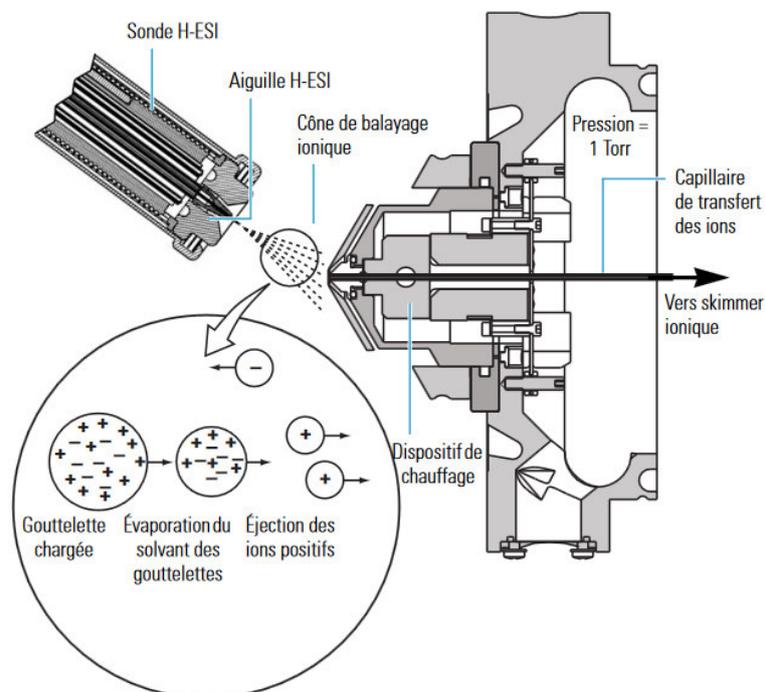


Figure II-13 Schéma de la source électrospray et du processus d'ionisation d'après le manuel du constructeur (<https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html>).

Après l'étape d'ionisation, les ions sont en phase gazeuse et entrent dans le tube de transfert avant d'être guidés jusqu'au déflecteur grâce aux lentilles « S-lens » (cf figure II-13). A l'intérieur du déflecteur (flatapole), une tension oscillante est appliquée sur les ions permettant de courber la trajectoire des ions. Un espace de 2 mm entre chacune des barres du flatapole permet l'évacuation des clusters et des gouttes (Michalski et al., 2011). La production des ions par la source est continue, toutefois les ions sont d'abord stockés dans un piège linéaire, puis transféré dans une « C-trap ». Ce piège à ions à la forme d'un C est

équipé d'une porte électrostatique et d'une « trap-électrode » située à la fin du piège. Les ions vont peu à peu perdre leur énergie cinétique par collision avec le gaz avant d'être transférés dans l'Orbitrap. Le schéma de la figure II-14 illustre les différentes parties mentionnées précédemment. Le Q-Exactive est composé d'une électrode creuse en forme de baril, dans laquelle se trouve une électrode en forme de fuseau (figure II-15). Un voltage entre les deux électrodes est appliqué pour créer un champ électrique statique, en opposition au champ électrostatique dynamique créé dans le cas d'un quadripôle. Le champ électrique est plus faible au centre de l'Orbitrap. Les ions sont injectés par paquets tangentiels à ce champ électrique.

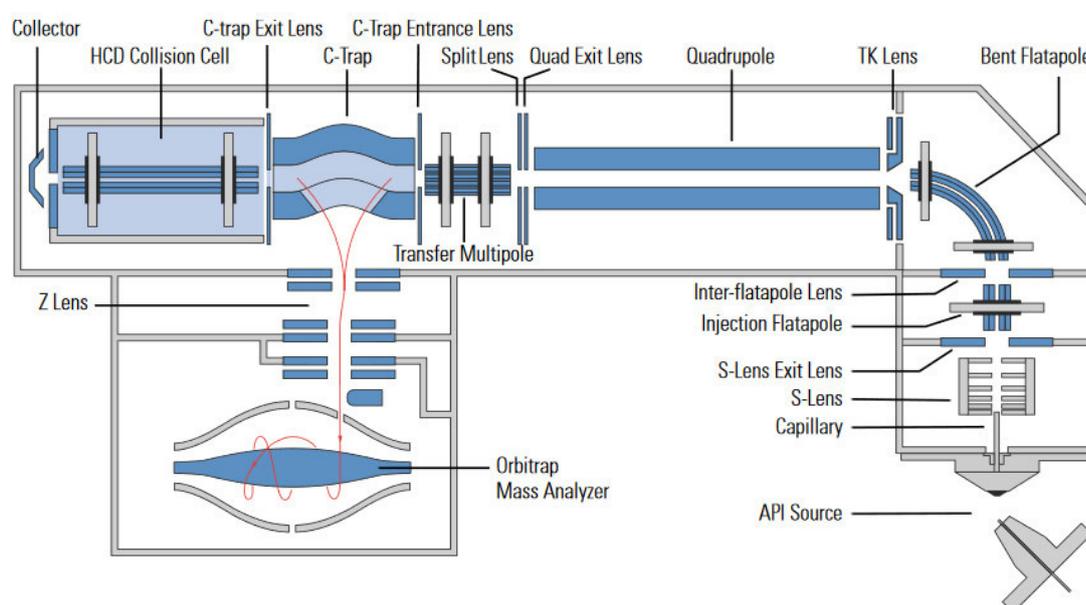


Figure II-14 Schéma de l'Orbitrap Q-Exactive d'après le manuel du constructeur (<https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html>).

L'Orbitrap étant un piège ionique, la stabilité des ions est gouvernée par l'équation de Mathieu. Le champ électrostatique dans la cellule Orbitrap est décrit par l'équation suivante :

$$U(r, z) = \frac{k}{2} \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} (R_m)^2 \ln \left[\frac{r}{R_m} \right] + C \quad \text{E.2.17}$$

Avec k la courbure du champ déterminé par la forme des électrodes et le potentiel appliqué, C une constante, R_m le rayon caractéristique de l'Orbitrap et r et z les coordonnées cylindriques.

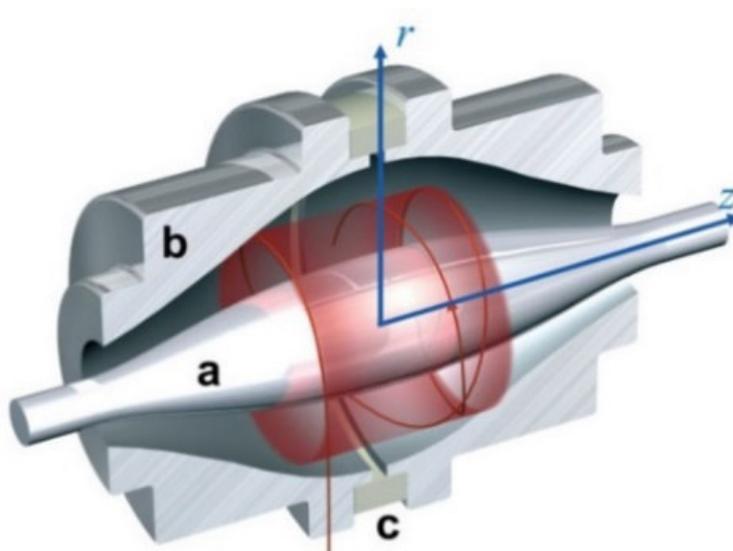


Figure II-15 Simulation des ions dans l'Orbitrap. Figure extrait de l'article : Orbitrap Mass Analyzer – Overview and Applications in Proteomics (Scigelova and Makarov, 2006) (pages 16–21).

Les ions piégés dans la trappe vont suivre une trajectoire complexe correspondant à une spirale autour de l'électrode creuse. Cette trajectoire résulte de la combinaison de rotations autour de l'électrode centrale et de l'oscillation le long de l'axe z. La trajectoire peut être décomposée en un mouvement circulaire et un mouvement axial. Trois fréquences décrivent alors le mouvement des ions (Watson and Sparkman, 2008) :

-la fréquence de rotation ω_φ :

$$\omega_\varphi = \frac{\omega_z}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 1} \quad \text{E.2.18.}$$

-la fréquence d'oscillation radiale ω_r :

$$\omega_r = \omega_z \sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 2} \quad \text{E.2.19.}$$

-la fréquence d'oscillation axiale ω_z :

$$\omega_z = \sqrt{\frac{k}{m/z}} \quad \text{E.2.20.}$$

avec k la courbure du champ déterminé par la forme des électrodes et le potentiel appliqué, m la masse de l'ion et z la charge de l'ion.

La fréquence d'oscillation axiale est la seule exploitable car elle est indépendante des paramètres initiaux à savoir R_m et R le rayon du mouvement de rotation. Les oscillations sont enregistrées à l'aide de deux électrodes situées à chaque extrémité de l'Orbitrap. Le courant induit par l'oscillation est traité par transformée de Fourier optimisée (eFT™) afin d'obtenir un signal en rapport m/z à partir des fréquences détectées.

b) Paramètres et conditions d'utilisation

L'instrument peut être utilisé de deux manières différentes, en passant par le système de chromatographie ou en injection directe. Dans le second cas, l'échantillon est injecté dans le spectromètre de masse directement. Cette méthode permet de diminuer le temps de préparation de l'échantillon ainsi que celui de l'analyse. Toutefois, l'absence de séparation peut entraîner des phénomènes de suppression d'ions. Chacun des deux modes a été utilisé selon la série d'analyse réalisée.

La chromatographie en phase liquide haute performance était opérée avec un éluant préparé à partir du mélange de deux solutions d'eau et d'acétonitrile ultra-pur (Quality LC-MS, WATERS) toutes deux dopées en acide formique à hauteur de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $10 \mu\text{L}$ de l'échantillon était alors prélevé.

En injection directe, une seringue de $500 \mu\text{L}$ (SGE Analytical Science) était placée sur un poussoir automatique (Chemyx F100T2 Syringe Digital Pump, Thermo Fisher) générant un débit de $10 \mu\text{L min}^{-1}$.

II.4.2 Chromatographie ionique

Afin de déterminer la composition de la partie inorganique des films présents sur les surfaces, les échantillons issus de la campagne de mesure présentée en chapitre VI ont été analysés à l'aide d'une chromatographie à échange d'ions 881 Compact IC pro, Metrohm couplé au 800 Dosino, Metrohm (Figure II-16).



Figure II-16 : Image du 800 Dosino à gauche de la chromatographie ionique 881 Compact IC pro, Metrohm

a) Principe

L'instrument est composé d'une colonne chromatographique, contenant une résine échangeuse d'ions (Metrosep A Supp 10 – 50/4.0). Sur cette résine sont greffés des cations avec lesquels vont pouvoir interagir les anions présents dans l'éluant (carbonate/bicarbonate). Lorsque l'échantillon est injecté dans la colonne, les anions, ayant une affinité protonique supérieure à l'éluant, vont se lier aux cations de la résine. Au cours de l'analyse, les anions de l'échantillon présents sur la résine d'échangeuse d'ions vont être élués en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est séparée puis détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

Un système d'automatisation permet l'analyse successive d'un grand nombre d'échantillons. Le 800 Dosino est utilisé afin de rincer la colonne avec l'échantillon afin d'éviter les problèmes de contamination croisée d'échantillons.

b) Paramètres et conditions d'utilisation

L'éluant utilisé était une solution équimolaire de carbonate et bicarbonate de sodium à 5 mmol L⁻¹ à un débit de 1 mL min⁻¹. La température de la colonne était maintenue à 318,15 K. 20 µL de l'échantillon étaient injectés. Une calibration en sulfate et nitrate avait été réalisée

au préalable. Seuls les anions ont été analysés ici du fait de leur rôle plus important dans les processus photochimiques (sulfate, nitrate, chlorure).

II.4.3 Résonance magnétique nucléaire

La caractérisation des films de furfural a été réalisée par résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN) avec un spectromètre 400 MHz Bruker AVANCE HD (champ magnétique de l'aimant à 9,4 Tesla) (Figure II-17) équipé d'une sonde BBFO 5 mm et d'un passeur d'échantillons (16 positions).

Le pilotage du spectromètre ainsi que le traitement des données RMN sont réalisés avec le logiciel Bruker Topspin.



Figure II-17 : Bruker AVANCE HD (400 MHz) <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/avance-neo.html>

a) Principe

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 , les spins nucléaires des atomes vont s'orienter parallèlement au sens de ce champ. Du fait de la différence de population des spins s'orientant parallèlement ou antiparallèlement (selon la loi de Boltzmann), il en résulte une composante magnétique résiduelle incohérente alignée au champ \vec{B}_0 et précessant à une fréquence spécifique ω_0 (radians s^{-1}) au noyau et à l'intensité du champ \vec{B}_0 (fréquence de Larmor).

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{E.2.21.}$$

avec γ le rapport gyromagnétique et B_0 l'intensité du champ magnétique \vec{B}_0 .

Lorsqu'on applique un second champ magnétique orthogonal \vec{B}_1 sous forme d'une impulsion radiofréquence égale à la fréquence de Larmor, un phénomène de résonance est observé: la composante magnétique résultante bascule dans le plan transversal et la fréquence de résonance de chaque spin devient cohérente (composante transversale). Lorsque cette perturbation est arrêtée, chaque spin revient à sa position d'équilibre le long de l'axe du champ \vec{B}_0 et la cohérence se perd progressivement. Le déphasage de cette composante transversale correspond au signal RMN enregistré, c'est à dire une décroissance de l'induction libre (FID : free induction decay). Le signal est alors traité par transformée de Fourier permettant d'obtenir la fréquence propre de chaque type de spin (noyau). En effet, l'environnement électronique des noyaux influe sur la fréquence de résonance de ceux-ci. Cette variation est infime par rapport à la fréquence de résonance des noyaux. Le déplacement chimique (δ , ppm) est calculé selon l'équation suivante :

$$\delta = \frac{B_0 - B}{B_0} 10^6 \quad \text{E.2.22.}$$

b) Paramètres et conditions d'utilisation

Les films analysés par RMN étaient dans un premier temps dissous dans 1 mL de Diméthylsulfoxyde-d6 dont 600 μL étaient ensuite prélevés et injectés dans un tube d'échantillonnage spécifique à l'instrument. La fréquence de l'aimant était de 400,13 MHz. Un angle de bascule de 30° (3,1 μs) avec un temps de relaxation de 1 s et un temps d'acquisition de 5 s étaient utilisés. 16 spectres par analyse étaient collectés sur une gamme de déplacement chimique de 20 ppm (8 kHz).

II.4.4 Spectroscopie UV

Les analyses de spectroscopie UV ont été conduites à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 60 UV-Vis, Agilent Technologies. L'instrument utilise comme source de lumière une lampe flash pulsée Xenon. La lumière émise est dirigée vers un réseau de diffraction à partir d'un système optique composé de plusieurs miroirs. Le réseau de diffraction permet de sélectionner la gamme de longueurs d'onde analysée. Ce rayon incident est détecté une première fois par une photodiode. Le signal obtenu est alors utilisé comme référence et sera soustrait par la suite au signal issu de l'échantillon. Après le signal référent obtenu, la lumière est envoyée en direction de l'échantillon contenu dans une cellule d'absorption

transparent en quartz. Un second détecteur situé derrière l'échantillon analyse la lumière restante (Figure II-18). La concentration de l'échantillon est alors accessible à partir de la loi de Beer-Lambert.

Les analyses ont été réalisées sur la gamme de longueurs d'onde 200-800 nm. La vitesse du scan était réglée à 600 nm min⁻¹ avec une mesure tous les 0,5 nm. La cuve utilisée était une CV10Q3500F – 3500 µL Macro Fluorescence Cuvette with Cap, Thorlabs. Un blanc était réalisé entre chaque analyse afin de confirmer que la ligne de base était stable.

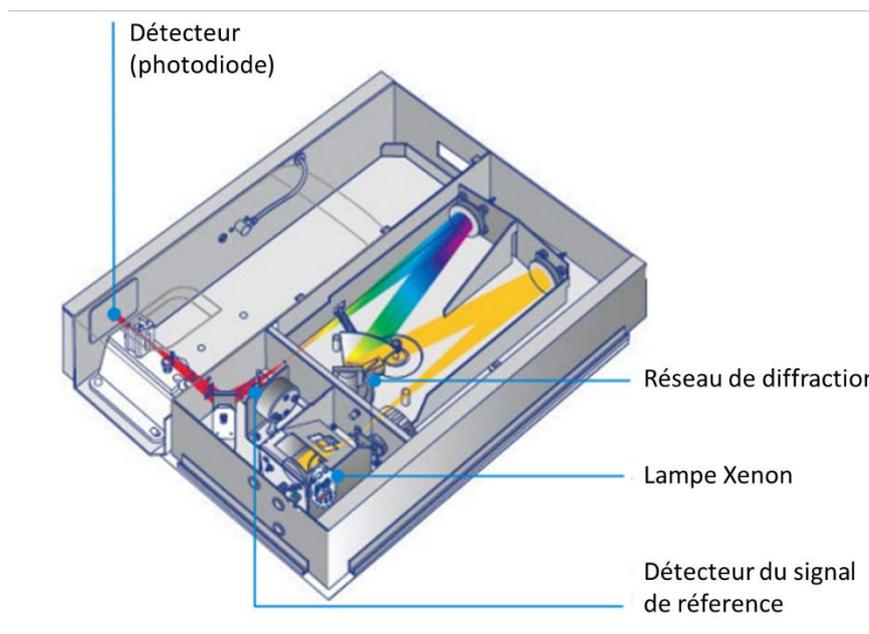


Figure II-18 : Schéma de spectrophotomètre Cary 60 UV-Vis, Agilent Technologies, (https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/5991-6592_Agilent_Mol_Spectroscopy_Hardware_EN.pdf)

II.5 Optimisation de la détection d'acides gras par Acquisition en Temps réel-Temps de vol-Spectrométrie de Masse (DART-TOF-MS)

Dans le cadre du projet Européen (CORDIS - Community Research and Development Information Service), en collaboration avec plusieurs pays hors Union Européenne, MARSU (MARine atmospheric Science Unravelled), une analyse de la microcouche à la surface de l'océan a été réalisée. Les échantillons ont été collectés par une précédente doctorante au Cap Vert en septembre 2017. L'analyse de ces échantillons avait pour but de comprendre l'origine de la formation de particules à l'interface eau/air. Certains composés chimiques présents dans cette interface présentent des propriétés chimiques menant à la formation d'aérosols organiques secondaires. L'étude réalisée dans les laboratoires de CIBION à

Buenos Aires, Argentine, consistait à mettre au point une méthode d'analyse de ces échantillons par Direct Analysis in Real Time – Time of Flight – Mass Spectrometry (DART-TOF-MS) afin de cataloguer les espèces chimiques caractéristiques de cette couche (Zabalegui et al., 2020). Cette microcouche étant composée en partie d'acides gras (Ciuraru et al., 2015), des standards de cette famille de composés ont été utilisés lors de l'optimisation de la méthode analytique. L'utilisation de cette technique pourrait alors avoir du potentiel dans l'étude des surfaces en intérieur quant à la détection et la quantification d'acides gras, permettant ainsi de compléter la littérature présente à ce sujet.

a) Optimisation de la méthode d'analyse

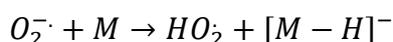
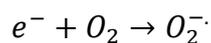
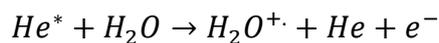
Une source d'ionisation DART® SVP (IonSense Inc., Massachusetts, USA) a été couplée à un spectromètre de masse Xevo G2-S QToF (Waters UK – Waters Corporation, Wilmslow, UK) à l'aide d'une interface VAPUR® (IonSense Inc., Massachusetts, USA) (Figure II-19).



Figure II-19 : Instrument DART-TOF-MS

La source DART est une technique d'ionisation par plasma sous air ambiant capable d'analyser des solides, liquides et des gaz. L'échantillon (liquide ici) est déposé sur une « mesh » en acier inoxydable qui est laissée à sécher sous la hotte. Cette mesh est alors exposée à un flux d'air chaud d'atomes d'hélium (He) ou de molécules d'azote métastables. Les analytes suivent une désorption thermique avant d'être ionisés par un mécanisme de transfert de charge et proton et enfin aspirés dans le spectromètre de masse.

L'échantillon peut être ionisé positivement et négativement afin de favoriser l'analyse de familles de molécules. Dans l'étude réalisée, le mode d'ionisation négative a été sélectionné suite à l'analyse de standards. Le mécanisme d'ionisation en mode négatif est décrit ci-dessous :



La source d'ionisation DART a été optimisée au préalable en se basant sur l'analyse de 28 standards. Ces standards sont des acides aminés (Zäncker et al., 2017), des acides gras (Chance et al., 2018) et des sucres (Compiano et al., 1993), composés suspectés d'être présents à la surface de l'océan. La position de la mesh par rapport à la source a été ajustée à 2,5 cm afin de minimiser la distance Source-Echantillon et d'obtenir la meilleure sensibilité. Le flux d'hélium a été choisi du fait d'une meilleure sensibilité par rapport à celle obtenue avec un flux d'azote. La température du flux de 573 K a été sélectionnée afin de désorber un maximum de composé tout en évitant leur dégradation thermique.

La calibration du spectromètre de masse (50-850 m/z) était réalisée en « transmission mode » a été développé en utilisant un mix de différents standards préparé dans H₂O/MeOH (1/1). Les signaux de différents ions adduits tels que le 2-cyanoguanidine, le maléate d'énalapril, l'acide mercaptosuccinique, l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque, le flécaïnide et le lacosamide ont été utilisés pour la calibration du TOF. La résolution de l'instrument a été mesurée à 23000 largeur à mi-hauteur avec une précision en masse de 0,2 mDa à m/z = 275,1925.

Les premières analyses ont indiqué qu'une contamination croisée des échantillons était possible. Une répartition des échantillons sur la « mesh », espacés par des blancs a donc été adoptée afin de minimiser cet effet.

Lors des premières analyses, les masses analysées n'étaient pas stables. Pour pallier cette instabilité, l'acide stéarique, un contaminant présent dans tous les échantillons, ainsi que les blancs, a été utilisé en tant que « lock mass ». Lors du traitement de données, la masse de ce composé était suivie afin de contrôler la déviation en masse et la corriger si nécessaire.

Afin de contrôler l'exactitude des masses analysées, le maléate d'énalapril est placé sur chaque mesh en position 3 et sa masse est contrôlée lors de l'analyse. Sa masse théorique [M-H]⁻ est de m/z = 375,1925. Lors de l'analyse de 11 « mesh » différentes, la masse retrouvée était de 375,1923 ± 0,0003.

b) Préparation de l'échantillon

Les échantillons prélevés dans l'océan ont été séparés en aliquot de 8 mL puis lyophilisés et stockés à 193,2 K. Ils contenaient une forte concentration en sel de l'ordre de 35 g L⁻¹. Les échantillons ont été reconstitués en utilisant 1200 µL d'acétonitrile. Le volume de reconstitution a été choisi afin d'assurer une solubilisation totale de l'échantillon tout en conservant la concentration des analytes la plus élevée possible. Les échantillons reconstitués étaient ensuite passés dans un vortex pendant 5 minutes afin d'extraire les métabolites puis centrifuger pendant 10 minutes à 4861 g, 293,2 K. Ces paramètres ont été choisis afin de favoriser la formation d'un pellet à partir du sel présent dans l'échantillon. Pour chaque échantillon, 500 µL du surnageant étaient collectés pour les analyses. 3 gouttes de 20 µL étaient déposées sur la « mesh » (Figure II-20) puis séchées à 293 K. Ces volumes ont été choisis afin d'éviter une contamination des échantillons voisins tout en permettant de concentrer l'échantillon à la surface sans trop allonger le temps de séchage de l'échantillon.

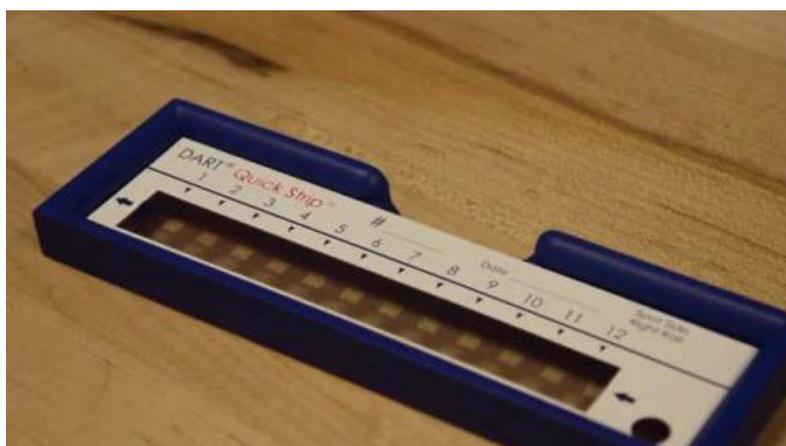


Figure II-20: Mesh utilisée comme support de l'échantillon

Différents blancs ont été préparés à partir d'eau de mer commercialisée et d'eau pure (35,5 g L⁻¹, Sigma Pcode 1002076886, Lot #SLBM4545V). Certains ont suivi le protocole d'échantillonnage manuel et d'autres un protocole automatique (utilisation de l'appareil CATAMARAN) afin de tenir compte des éventuelles contaminations liées aux techniques d'échantillonnages.

La vitesse du support de la « mesh » est réglé à 0,2 mm s⁻¹. Les espaces dédiés aux échantillons étant de 1 cm, la durée d'acquisition pour chaque spot était d'environ 45 s.

II.6 Références

- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T., Molina, M.J., 2001. The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest. *J. Phys. Chem. A* 105, 9415–9421. <https://doi.org/10.1021/jp0114034>
- Biasioli, F., Gasperi, F., Yeretjian, C., Märk, T.D., 2011. PTR-MS monitoring of VOCs and BVOCs in food science and technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, Biogenic Volatile Organic Compounds S.I.* 30, 968–977. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.03.009>
- Cano-Ruiz, J.A., Kong, D., Balas, R.B., Nazaroff, W.W., 1993. Removal of reactive gases at indoor surfaces: Combining mass transport and surface kinetics. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 2039–2050. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90276-5](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90276-5)
- Cappellin, L., Karl, T., Probst, M., Ismailova, O., Winkler, P.M., Soukoulis, C., Aprea, E., Märk, T.D., Gasperi, F., Biasioli, F., 2012. On Quantitative Determination of Volatile Organic Compound Concentrations Using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry [WWW Document]. <https://doi.org/10.1021/es203985t>
- Chance, R.J., Hamilton, J.F., Carpenter, L.J., Hackenberg, S.C., Andrews, S.J., Wilson, T.W., 2018. Water-Soluble Organic Composition of the Arctic Sea Surface Microlayer and Association with Ice Nucleation Ability. *Environ. Sci. Technol.* 52, 1817–1826. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04072>
- Ciuraru, R., Fine, L., Pinxteren, M. van, D’Anna, B., Herrmann, H., George, C., 2015. Unravelling New Processes at Interfaces: Photochemical Isoprene Production at the Sea Surface. *Environ Sci Technol* 49, 13199–13205. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02388>
- Compiano, A.-M., Romano, J.-C., Garabetian, F., Laborde, P., de la Giraudière, I., 1993. Monosaccharide composition of particulate hydrolysable sugar fraction in surface microlayers from brackish and marine waters. *Marine Chemistry* 42, 237–251. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90015-G](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90015-G)
- Delmas, R., Mégie, G., 2015. *Physique et chimie de l’atmosphère: 2e édition.* Humensis.
- DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., 1997. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling.*
- Ferm, M., Sjödin, A., 1985. A sodium carbonate coated denuder for determination of nitrous acid in the atmosphere. *Atmospheric Environment (1967)* 19, 979–983. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90243-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90243-4)
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.* Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-257060-5.X5000-X>
- Gannouni, M.A., 2014. Approche théorique des collisions réactives de type ion-molécule 110-115.

- Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., Lindinger, W., 1995. Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, Honour Biography David Smith 149–150, 609–619. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04294-U](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U)
- Hayeck, N., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Mizzi, A., Gemayel, R., Tlili, S., Maillot, P., Pic, N., Vitrani, T., Poulet, I., Wortham, H., 2015. Monitoring of organic contamination in the ambient air of microelectronic clean room by proton-transfer reaction/time-of-flight/mass spectrometry (PTR-ToF-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* 392, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.09.017>
- Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P., 2001. A New Instrument To Measure Gaseous Nitrous Acid (HONO) in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3207–3212. <https://doi.org/10.1021/es000303t>
- Kosmas, A.M., 1984. The average $\cos \delta$ approach to the theoretical calculation of thermal energy ion-dipolar molecule reaction rate constant. *Journal de Physique Lettres* 45, 1083–1089. <https://doi.org/10.1051/jphyslet:0198400450220108300>
- Li, M., Cappellin, L., Xu, J., Biasioli, F., Varotto, C., 2020. High-throughput screening for in planta characterization of VOC biosynthetic genes by PTR-ToF-MS. *J Plant Res* 133, 123–131. <https://doi.org/10.1007/s10265-019-01149-z>
- Lindinger, W., Jordan, A., 1998. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chem. Soc. Rev.* 27, 347–375. <https://doi.org/10.1039/A827347Z>
- Michalski, A., Damoc, E., Hauschild, J.-P., Lange, O., Wiegand, A., Makarov, A., Nagaraj, N., Cox, J., Mann, M., Horning, S., 2011. Mass Spectrometry-based Proteomics Using Q Exactive, a High-performance Benchtop Quadrupole Orbitrap Mass Spectrometer. *Mol Cell Proteomics* 10. <https://doi.org/10.1074/mcp.M111.011015>
- Mochalski, P., Shuster, G., Leja, M., Unterkofler, K., Jaeschke, C., Skapars, R., Gasenko, E., Polaka, I., Vasiljevs, E., Shani, G., Mitrovics, J., Mayhew, C.A., Haick, H., 2019. Non-contact breath sampling for sensor-based breath analysis. *Journal of Breath Research* 13, 036001. <https://doi.org/10.1088/1752-7163/ab0b8d>
- Ndour, M., D'Anna, B., George, C., Ka, O., Balkanski, Y., Kleffmann, J., Stemmler, K., Ammann, M., 2008. Photoenhanced uptake of NO₂ on mineral dust: Laboratory experiments and model simulations. *Geophysical Research Letters* 35. <https://doi.org/10.1029/2007GL032006>
- Platt, U., Perner, D., Harris, G.W., Winer, A.M., Pitts, J.N., 1980. Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption. *Nature* 285, 312–314. <https://doi.org/10.1038/285312a0>
- Ponczek, M., George, C., 2018. Kinetics and Product Formation during the Photooxidation of Butanol on Atmospheric Mineral Dust. *Environ. Sci. Technol.* 52, 5191–5198. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06306>
- R'mili, B., Temime-Roussel, B., Monod, A., Wortham, H., Strekowski, R., 2018. Quantification of the gas phase methyl iodide using O₂⁺ as the reagent ion in the PTR-ToF-MS technique.

International Journal of Mass Spectrometry 431, 43–49.
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.06.003>

Scigelova, M., Makarov, A., 2006. Orbitrap mass analyzer--overview and applications in proteomics. *Proteomics* 6 Suppl 2, 16–21. <https://doi.org/10.1002/pmic.200600528>

Strekowski, R., Alvarez, C., Petrov-Stojanović, J., Hagebaum-Reignier, D., Wortham, H., 2019. Theoretical chemical ionization rate constants of the concurrent reactions of hydronium ions (H₃O⁺) and oxygen ions (O₂⁺) with selected organic iodides. *Journal of Mass Spectrometry* 54, 422–428. <https://doi.org/10.1002/jms.4349>

Watson, J.T., Sparkman, O.D., 2008. *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation*, 4th Edition. <https://doi.org/10.1021/ed086p810.1>

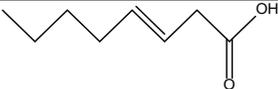
Zäncker, B., Bracher, A., Röttgers, R., Engel, A., 2017. Variations of the Organic Matter Composition in the Sea Surface Microlayer: A Comparison between Open Ocean, Coastal, and Upwelling Sites Off the Peruvian Coast. *Front Microbiol* 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02369>

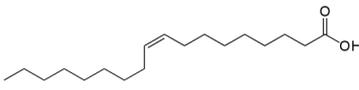
Chapitre III

Chapitre III : Etude photochimique de films constitués d'acides gras

Les acides gras sont omniprésents dans l'environnement intérieur. Leur ubiquité résulte de leur émission à partir de la peau (Hahti and Horning, 1963) ainsi que de la cuisson des aliments (Abdullahi et al., 2013). Leurs concentrations en surface peuvent atteindre plusieurs $\mu\text{g m}^{-2}$ (Liu et al., 2003) et représenteraient une fraction importante de la matière organique des films en intérieur (Or et al., 2018). L'étude de la photochimie des acides gras à l'interface air/solide permettra donc une meilleure compréhension des processus photochimiques pouvant avoir lieu sur les surfaces dans les habitations. La photochimie de cinq acides gras saturés de longueurs de chaînes différentes ainsi que trois acides gras insaturés a été étudiée. Dans ce chapitre, la formation de radicaux à partir de la photochimie de l'acide oléique sera suivie à partir de la capture de NO et de la formation de HONO et NO₂. La formation de HONO par des processus photosensibilisés sera discutée avec le dopage des films d'acide gras par du nitrate de potassium. Une méthode analytique développée pour caractériser et quantifier les acides gras dans les films sera également exposée à la fin de ce chapitre.

Tableau III-1 : Liste des composés chimiques utilisés lors de l'étude

Composé	Structure chimique	Fournisseur	Pureté	Point de fusion (K)
Acide octanoïque (C8:0)	CH ₃ -(-CH ₂) ₆ -COOH	Sigma Aldrich	98%	289,9
Acide 3-octénoïque (C8:1)		Sigma Aldrich	CPR	278-279
Acide nonanoïque (C9:0)	CH ₃ -(-CH ₂) ₇ -COOH	Sigma Aldrich	97%	285,7
Acide décanoïque (C10:0)	CH ₃ -(-CH ₂) ₈ -COOH	Sigma Aldrich	99%	304,8
Acide 3-décénoïque		Sigma Aldrich	CPR	285,2

(C10:1)				
Acide dodécanoïque (C12:0)	$\text{CH}_3\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_{10}\text{-COOH}$	Sigma Aldrich	98%	316,4
Acide stéarique (C18:0)	$\text{CH}_3\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_{16}\text{-COOH}$	Sigma Aldrich	≥98,5%	342,5
Acide oléique (C18:1)		Alfa Aesar	99%	286,6
Nitrate de potassium	KNO_3	Sigma Aldrich	≥99,0%	607,2

CPR : Norme de production de Sigma-Aldrich

III.1 Photochimie des acides gras

La photochimie des acides gras est un sujet relativement nouveau (Alpert et al., 2017; Ciuraru et al., 2015; Rossignol et al., 2016; Tinel et al., 2016) qui a été étudié dans le cadre des émissions provenant de la microcouche à la surface des océans, riche en acides gras (Ciuraru et al., 2015). L'acide nonanoïque, composé n'absorbant pas au-delà de 280 nm, peut produire de nombreux COV ainsi qu'être un précurseur d'aérosols lorsqu'il est irradié à la surface d'une couche d'eau.

La présence des acides gras sur les surfaces en intérieur (Liu et al., 2003; Or et al., 2018) peut donc laisser penser que ces composés peuvent également jouer un rôle dans la chimie de l'air intérieur lorsqu'ils sont soumis à des irradiations UV. Dans cette première partie les émissions de COVs à partir de films d'acide gras pur seront étudiées et un mécanisme sur leur photochimie sera proposé.

III.1.1 Emission de COV

La photochimie des acides gras saturés octanoïque, nonanoïque, décanoïque, dodécanoïque et stéarique a été analysée par PTR-ToF-MS en utilisant l'ion hydronium comme ion primaire. L'analyse d'acide gras par PTR-TOF-MS a déjà été réalisée dans le cadre d'une précédente étude (Hartungen et al., 2004). Cependant cette étude se focalisait sur l'analyse d'acide gras de masses faibles. Les paramètres ont alors été adaptés pour les composés analysés dans cette étude. Le débit à l'entrée de l'instrument était réglé à 100 mL min^{-1} et

celui de l'eau utilisée pour produire les ions hydroniums à $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. La pression dans le drift était réglée à 2,20 mbar, la température à l'entrée de l'instrument était de 333,2 K et celle de la chambre à réaction de 353,2 K. La tension dans la chambre était de 600 V. La valeur de E/N obtenue à partir de ces paramètres était de 125 Td. Il est estimé qu'à partir de 120 Td tous les ions sont convertis en ions $[M+H]^+$ car les clusters $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ ne sont plus formés dans la source d'ionisation (de Gouw et al., 2003) (figure III-1).

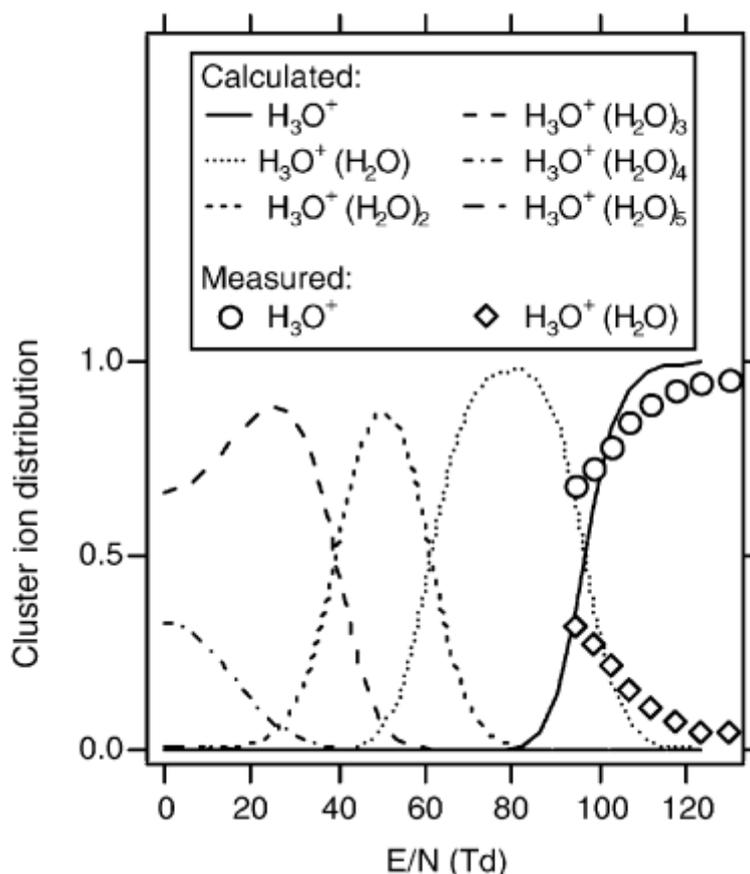


Figure III-1 Formation de clusters d'eau selon les valeurs de E/N utilisées (de Gouw et al., 2003)

Dans le cas de certains acides gras insaturés, les températures dans le drift et dans l'inlet ont été augmentées à 373,2 et 363,2 K respectivement afin d'éviter la condensation de ces composés à l'entrée de la source, ce qui provoquerait un défaut de pression dans la chambre de réaction. Ces changements modifiaient la valeur de E/N, qui valait alors 130 Td. Ce changement reste cependant faible et ne devrait pas trop impacter la fragmentation des composés analysés (Romano and Hanna, 2018). Dans le cas de l'acide oléique, sa photochimie n'a pas pu être observée dans les conditions citées au-dessus. Une étude réalisée sur l'analyse de composés organiques dont l'acide oléique par PTR-TOF-MS a choisi

de travailler à une valeur de $E/N = 100$ Td afin de réduire les effets de fragmentations (Müller et al., 2017). C'est pourquoi, l'analyse de l'acide oléique a été réalisée avec un $E/N = 100$ Td, avec $U_{\text{drift}} = 400\text{V}$ et $P_{\text{drift}} = 2,30$ mbar.

Les acides gras saturés étaient analysés en réglant la température du tube à écoulement 1 K au-dessus du point de fusion du composé afin de le maintenir à l'état liquide dans le réacteur permettant une meilleure répartition sur l'ensemble de la surface. Dans le cas de certains acides, pour des raisons similaires à celle évoquée précédemment, la température a été diminuée afin de réduire la pression de vapeur saturante du composé et ainsi éviter une surconcentration de l'échantillon en phase gaz. Pour les acides gras insaturés, l'analyse a été réalisée à $T = 298,2$ K afin de satisfaire des conditions plus réalistes.

Afin d'éviter la condensation des différents composés dans les tubes en Téflon en aval du réacteur, ceux-ci étaient thermorégulés à 333,2 K à l'aide d'un régulateur de température couplé à une thermocouple simple isolé (PFA,TC Direct).

L'analyse des données était réalisée à partir du logiciel PTR-MS Viewer 3.1.0.12. comme décrit dans le chapitre 2, section II.3.1. La calibration en masse a été réalisée à partir des ions $[\text{H}_3\text{O}^{18}]^+$, $[\text{NO}]^+$ et $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$ dont les masses sont $m/z = 21,0221$; 29,9980 et 59,0497 respectivement ainsi que de la masse de l'acide gras lorsque celui-ci était détectable. Les pics ont été intégrés en suivant des profils gaussiens afin d'éviter l'intégration de multiples composés à la fois. La transmission a été calculée régulièrement et la tension de la galette de microcanaux a été ajustée afin d'obtenir des signaux les plus intenses possibles sans arriver à la saturation du signal de $[\text{H}_3^{18}\text{O}]^+$.

L'abondance relative d'un composé issu de la photochimie des acides gras est calculée en déterminant son signal moyen lors de l'irradiation de l'échantillon puis en le soustrayant à celui obtenu dans l'obscurité. Cette valeur est ensuite divisée par le signal moyen dans l'obscurité pour tenir compte du bruit de fond. L'ensemble des valeurs obtenues pour chacun des composés est alors normalisée. Le résultat final est appelé « abondance relative normalisée ».

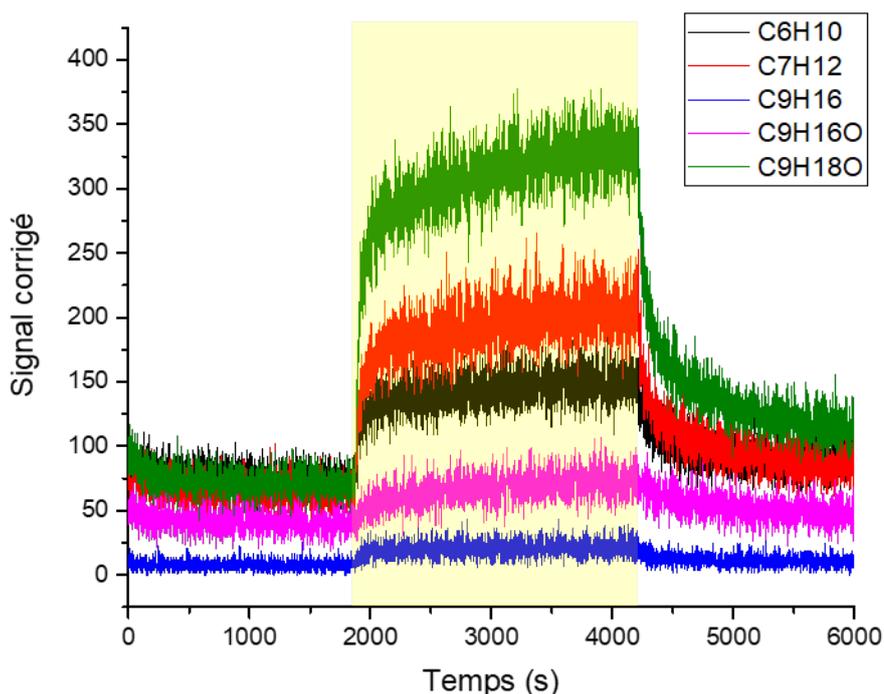


Figure III-2 Photochimie de l'acide décanoïque, $T = 305,9 \text{ K}$, $Q = 300 \text{ mL min}^{-1}$

La figure III-2 montre des composés observés lors de la photochimie d'un film d'acide décanoïque. Il est possible qu'une partie des composés insaturés (C_6H_{10} , C_7H_{12} , C_9H_{14} ...) mineurs observés soit le résultat de déshydratation de composés majeurs. L'étude des motifs de fragmentations des aldéhydes a démontré qu'ils pouvaient être fragmentés, et former différents composés déshydratés (Romano and Hanna, 2018). Ainsi, certains diènes et aldéhydes insaturés observés peuvent ne pas être liés à la photochimie de l'acide gras étudié mais seulement à la fragmentation d'un composé ionique déshydraté dans le drift tube.

Les profils des COV émis à partir des différents acides gras saturés étaient similaires et étaient essentiellement composés d'aldéhydes, d'alcènes et de diènes (Tableau III-2). Deux types de composés étaient formés majoritairement. Le premier est celui résultant de la perte d'un groupement CH_2O de la molécule et le second résulte de la perte d'une molécule d'eau supplémentaire. Ces composés sont surlignés en bleu et en vert respectivement dans le tableau III-2. Le second a été retrouvé en abondance relative plus importante par rapport au premier dans tous les cas sauf celui de l'acide stéarique. Le module Fast-GC a été également testé dans le cadre de l'étude des acides gras. Toutefois, les différents composés

observés en analyse en ligne n'ont pas été retrouvés lors de l'utilisation de la chromatographie gazeuse Fast-GC.

Tableau III-2 : Abondances relatives normalisées des différentes masses formées lors de l'irradiation d'acides gras saturés

m/z	Identification proposée	Abondance relative normalisée				
		C18:0	C12:0	C10:0	C9:0	C8:0
41,04	C3H4		0,03	0,09	0,08	0,20
43,05	C3H6		0,03	0,03	0,11	0,06
45,03	C2H4O	0,02	0,05	0,14		0,28
47,01	CH2O2		0,02	0,02		
55,05	C4H6	0,01	0,03		0,13	0,31
57,07	C4H8		0,03	0,07		0,11
59,05	C3H6O	0,01	0,02	0,17		0,31
61,03	C2H4O2	0,01	0,01			
67,05	C5H6			0,02	0,04	0,19
69,07	C5H8	0,02	0,07	0,61	0,43	0,13
71,08	C5H10		0,01	0,06	0,04	0,24
73,06	C4H8O	0,01		0,16		0,21
75,04	C3H6O2					
81,07	C6H8					0,19
83,09	C6H10		0,06	0,36	0,12	0,25
85,10	C6H12		0,02		0,08	
87,04	C4H6O2	0,01				
87,08	C5H10O	0,01	0,01		0,07	0,07
89,06	C4H8O2	0,01			0,02	
95,08	C7H10					0,14
97,10	C7H12	0,02	0,20	0,10	0,14	1,00
99,08	C6H10O				0,06	
101,09	C6H12O	0,01		0,08		
103,07	C5H10O2					
109,10	C8H12				0,12	
111,12	C8H14	0,03	0,12	0,22	1,00	
113,09	C7H12O			0,05		0,17
115,11	C7H14O					0,50
117,09	C6H12O2	0,01				
123,11	C9H14			0,14	0,06	
125,13	C9H16	0,02		1,00	0,07	
127,11	C8H14O				0,14	
129,12	C8H16O	0,01	0,02		0,53	
139,11	C9H14O					
141,13	C9H16O			0,10		
143,14	C9H18O	0,01		0,72		
145,12	C8H16O2					
151,14	C11H18		0,03			

153,16	C11H20	0,01	1,00			
169,15	C11H20O		0,06			
171,17	C11H22O		0,34			
213,22	C14H28O	0,18				
223,25	C16H30					
225,26	C16H32	0,24				
227,24	C15H30O	0,34				
235,25	C17H30	0,08				
237,26	C17H32	0,63				
239,27	C17H34	0,17				
241,25	C16H32O	0,69				
253,25	C17H32O	0,39				
255,27	C17H34O	1,00				

Dans le cas des acides gras insaturés 3-octénoïque et 3-décénoïque, une photochimie semblable a été observée avec la formation abondante des composés [M-CH₂O] et [M-CH₄O₂] lors de l'irradiation de l'échantillon. Cependant, dans le cas de l'acide 3-octénoïque particulièrement, la formation abondante du composé C₃H₄O est observée. Ce composé est également retrouvé dans la photochimie de l'acide 3-décénoïque tandis que le composé C₄H₈O ne varie que très peu avec l'irradiation. La formation de ce composé semble donc être en relation avec la position de la double liaison et non la longueur de la chaîne et est absente lors de l'irradiation de l'acide octanoïque et décénoïque. Cette photochimie est donc caractéristique des acides gras insaturés uniquement. Le mécanisme à l'origine de la formation de C₃H₄O (surligné en orange dans le tableau III-3) est cependant incertain à l'heure actuelle. Dans le cas de l'acide oléique, la photochimie observée à T = 298,2 K est différente des autres composés. Cependant une comparaison directe est compliquée à cause des conditions expérimentales différentes utilisées. Les composés principaux sont C₁₇H₃₄ et C₁₇H₃₂. Le composé [M-CH₂O] augmente très peu lors de l'irradiation de l'acide oléique et le composé [M-CH₄O₂] n'a pas été observé.

Tableau III-3 : Abondances relatives normalisées des différentes masses formées lors de l'irradiation d'acides gras insaturés

m/z	Identification proposée	Abondance relative normalisée		
		C8:1	C10:1	C18:1
31,02	CH ₂ O	0,10		
39,03	C ₃ H ₂	0,02		
41,04	C ₃ H ₄	0,04	0,08	
43,05	C ₃ H ₆	0,02	0,16	0,01
45,03	C ₂ H ₄ O	0,07	0,12	0,10

47,05	C2H6O			0,06
57,03	C3H4O	1,00	0,32	
57,07	C4H8	0,12	0,19	0,10
69,06	C5H8		0,04	0,08
71,05	C4H6O			0,13
73,06	C4H8O	0,14	0,16	
83,08	C6H10		0,23	0,23
85,1	C6H12			0,15
87,08	C5H10O			0,09
93,07	C7H8			
95,08	C7H10	0,57		
99,01	C4H2O3		0,43	0,04
99,07	C6H10O			0,04
101,09	C6H12O			0,24
111,11	C8H14			0,05
113,09	C7H12O	0,89	0,27	
115,11	C7H14O			0,05
121,1	C9H12		0,45	
123,11	C9H14		1,00	
127,11	C8H14O			0,03
131,1	C7H14O2		0,44	
139,11	C9H14O		0,36	0,05
141,12	C9H16O		0,71	0,07
155,14	C10H18O			0,03
169,15	C11H20O			0,04
183,17	C12H22O			0,00
185,19	C12H24O			0,03
197,21	C14H28			
199,2	C13H26O			
223,23	C16H30			0,06
225,25	C16H32			0,07
237,25	C17H32			0,32
239,27	C17H34			1,00
253,25	C17H32O			0,02

La photoxydation des acides gras peut également entraîner la formation de composés ayant un degré d'oxydation plus élevé tel que l'acide oxononanoïque $C_9H_{16}O_3$, des dimères et des diacides (Rossignol et al., 2016; Tedetti et al., 2007). Ces composés n'ont pas été observés lors des analyses. Selon une étude réalisée sur la détection de composés oxygénés à partir de différentes techniques d'ionisation, le PTR-TOF-MS n'est pas sensible aux composés possédant plus de 2 atomes d'oxygène (Riva et al., 2019) (Figure III-3).

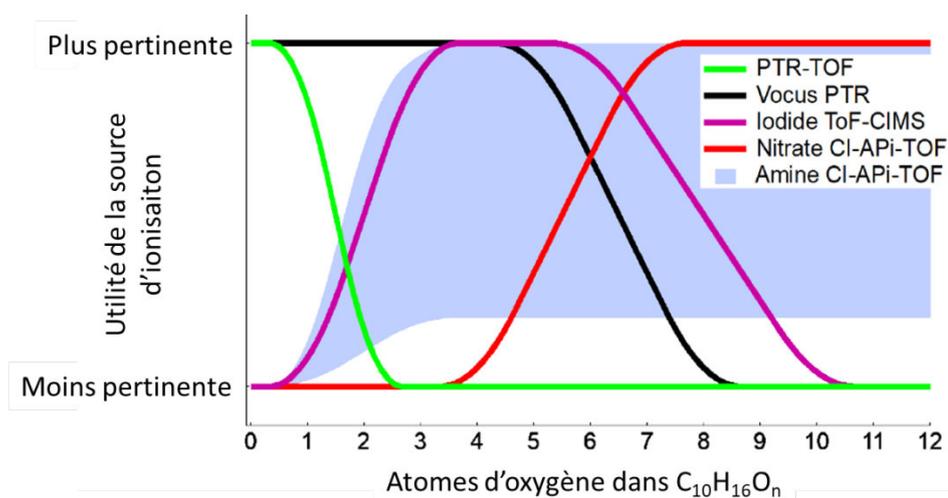


Figure III-3 : Pertinence des techniques d'ionisation en fonction du nombre d'atomes d'oxygène (Riva et al., 2019)

III.1.2 Influence de la température

Lors de l'analyse des acides gras, la température a été modifiée afin de voir si la phase de l'acide gras (solide ou liquide) avait une influence sur le profil d'émission de COV issus de la photochimie. La photochimie de l'acide décanoïque a été étudiée à 3 températures différentes (318, 316 et 307 K). Dans le cas des températures en dessous du point de fusion (317 K), le film était solide. La formation des COV n'était que très peu affectée par le changement de température et de phases (Figure III-4).

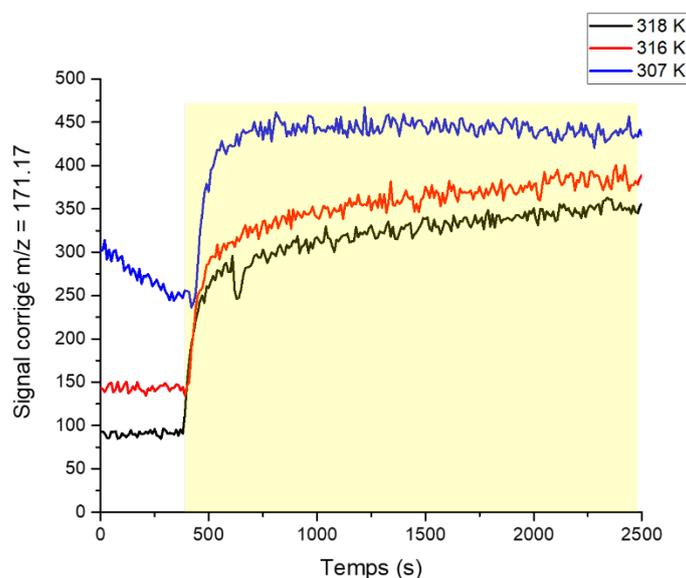


Figure III-4 : Emission du composé $C_{11}H_{22}O$ à partir de la photochimie de l'acide dodécanoïque à différentes températures

Une étude similaire a porté sur la photochimie de l'acide stéarique. La température a été modifiée pendant que l'échantillon était irradié. La température était réglée dans un premier temps à 332,2 K (phase solide) puis 344,2 K (phase liquide) et revient à 332,2 K. Lors de l'augmentation de la température, l'intensité des signaux des composés de masses élevées (> 210 m/z) diminue légèrement avant d'augmenter contrairement à la concentration des composés de masses faibles qui augmentent rapidement dès le changement de température. Lorsque la température est réglée de nouveau à 332,2 K un pic de formation de COV est observable pour les composés des masses élevées (Figure III-5). L'émission de COV de masses élevées issus de la photochimie de l'acide stéarique serait donc inhibée lorsque l'acide gras est en phase liquide.

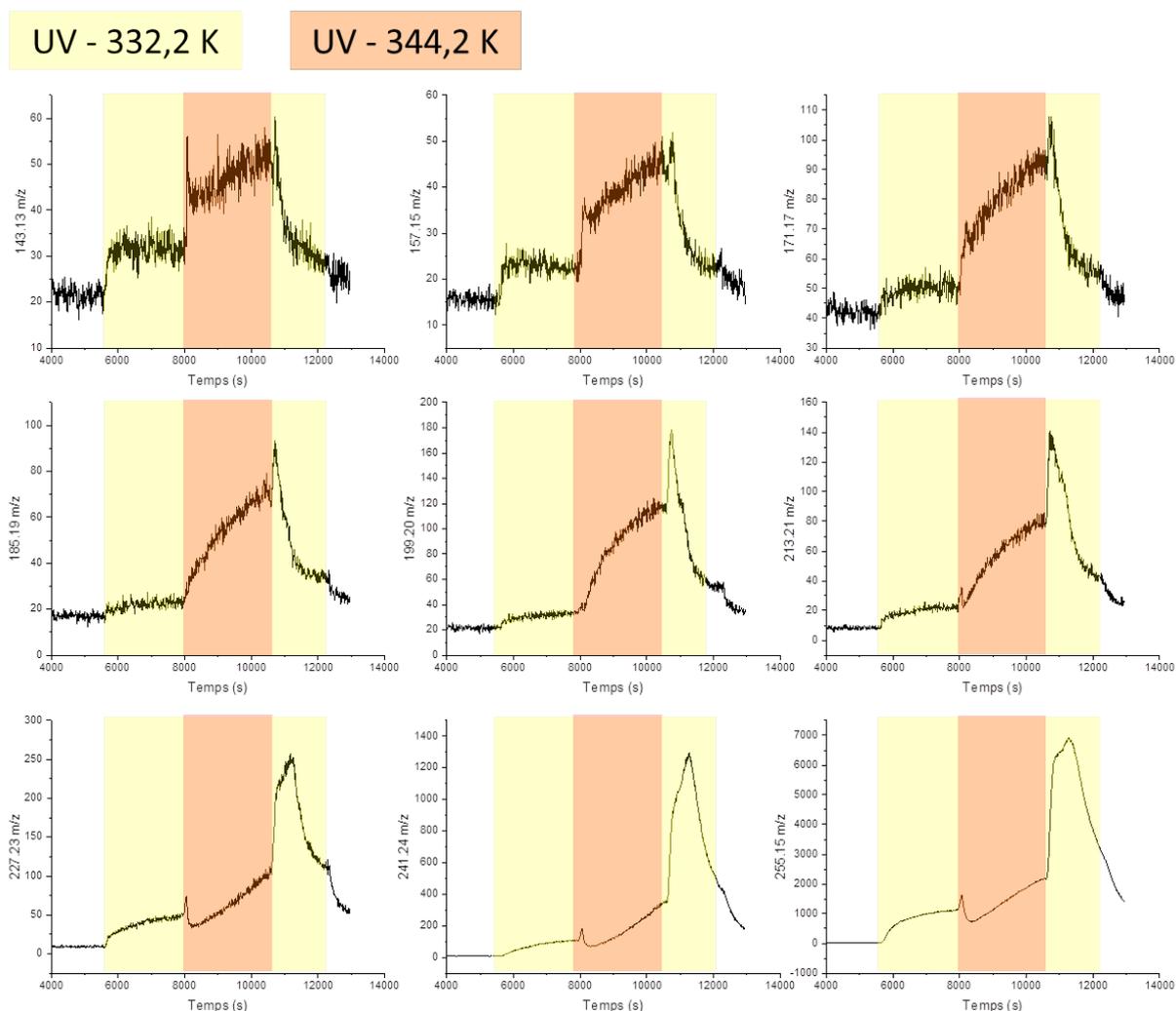


Figure III-5 : Traces de différentes masses issues de la photochimie de l'acide stéarique selon 2 températures (332,2 et 344,2 K) distinctes

III.1.3 Mécanisme réactionnel proposé

L'étude réalisée à l'interface air/eau a démontré que la photochimie de l'acide nonanoïque résultait dans la formation de plusieurs composés majoritaires dont l'aldéhyde insaturé $C_9H_{16}O$ (Rossignol et al., 2016). La formation d'un aldéhyde C_n -insaturé résultant d'une déshydratation d'un acide gras C_n irradié n'a pas été observée. Cette différence pourrait s'expliquer par la méthode d'ionisation différente utilisée dans l'étude de Rossignol et al. où l'ionisation est réalisée à partir de l'ion NO^+ . Cependant les mécanismes réactionnels photochimiques proposés dans la littérature (Alpert et al., 2017; Ciuraru et al., 2015; Rossignol et al., 2016) ne décrivent pas la formation des composés discutés précédemment. Aucune recombinaison des réactifs résultant en la formation de dimères n'a été observée. Ceci pouvant être dû à la faible transmission du PTR pour les masses élevées.

Afin de comprendre le mécanisme réactionnel de la photochimie des acides gras, l'ensemble des résultats obtenus pour chacun d'entre eux ont été regroupés. Un premier point important est que la photochimie observée est similaire avec ou sans la présence de O_2 en phase gazeuse (cf Figure III-6).

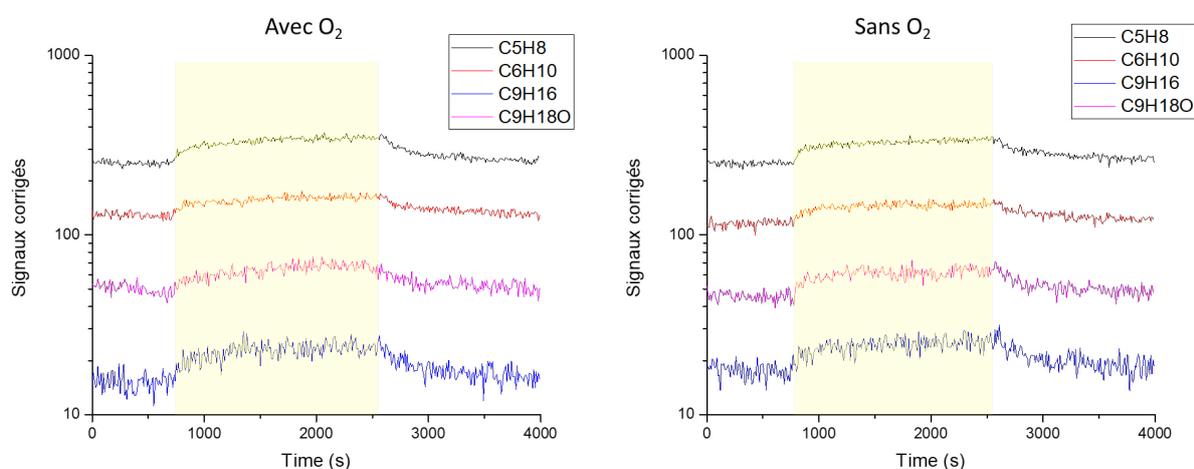


Figure III-6 : Photochimie de l'acide décanoïque avec et sans O_2

Un premier mécanisme proposé suggère que suite au clivage photolytique proposé par Alpert et al (Alpert et al., 2017) formant le composé R', une décarbonylation (Moutet, 1998) du composé mène à la formation du radical alkyle. Un atome d'hydrogène peut ensuite être capté par un radical R' pour former un alcène. Le radical hydroxyle pourrait alors s'ajouter suivi par une déprotonation par R' menant à la formation d'un énol, lequel tautomérise en cétone (Figure III-7).

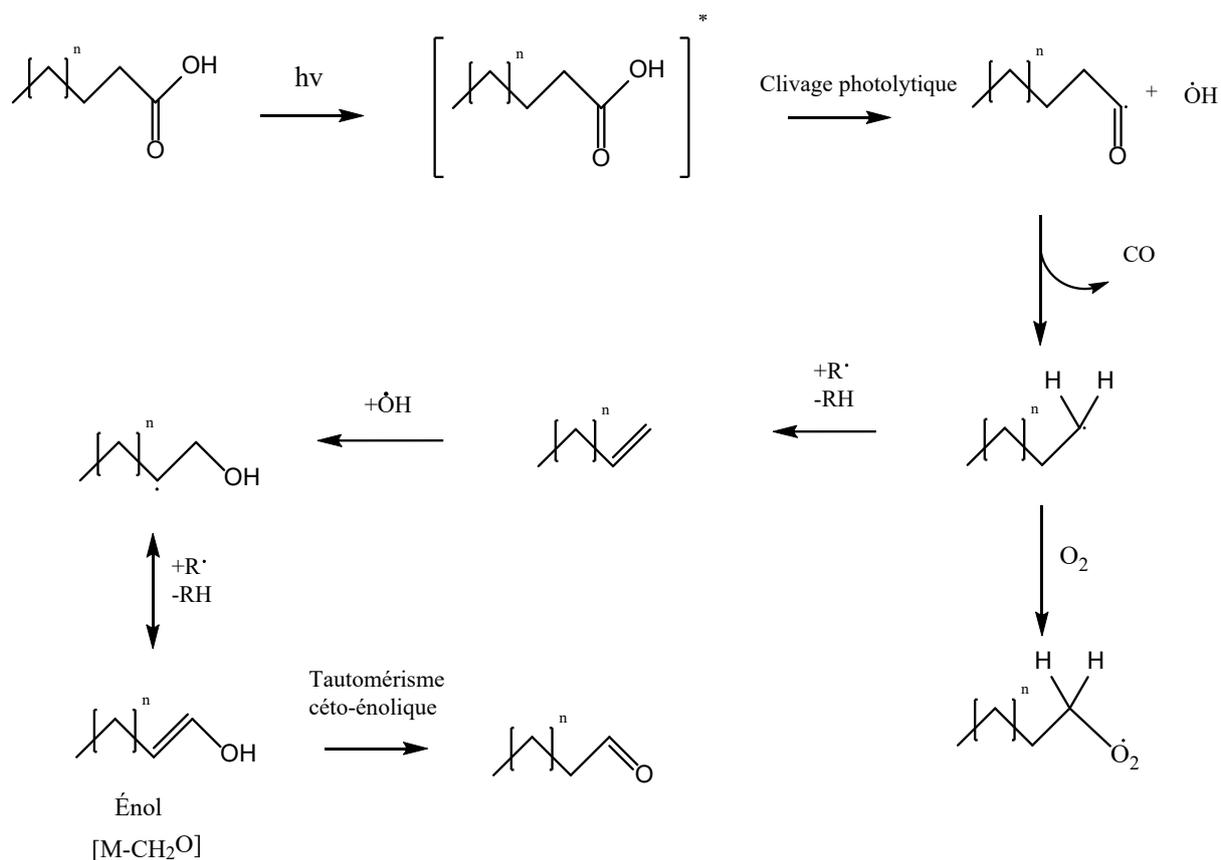


Figure III-7 Proposition de mécanisme photochimique des acides gras (1)

Un second mécanisme proposé fait intervenir l'aldéhyde insaturé C_n observé lors de la photochimie de l'acide nonanoïque dans une précédente étude (Rossignol et al., 2016). A la suite de l'addition du radical hydroxyle, une décarbonylation pourrait alors mener à la formation d'un nouveau radical. Celui-ci pourrait alors réagir avec $\text{R}\cdot$ pour former un énol ou une cétone selon l'équilibre céto-énolique (Figure III-8).

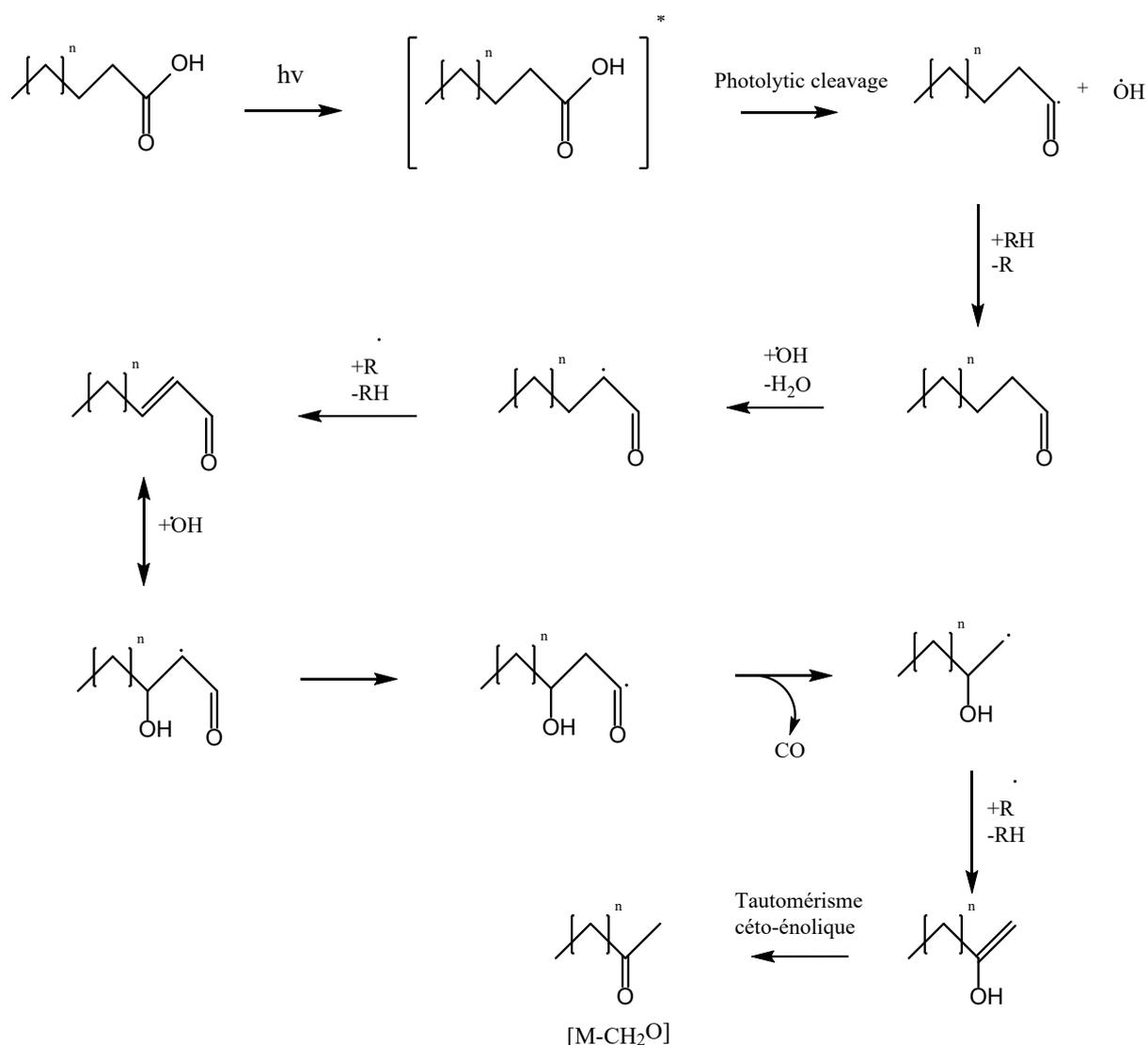


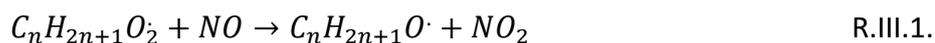
Figure III-8 Proposition de mécanisme photochimique des acides gras (2)

III.2 Etude de la capture de NO sur des films d'acides gras

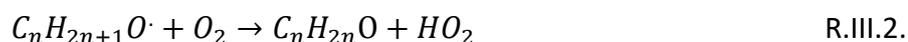
La formation de radicaux à partir de la photochimie des acides gras a été étudiée à partir de la réaction entre les radicaux peroxyde et le monoxyde d'azote. Les radicaux peroxyde peuvent être formés lors de la photochimie des acides gras à partir de la réaction entre O_2 et le radical alkyle (cf Figure III-7). La formation de radicaux à partir de la surface permettrait ainsi de supporter le premier mécanisme proposé en III.1.3.

III.2.1 Mécanisme réactionnel

La formation de radicaux alkyle illustrée dans la figure III-7 peut résulter en la formation de radicaux peroxyde suite à l'addition de O_2 . Ce radical peut ensuite réagir avec NO et le convertir en NO_2 .



Le radical alkoxy réagit avec O_2 et produit un aldéhyde ou une cétone et le radical hydroperoxy.



III.2.2 Résultats

Lors des analyses réalisées sur la capture de NO sur les films d'acides gras, les concentrations de NO, NO_2 et HONO ont été suivies. Les effets de la température et de l'humidité sur la capture de NO ont été évalués. La capture de NO sur des films d'acide oléique a été testée dans un premier temps. L'acide oléique a été sélectionné dans le cadre de cette étude du fait de son abondance suite à des émissions produites lors de la cuisson d'aliments (Abdullahi et al., 2013).

L'utilisation d'insert sablé, plus propice à la réalisation de film homogène, a été exclue pour toutes ces expériences du fait de leurs propriétés photochimiques. Il a été observé que le sablage présent sur les inserts absorbait NO lorsqu'il était irradié, probablement dû aux différents minéraux le composant (Figure III-9). Des inserts non sablés ont donc été utilisés pour la suite des expériences rendant plus complexe l'homogénéisation de l'échantillon sur la surface.

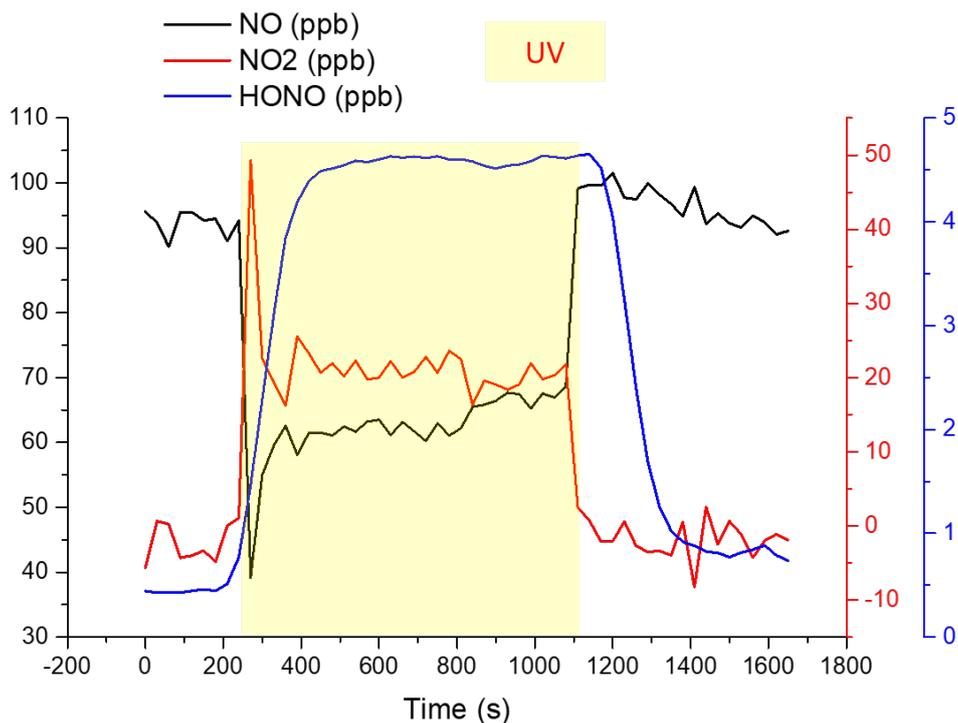


Figure III-9 Capture de NO d'un insert sablé sans acide gras, 17cm^2 exposés, $RH = 45\%$, $T_{FT} = 298,2\text{ K}$

Lors de l'analyse d'échantillons sans acide gras, un bruit de fond de HONO a été mesuré. Celui-ci apparaît lorsqu'une surface est exposée au flux d'air mais reste constant indépendamment de la valeur de la surface exposée. Ce bruit de fond apparaît sur tous les échantillons mais n'est pas constant selon les conditions d'humidités relatives RH et présente une incertitude élevée. Ce bruit de fond pourrait être le résultat d'une conversion de NO sur la surface en verre du réacteur de la même façon que NO₂ peut être converti sur des surfaces en verre comme suggéré par (Gómez Alvarez et al., 2014). Ce bruit de fond explique le profil affine (ordonnée à l'origine différente de 0) des concentrations de HONO obtenu en fonction de la surface exposée. Seule la pente, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration de HONO en fonction de la surface exposée sera donc considérée dans cette étude et non les valeurs absolues afin d'exclure ce bruit de fond. Pour un blanc (échantillon ne contenant pas d'acide gras) les concentrations de NO et NO₂ ne varient pas lors de l'exposition de la surface du tube à l'irradiation UV (figure III-10).

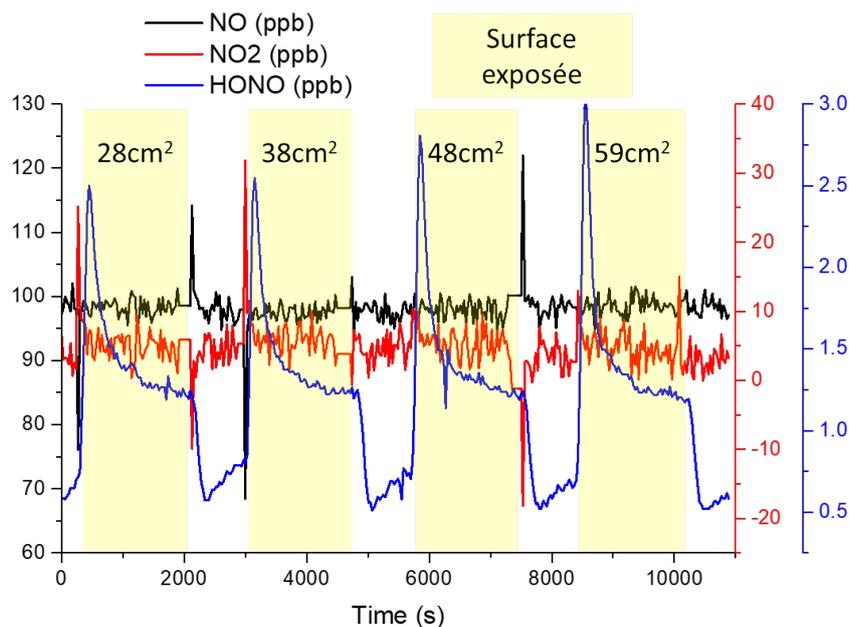


Figure III-10 : Capture de NO sur un blanc ; $RH = 80\%$, $T_{ET} = 298,2 K$

Afin de réduire le bruit les signaux de NO et NO₂ sont lissés à l'aide de la méthode de Savitzky-Golay en utilisant un polynôme de degré 2 et une fenêtre glissante de 10 points. Le signal de NO₂ est lissé deux fois consécutivement. Ce lissage permet de mettre en évidence les captures de NO même lorsque celles-ci sont faibles (< 1 ppb). Cependant les formations de NO₂ restent relativement faibles et sont pour la majorité des cas indiscernables du bruit.

Pour un film d'acide oléique préparé à partir de 2 volumes de 250 μL d'acide oléique à 0,027 M déposés successivement et séché avec un flux d'azote à 300 mL min^{-1} à température ambiante, il est possible d'observer la capture de NO à température ambiante et humidité relative élevée (Figure III-11). Les signaux obtenus pour une surface exposée de 17 cm^2 ne sont pas indiqués ici suite à une anomalie sur le signal de NO sur un des échantillons. La capture de NO par un film d'acide oléique à une humidité relative de $RH = 76\%$ et à 298 K est calculée à $\gamma = 1,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-7}$ et les taux de formations de NO₂ et HONO sont de 47 ± 11 et $14,2 \pm 2,3 \text{ ppt cm}^{-2}$ respectivement. Dans ces conditions expérimentales, NO est converti principalement en NO₂ (53%) et est également converti en HONO avec un rapport de 16%. La somme des concentrations de HONO et NO₂ mesurée n'atteint pas la quantité de NO perdue à la surface. La formation d'acide nitrique HNO₃ suite à la réaction de NO₂ avec OH ($k = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (Ramazan et al., 2004)) issu de la photolyse de HONO et de la photochimie de l'acide gras pourrait être une explication au delta observé.

Toutefois la réaction de NO_2 avec H_2O à la surface est trop lente pour être impliquée ici ($k = 2,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (Ramazan et al., 2004)).

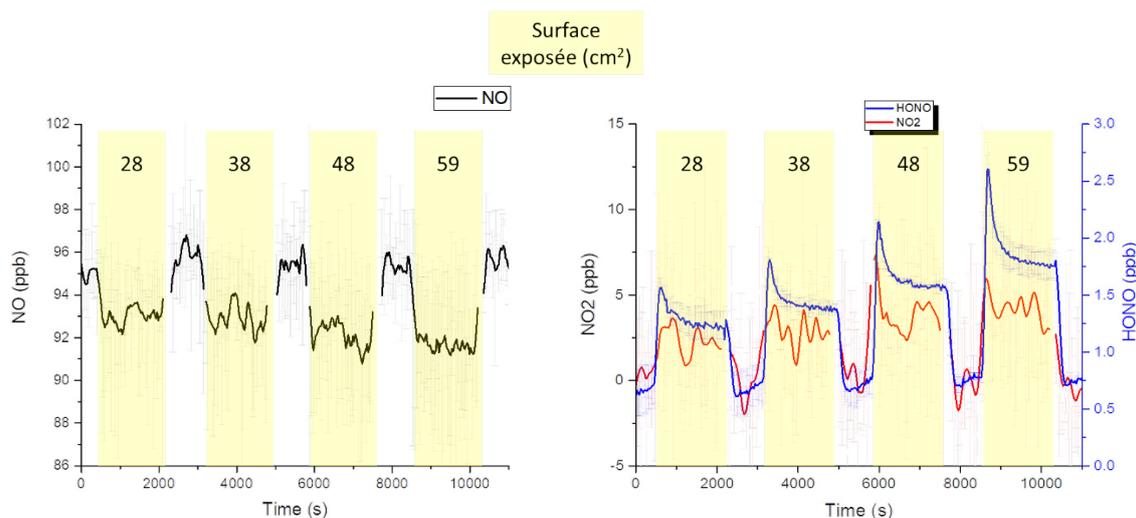


Figure III-11 : a) Capture de NO b) formation de NO_2 et HONO d'une surface préparée à partir de 2 volumes de $250 \mu\text{L}$ de OA $0,027 \text{ M}$ et séché avec un flux d'azote à 300 mL min^{-1} , $\text{RH} = 76 \%$, $T_{\text{FT}} = 298,2 \text{ K}$, $n=2$, $\text{NO} = 96 \text{ ppb}$, $Q = 100 \text{ mL min}^{-1}$

Afin de confirmer l'hypothèse de la formation de radicaux alkyle puis peroxy à la suite de l'addition de O_2 une expérience similaire a été réalisée en utilisant N_2 comme gaz vecteur à la place de l'air synthétique 80/20. Aucune capture de NO, ni formation de NO_2 et HONO n'a été observée. Une expérience similaire a également été réalisée dans l'obscurité et n'a conduit à aucune formation de NO_2 ni HONO. Enfin, une expérience a été réalisée avec des lampes émettant dans le visible (Philips TL-D 15W / 54-765) et n'a également abouti à aucune formation de HONO ni de NO_2 .

a) Influence de l'humidité

Dans le cas où l'humidité relative est faible ($\text{RH} < 10 \%$), la formation de NO_2 est inobservable et celle de HONO est très faible également. La capture de NO reste cependant similaire avec $\gamma = 9,4 \pm 0,6 \cdot 10^{-8}$ (figure III-12).

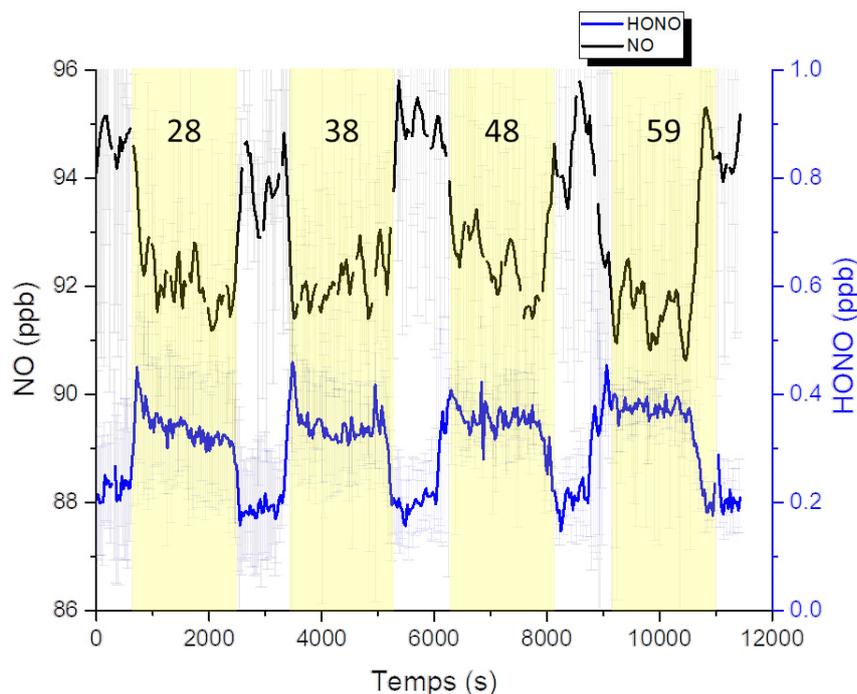
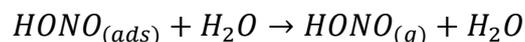


Figure III-12 : Capture de NO / formation de HONO d'une surface préparée à partir 2 volumes de 250 μL de OA 0,027 M et séché avec un flux d'azote à 300 mL min^{-1} , $RH = 10\%$, $T_{FT} = 298,2 \text{ K}$, $Q = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $n=2$

Cela indique que NO réagit en surface et que les composés formés nécessitent la présence d'eau pour être désorbés de la surface selon la réaction décrite dans une précédente étude (Ramazan et al., 2004):



Cependant cette réaction est plutôt lente selon cette étude et ne devrait donc pas avoir un rôle majeur ici. La formation de HONO semble cependant être proportionnelle à l'humidité relative (Figure III-13). La formation de NO_2 ainsi que la capture de NO n'ont pas pu être déterminées pour les valeurs intermédiaires d'humidité relative dû à un bruit trop élevé.

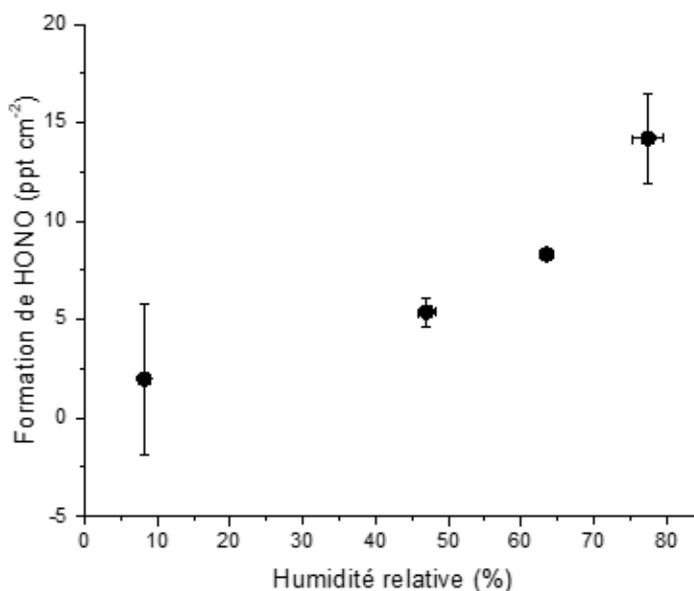


Figure III-13 : Formation de HONO d'un insert préparé avec 2 volumes de 250 μL de OA 0,027 M et séché avec un flux d'azote à 300 mL min^{-1} , $T_{\text{FT}} = 298,2 \text{ K}$, $\text{NO} = 94 \text{ ppb}$, $Q = 100 \text{ mL min}^{-1}$

La quantité de HONO formée lors de chaque exposition de la surface a été calculée en intégrant les pics sur l'ensemble de la période d'exposition aux irradiations UV. Une équation permettant de calculer le flux d'émission de HONO en fonction de la surface exposée a ensuite été appliquée (E.III.1).

$$E_{\text{HONO}} = \frac{F_{\text{air}} \times ([\text{HONO}]_{\text{films}} - [\text{HONO}]_{\text{blanc}}) \times M_{\text{HONO}}}{V_{\text{mol}}^{\text{air}} \times S_{\text{exposée}}} \quad \text{E.III.1.}$$

avec F_{air} le débit d'air dans le réacteur ($F_{\text{air}} = 0,0054 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), $[\text{HONO}]_{\text{films}}$ et $[\text{HONO}]_{\text{blanc}}$ sont les concentrations de HONO émises à partir des films d'acides gras et d'un blanc respectivement (en ppb). M_{HONO} est la masse molaire de l'acide nitreux ($0,047 \text{ kg mol}^{-1}$), $V_{\text{mol}}^{\text{air}}$ est le volume d'air molaire en conditions normales de température et de pression (25 L mol^{-1} à 298 K et 1 atm). $S_{\text{exposée}}$ est la surface du film exposée à la lumière.

Le flux d'émission de HONO calculé dans des conditions réalistes de l'air intérieur (RH = 47 % et $T = 298 \text{ K}$) est de $E_{\text{HONO}} = 0,61 \pm 0,08 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

b) Influence de la température

La température du tube à écoulement a été modifiée afin d'observer si la capture de NO et la formation de HONO étaient affectées par ce paramètre. Lorsque la température augmente, la formation de HONO croît également (Figure III-14). Ce résultat peut être dû à

une meilleure désorption de HONO à partir de la surface ou une meilleure réactivité de NO sur la surface.

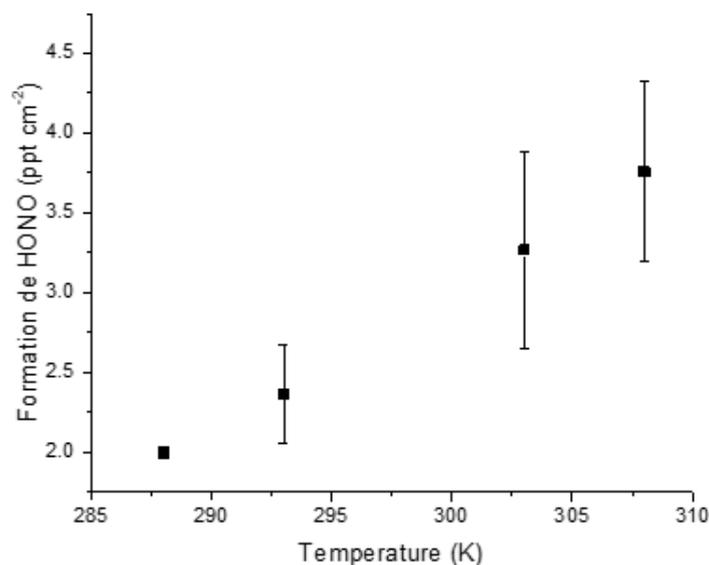


Figure III-14 : Formation de HONO d'un insert préparé avec 1 volume de 250 μL de OA 0.1 M et séché au pistolet à chaleur, $RH \approx 50\%$, 100 mL min^{-1}

Les valeurs obtenues dans le cadre de cette étude sont inférieures à celles obtenues dans l'étude de l'influence de l'humidité relative. La quantité en surface de l'acide oléique est ici environ 7 fois supérieure à la précédente. Cela pourrait indiquer qu'une quantité élevée d'acide gras nuit à la formation de HONO à partir de la capture de NO. Cette observation suggère que l'épaisseur du film pourrait avoir un rôle dans la capture de NO, indiquant que cette réaction se passe dans le volume du film et non à la surface. Cependant, une quantité trop importante d'acide oléique à la surface était évitée initialement du fait de la formation de gouttelettes sur la surface rompant l'homogénéité du film. La formation de gouttelettes pourrait potentiellement conduire à une réduction de la surface d'échange entre les acides gras et la phase gazeuse expliquant les valeurs plus faibles observées dans cette étude.

Il n'a pas été possible d'affirmer que l'augmentation de la formation de HONO avec la température est liée à une amélioration de la capture de NO dû à un signal sur bruit trop important. La comparaison des signaux de NO lorsque 59 cm^2 de la surface de l'insert sont exposés à l'UV est disponible dans la figure III-15. Ce résultat pourrait donc être associé à l'augmentation de la volatilité de HONO avec la température.

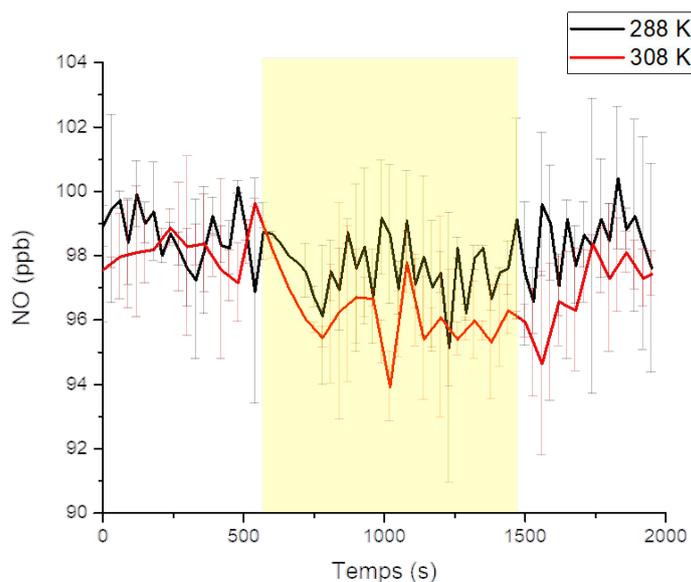


Figure III-15 : Capture de NO lorsque 59 cm^2 de la surface d'un insert préparé avec 1 volume de $250 \mu\text{L}$ de OA 0.1 M et séché au pistolet à chaleur sont exposés à l'irradiation UV, $RH \approx 50\%$, $NO = 98 \text{ ppb}$, $Q = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $n=2$

Une expérience a été réalisée à $T = 283 \text{ K}$, inférieure à la température de fusion de l'acide oléique $T = 286 \text{ K}$. Aucune capture de NO et formation de HONO/NO₂ n'ont été observées. La phase de l'acide gras en surface pourrait donc avoir un rôle sur sa capacité à capturer NO et produire HONO et NO₂. Ainsi la capture de NO serait davantage une réaction se déroulant dans le volume plutôt qu'à la surface du film. Les acides gras insaturés dont la température de fusion est généralement élevée ne seraient pas impactés dans des conditions typiques de l'air intérieur. Toutefois, les acides gras saturés pourraient avoir un rôle moins important dans la photochimie des surfaces lors des saisons froides.

Pour une pression partielle de vapeur d'eau constante (1583 Pa), une augmentation de la température dans le tube à écoulement entraîne une diminution de l'humidité relative (figure III-16). La formation de HONO croît avec l'augmentation de la température hors l'humidité relative dans le réacteur diminue. Il semblerait donc que la température ait une plus grande influence, dans la gamme des valeurs testées, que l'humidité relative.

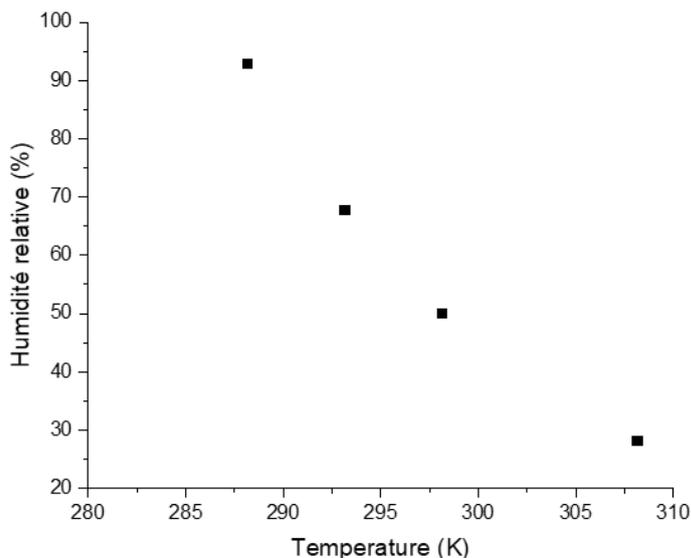


Figure III-16 : Evolution de l'humidité relative dans le tube à écoulement en fonction de la température pour une pression partielle de vapeur d'eau constante (1583 Pa)

c) Ajout d'anions nitrate

Les films présents sur les surfaces en intérieur sont à la fois composés de matière organique et inorganique. Dans cette partie, l'étude de l'influence sur la capture de NO de l'ajout d'une matrice inorganique à la matière organique est proposée.

Dans un premier temps le dépôt nitrate de potassium s'est faite conjointement avec celle de l'acide oléique. Les solutions utilisées étaient alors équimolaires (0,027 M acide oléique + 0,027 M nitrate de potassium dans le méthanol). Aucune capture de NO n'a été observée lorsqu'un échantillon contenant seulement du nitrate en présence de NO a été étudié. La capture de NO, en présence des deux composés et dans des conditions similaires (298.15 K et RH = 80 %), pour une quantité similaire d'acide oléique présente en surface était semblable à celle calculée en absence de nitrate de potassium $\gamma = 1,0 \cdot 10^{-7}$. Cependant la formation de HONO de $6,2 \text{ ppt cm}^{-2}$ était moins importante lorsque le nitrate était présent (Figure III-17). La formation de NO_2 n'est pas prise en compte ici dû à un signal trop bruité.

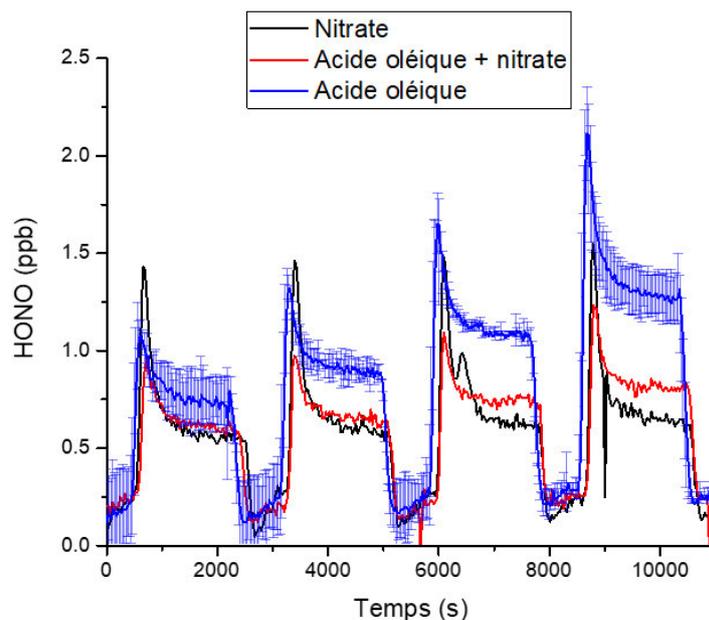


Figure III-17 : Formation de HONO par différents films. ($2 \times 250 \mu\text{L}$ $0,027 \text{ M KNO}_3 / 0,027 \text{ M}$ acide oléique), séchage avec flux de $\text{N}_2 = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$, $\text{RH} = 80 \%$, $Q_{\text{FT}} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{NO} \approx 96 \text{ ppb}$

Au vu de la similarité du taux de capture de NO avec et sans nitrate, l'hypothèse que le nitrate occupe une partie de la surface et donc limiterait la surface d'échange entre NO et l'acide oléique ne peut être retenue. Cependant, la formation de HONO est sensiblement affectée indiquant que le nitrate intervient dans sa formation. Il se pourrait que les ions nitrate captent une partie de l'humidité présente en phase gazeuse, potentiellement nécessaire au passage de l'acide nitreux HONO en phase gazeuse comme discuté précédemment, limitant ainsi sa concentration en phase gazeuse.

Une analyse a ensuite été réalisée avec une concentration en nitrate deux fois plus faible en utilisant une solution de $0,027 \text{ M}$ acide oléique et $0,0135 \text{ M KNO}_3$. Suite à un problème technique seuls trois points ont pu être retenus pour la formation de HONO et la capture de NO. La capture de NO est une fois de plus similaire avec $\gamma = 1,24 \cdot 10^{-7}$ et la formation de HONO est similaire à celle obtenue sans nitrate de potassium en surface ($12,5 \text{ ppt cm}^{-2}$). La quantité d'ions nitrate en surface pourrait donc avoir un effet sur la quantité de HONO émise issue de la capture de NO par la matière organique.

Une observation similaire a été obtenue pour la formation de HONO avec et sans nitrate à partir de la capture de NO par l'acide oléique à une humidité relative de 50% environ. La formation de HONO sans nitrate est de $5,4 \pm 0,7 \text{ ppt cm}^{-2}$ quand la formation de HONO avec nitrate est de $2,8 \text{ ppt cm}^{-2}$.

Les résultats doivent être cependant confirmés par la réalisation de répétitions supplémentaires ainsi que l'analyse d'échantillons avec des concentrations de nitrate différentes.

d) Influence de la concentration de NO

La concentration de NO en phase gazeuse a été changée afin d'observer son influence sur la formation de HONO résultant de la capture de NO. La capture de NO n'a pas pu être suivie à cause d'un signal sur bruit trop élevé. La formation de HONO n'a pas été influencée par la variation de la concentration de NO (Figure III-18). La concentration de NO est donc toujours en excès par rapport à la quantité de radicaux produits à partir de la surface.

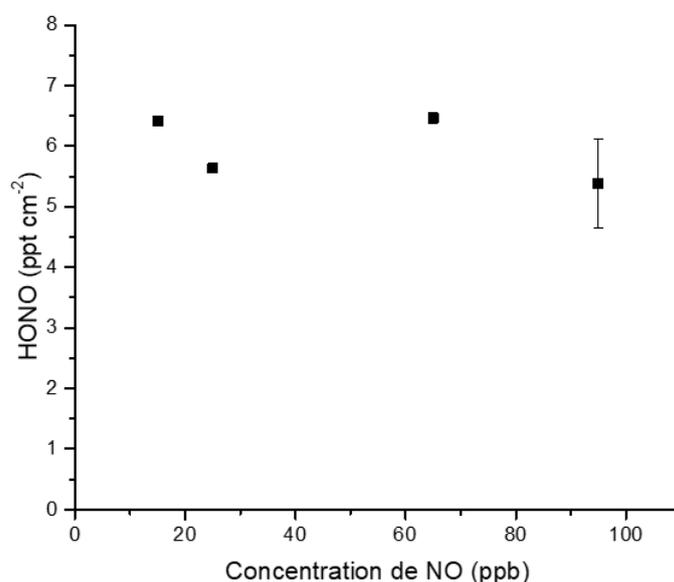


Figure III-18 : Formation de HONO par différents films. (2*250 μ L 0,027 M acide oléique) selon différentes concentrations de NO, séchage avec flux de $N_2 = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$, $RH \approx 50 \%$, $Q_{FT} = 100 \text{ mL min}^{-1}$

Cette observation permet de supposer que les données concernant la formation de HONO mesurée pour une concentration en NO de 96 ppb environ peuvent potentiellement s'extrapoler dans des conditions plus réalistes typiques de l'air intérieur où la concentration en NO est généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de ppb (Rowe et al., 1991; Zhou et al., 2018).

e) Acide stéarique

Un film a été préparé à partir de 1 mL d'une solution d'acide stéarique à 0,1 M dans l'acétone. Aucune capture de NO ni de formation significative de HONO et NO_2 n'a été observée lors d'une expérience similaire conduite à humidité relative élevée (77 %) et à température ambiante. L'acide stéarique étant solide à température ambiante, cette

observation vient supporter l'hypothèse formulée précédemment quant à l'influence de la phase de l'acide gras sur la surface et donc que la réaction se déroule dans le volume du film et non à la surface.

III.3 Photochimie des ions nitrate en présence d'acide gras

Les acides gras ont par la suite été mélangés avec du nitrate de potassium afin d'observer un potentiel effet photosensibilisant des composés organiques sur la photochimie du nitrate. Les tests sont réalisés en absence de NO en phase gazeuse. Le premier acide gras testé est l'acide stéarique à température ambiante. Les résultats préliminaires indiquaient une influence de la présence de l'acide stéarique sur la production de HONO, en particulier lorsque l'humidité relative était élevée (Figure III-19). Les films n'étaient cependant pas homogènes et donc inutilisables dans des études cinétiques (Figure B-1 en annexe).

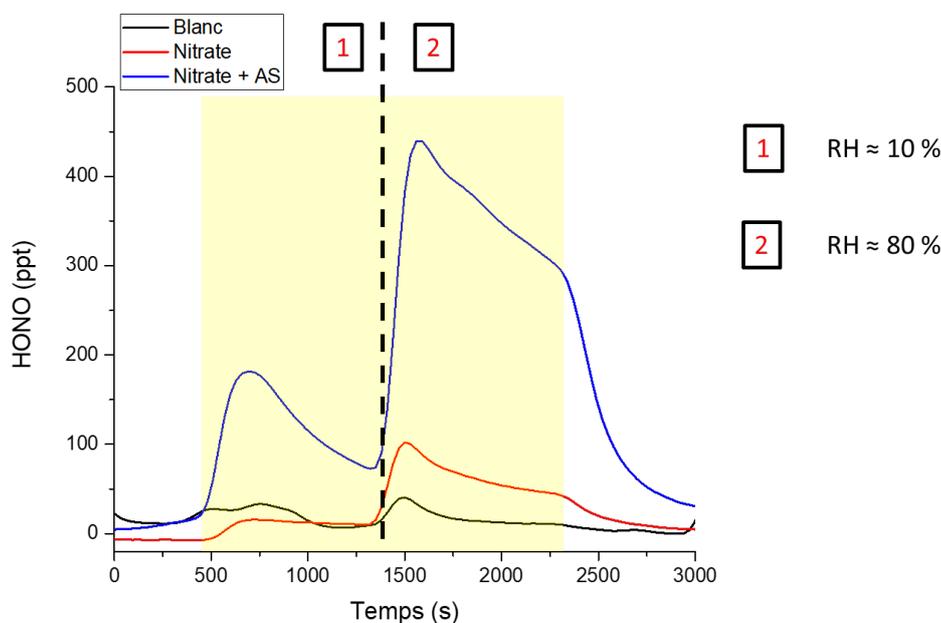


Figure III-19 : Formation de HONO par différents films. (250 μ L 0,027 M KNO_3 / 1 mL 0.1 M acide stéarique), séchage à l'étuve, $Q_{FT} = 300 \text{ mL min}^{-1}$

La méthode de préparation des films a été optimisée afin d'obtenir des films homogènes. Dans un premier temps, afin de satisfaire des conditions réalistes de l'air intérieur, l'humidité relative utilisée était de 50 %. Les échantillons sont dans un premier temps exposés au flux d'air sans irradiation pour une durée de 20 minutes afin de conditionner la surface à l'humidité relative utilisée. Différentes portions de la surface sont ensuite irradiées et exposées au flux d'air à l'aide de l'injecteur mobile, pendant des durées variant de 15 à 30 min. Aucune différence significative n'a alors été observée entre des

échantillons d'ions nitrate avec et sans acide stéarique ajouté. Le faible bruit de fond présent dans les blancs reste toujours présent malgré de multiples nettoyages à la soude du réacteur. Aucune formation de HONO n'a été détectée à partir d'un film d'acide stéarique seul. Aucune formation de HONO supplémentaire n'a été observée lorsque l'acide stéarique a été substitué par l'acide oléique dans les mêmes conditions (Figure III-20).

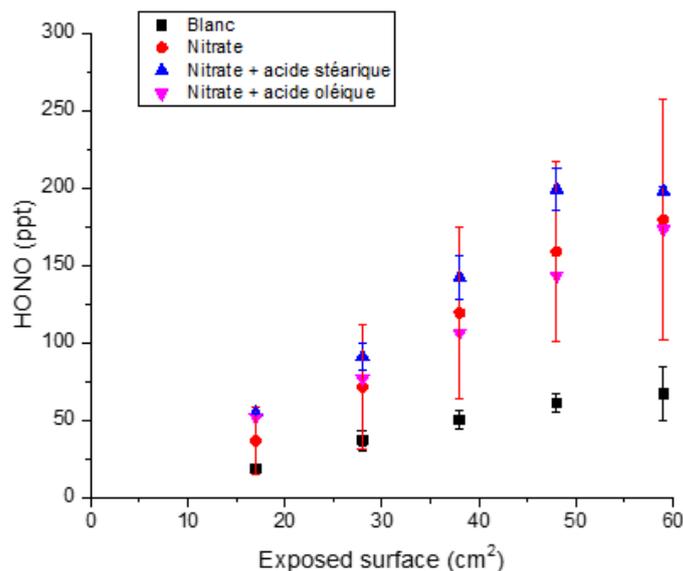


Figure III-20 : Formation de HONO en fonction de la surface exposée sous irradiation à 298,2 K, RH = 50 %, séchage pistolet à chaleur (3*250 μ L 0,027 M KNO_3 / 1 mL 0,1 M acide stéarique / 3*250 μ L 0,027 M acide oléique), $Q = 150 \text{ mL min}^{-1}$

L'humidité a par la suite été augmentée à 80 %. L'irradiation des films de nitrate et d'acide stéarique mixés formaient une quantité significative de HONO supplémentaire par rapport aux films de nitrate seuls (Figure III-21). Cependant, les temps d'exposition aux surfaces sont trop courts pour affirmer que cette différence reste significative sur une période d'exposition supérieure à 15 minutes. Afin de confirmer que la présence d'acide gras en surface accroît la quantité de HONO formée à partir de la photolyse du nitrate, il est nécessaire de faire des expériences supplémentaires avec des temps d'irradiation plus longs.

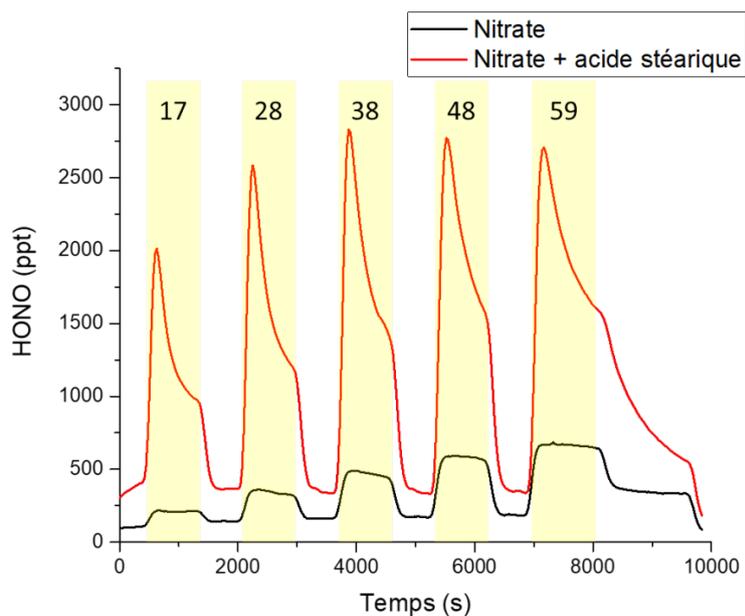


Figure III-21 : Formation de HONO en fonction de la surface exposée sous irradiation à 298,2 K, RH = 80%, séchage pistolet à chaleur ($3 \times 250 \mu\text{L}$ $0,027 \text{ M KNO}_3$ / 1 mL $0,1 \text{ M}$ acide stéarique), $Q = 300 \text{ mL min}^{-1}$

Lors de la répétition de cette expérience, une lacune de répétabilité a été observée. Malgré une différence toujours significative entre les échantillons avec et sans acide stéarique, de grands écarts relatifs ont été retrouvés entre les échantillons de nitrate avec acide stéarique et nitrate sans acide stéarique (Figure III-22).

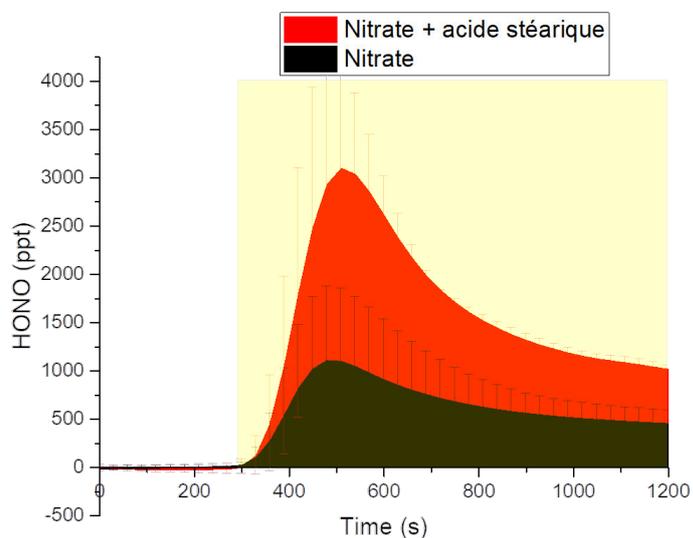


Figure III-22 : Formation de HONO pour 38 cm^2 de surface exposée à 298,2 K, RH = 80%, séchage pistolet à chaleur ($3 \times 250 \mu\text{L}$ $0,027 \text{ M KNO}_3$ / 1 mL $0,1 \text{ M}$ acide stéarique), $Q = 300 \text{ mL min}^{-1}$

Le profil d'émission de HONO en fonction de la surface exposée n'était pas linéaire dans le cas où l'acide gras était présent (Figure III-23). Cela pourrait s'expliquer par le pic de

formation initial observé lors de l'exposition de la surface suivi de la décroissance de la formation de HONO. Certaines sections de surface étant exposées plusieurs fois successivement lors de l'étude cinétique, la quantité de HONO formée à partir de ces sections peuvent diminuer. Il est aussi envisageable que le HONO formé puisse réagir avec la surface, augmentant alors la perte de HONO en phase gazeuse selon la surface exposée.

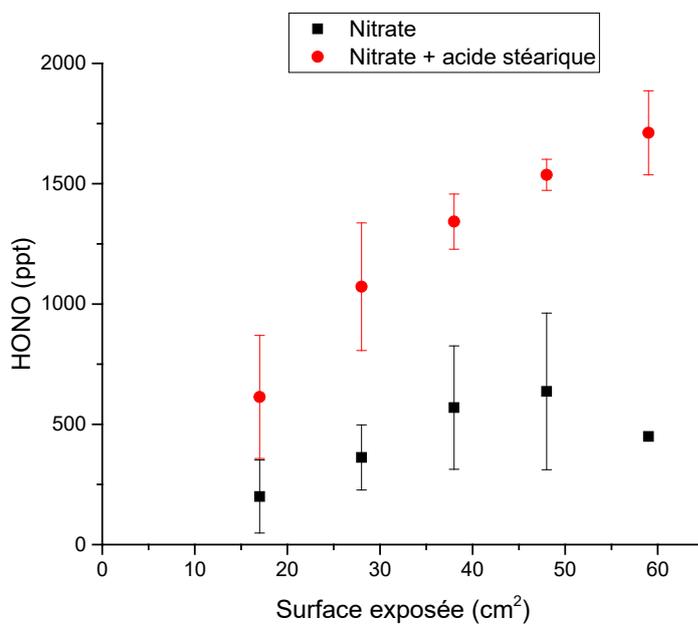


Figure III-23 : Formation de HONO selon la surface exposée sous irradiations UV, RH = 80 %, Q = 300 mL min⁻¹

Les valeurs moyennes de flux d'émission de HONO pour 13 sections de surfaces différentes exposées sur 3 échantillons de nitrate de potassium et acide stéarique mixés et de 15 sections sur 4 échantillons de nitrate de potassium seul sont de $9,9 \pm 4,8$ et de $4,3 \pm 2,1 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ respectivement. Les films contenant de l'acide stéarique pourraient donc former plus de HONO qu'une surface propre lorsque celle-ci est exposée à une irradiation UV dans des conditions d'humidité relative élevées. L'influence de l'humidité relative sur la formation de HONO reste cependant inexplicée ici.

III.4 Applications pour la chimie de l'air intérieur

Les acides gras sont donc des composés omniprésents sur les surfaces en intérieur et sont capables de produire des radicaux sous irradiation UV. Ces radicaux peuvent alors réagir avec NO pour former NO₂ et HONO en présence de O₂. La capture de NO moyenne observée pour une humidité relative de 10 et 76% est de $\gamma = 1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$. Dans des conditions réalistes d'air intérieur (T = 298 K et RH = 47 %) le flux d'émission de HONO observée était de

$0,61 \pm 0,08 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Cette valeur peut cependant être amenée à être contestée du fait de la présence de nitrate de potassium qui, comme discuté, peut limiter la production de HONO.

Pour une salle de 50 m^3 et 100 m^2 afin de satisfaire le rapport surface-sur-volume de 2 m^1 (Manuja, 2018), en considérant une surface de 20 m^2 couverte d'un film d'acide gras, la concentration de HONO obtenue à l'équilibre, pour un taux de photolyse de $0,25 \text{ h}^{-1}$ (Alvarez et al., 2013; Zhou et al., 2018) et un renouvellement d'air de $0,5 \text{ h}^{-1}$ est de $0,17 \text{ ppb}$. La formation de NO_2 n'est ici pas discutée car les valeurs obtenues étaient trop proches de celles du bruit de l'instrument.

A cette valeur pourrait être ajoutée la production de HONO résultant de la photolyse du nitrate en surface. Toutefois, l'impact de l'acide gras n'est significatif que lorsque l'humidité relative est élevée. Hors, les conditions usuelles de l'air intérieur dépassent rarement les 60 % d'humidité relative autre part que dans la cuisine et la salle de bain.

III.5 Conclusions

Les acides gras, composés ubiquistes dans les films en intérieur, sont capables de former des radicaux et d'initier des réactions photosensibilisées sous irradiations UV semblables à celles observables dans un logement. Les produits issus de la photochimie des acides gras ont été observés et un mécanisme réactionnel a été proposé pour expliquer la formation du composé principal. Ce mécanisme a pour intermédiaire un radical alkyle. Ce radical est capable de réagir avec O_2 pour faire des radicaux peroxy pouvant réagir avec NO. Cette hypothèse a pu être vérifiée avec la capture de NO sur la surface en présence de O_2 et d'irradiations UV. Une formation de HONO et de NO_2 a été observée et quantifiée dans le cas de HONO.

En parallèle, l'addition de nitrate de potassium a permis d'observer le potentiel de l'acide stéarique en tant que photosensibilisateur. Celui-ci reste cependant limité dû à la nécessité de travailler dans des conditions d'humidité relatives élevées.

Cette étude reste cependant incomplète car plus d'expériences doivent être réalisées afin de quantifier NO_2 dans des conditions réalistes. L'influence du nitrate sur la capture de NO doit être complétée par l'addition d'autres composés présents en plus grande quantité

en surface tel que le chlorure de sodium. Les ions chlorure sont en effet connus pour jouer un rôle sur la production de NO_2 à partir de la photolyse du nitrate (Wingen et al., 2008).

III.6 Références

- Abdullahi, K.L., Delgado-Saborit, J.M., Harrison, R.M., 2013. Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review. *Atmospheric Environment* 71, 260–294. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.061>
- Alpert, P.A., Ciuraru, R., Rossignol, S., Passananti, M., Tinel, L., Perrier, S., Dupart, Y., Steimer, S.S., Ammann, M., Donaldson, D.J., George, C., 2017. Fatty Acid Surfactant Photochemistry Results in New Particle Formation. *Scientific Reports* 7, 12693. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12601-2>
- Alvarez, E.G., Amedro, D., Afif, C., Gligorovski, S., Schoemaeker, C., Fittschen, C., Doussin, J.-F., Wortham, H., 2013. Unexpectedly high indoor hydroxyl radical concentrations associated with nitrous acid. *PNAS* 110, 13294–13299. <https://doi.org/10.1073/pnas.1308310110>
- Ciuraru, R., Fine, L., Pinxteren, M. van, D'Anna, B., Herrmann, H., George, C., 2015. Unravelling New Processes at Interfaces: Photochemical Isoprene Production at the Sea Surface. *Environ Sci Technol* 49, 13199–13205. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02388>
- de Gouw, J., Warneke, C., Karl, T., Eerdekens, G., van der Veen, C., Fall, R., 2003. Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry, In Memoriam of Werner Lindinger* 223–224, 365–382. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00926-0](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00926-0)
- Gómez Alvarez, E., Sörgel, M., Gligorovski, S., Bassil, S., Bartolomei, V., Coulomb, B., Zetzsch, C., Wortham, H., 2014. Light-induced nitrous acid (HONO) production from NO₂ heterogeneous reactions on household chemicals. *Atmospheric Environment* 95, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.034>
- Haathi, E., Horning, E.C., 1963. Isolation and Characterization of Saturated and Unsaturated Fatty Acids and Alcohols of Human Skin Surface Lipids. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation* 15, 73–78. <https://doi.org/10.3109/00365516309051313>
- Hartungen, E. von, Wisthaler, A., Mikoviny, T., Jaksch, D., Boscaini, E., Dunphy, P.J., Märk, T.D., 2004. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) of carboxylic acids: Determination of Henry's law constants and axillary odour investigations. *International Journal of Mass Spectrometry, Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry* 239, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.09.009>
- Liu, Q.-T., Chen, R., McCarry, B.E., Diamond, M.L., Bahavar, B., 2003. Characterization of Polar Organic Compounds in the Organic Film on Indoor and Outdoor Glass Windows. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2340–2349. <https://doi.org/10.1021/es020848i>
- Manuja, A., 2018. Total Surface Area in Indoor Environments, 6-10.
- Moutet, L., 1998. Homolytic functional transformations of aldehydes. Université Bordeaux I.

- Müller, M., Eichler, P., D'Anna, B., Tan, W., Wisthaler, A., 2017. Direct Sampling and Analysis of Atmospheric Particulate Organic Matter by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 89, 10889–10897. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02582>
- Or, V.W., Alves, M.R., Wade, M., Schwab, S., Corsi, R.L., Grassian, V.H., 2018. Crystal Clear? Microspectroscopic Imaging and Physicochemical Characterization of Indoor Depositions on Window Glass. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5, 514–519. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00355>
- Ramazan, K.A., Syomin, D., Finlayson-Pitts, B.J., 2004. The photochemical production of HONO during the heterogeneous hydrolysis of NO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3836–3843. <https://doi.org/10.1039/B402195A>
- Riva, M., Rantala, P., Krechmer, J.E., Peräkylä, O., Zhang, Y., Heikkinen, L., Garmash, O., Yan, C., Kulmala, M., Worsnop, D., Ehn, M., 2019. Evaluating the performance of five different chemical ionization techniques for detecting gaseous oxygenated organic species. *Atmospheric Measurement Techniques* 12, 2403–2421. <https://doi.org/10.5194/amt-12-2403-2019>
- Romano, A., Hanna, G.B., 2018. Identification and quantification of VOCs by proton transfer reaction time of flight mass spectrometry: An experimental workflow for the optimization of specificity, sensitivity, and accuracy. *J Mass Spectrom* 53, 287–295. <https://doi.org/10.1002/jms.4063>
- Rossignol, S., Tinel, L., Bianco, A., Passananti, M., Brigante, M., Donaldson, D.J., George, C., 2016. Atmospheric photochemistry at a fatty acid-coated air-water interface. *Science* 353, 694–699. <https://doi.org/10.1126/science.aag0833>
- Rowe, D.R., Al-Dhowalia, K.H., Mansour, M.E., 1991. Indoor-outdoor Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide Concentrations at Three Sites in Riyadh, Saudi Arabia. *Journal of the Air & Waste Management Association* 41, 973–976. <https://doi.org/10.1080/10473289.1991.10466895>
- Tedetti, M., Kawamura, K., Narukawa, M., Joux, F., Charrière, B., Sempéré, R., 2007. Hydroxyl radical-induced photochemical formation of dicarboxylic acids from unsaturated fatty acid (oleic acid) in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.029>
- Tinel, L., Rossignol, S., Bianco, A., Passananti, M., Perrier, S., Wang, X., Brigante, M., Donaldson, D.J., George, C., 2016. Mechanistic Insights on the Photosensitized Chemistry of a Fatty Acid at the Air/Water Interface. *Environ. Sci. Technol.* 50, 11041–11048. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03165>
- Wingen, L.M., Moskun, A.C., Johnson, S.N., Thomas, J.L., Roeselová, M., Tobias, D.J., Kleinman, M.T., Finlayson-Pitts, B.J., 2008. Enhanced surface photochemistry in chloride-nitrate ion mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 5668–5677. <https://doi.org/10.1039/B806613B>

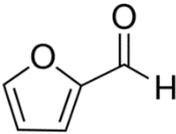
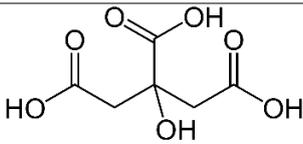
Zhou, S., Young, C.J., VandenBoer, T.C., Kowal, S.F., Kahan, T.F., 2018. Time-Resolved Measurements of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide, and Nitrous Acid in an Occupied New York Home. *Environ. Sci. Technol.* 52, 8355–8364. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01792>

Chapitre IV

Chapitre IV : Etude photochimique de films préparés à base de furfural

Le furfural est un COV émis à partir lors de la dégradation des polyoses (hemicellulose) (Cincinelli et al., 2016; Łojewski et al., 2010; Uhde and Salthammer, 2007; Yrieix et al., 2004). Le furfural est omniprésent en intérieur. Il est émis à partir des surfaces faites de bois (Liu et al., 2019; Wang et al., 2020), connues pour être une source importante de polluants en intérieur (Shin and Jo, 2013). Les mesures dans certains bâtiments publics et résidences en Europe ont révélé des concentrations de l'ordre de quelques $\mu\text{g m}^{-3}$ pouvant aller jusqu'à $39 \mu\text{g m}^{-3}$ (Cincinelli et al., 2016; Martellini et al., 2020; Salonen et al., 2009). Le furfural peut également être retrouvé dans la poussière des maisons à hauteur de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nilsson et al., 2005). Des expériences conduites dans la House Observation of Microbial and Environmental Chemistry ont récemment mis en évidence le rôle des surfaces en tant que réservoir de ce COV (Wang et al., 2020). Les surfaces faites de cellulose, utilisées notamment dans les matériaux de construction, émettent une large quantité de furfural avec un flux de $105 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, faisant du furfural le 7^{ème} COV le plus abondant émis par ce type de surface (Chin et al., 2019). Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité photochimique de films réalisés à partir de furfural ainsi que son rôle en tant que photosensibilisateur. La perspective d'étude cinétique ainsi que l'addition d'acide citrique sont également abordées ici.

Tableau IV-1 : Composés utilisés dans cette étude

Composé	Structure chimique	Fournisseur	Pureté	Solubilité (Eau, 298 K)
Furfural		Sigma-Aldrich	99 %	0,77 M
Acide citrique, anhydre		Alfa Aesar	≥99,5 %	≈ 3 M

IV.1 La chimie du furfural

Le furfural est un composé organique volatile (150 Pa à 566 K, ICSC) issu de la dégradation de la paroi cellulaire des végétaux constituée de cellulose/hémicellulose. La déshydratation des sucres composés de 5 atomes de carbone tels que le xylose et l'arabinose provenant de l'hémicellulose entraîne la production de furfural. Ce procédé naturel a été repris dans l'industrie afin de produire du furfural (Delbecq et al., 2018; Karinen et al., 2011; Luo et al., 2019; Yang et al., 2012) qui sert d'intermédiaire dans la production de solvants (tétrahydrofurane), polymères et autres produits chimiques. Il a également d'autres usages, notamment en tant qu'additif dans certains aliments en plus d'y être naturellement présent dans quelques cas (Commission Européenne, 2003). Il a été reconnu comme étant néfaste pour la santé en agissant notamment sur les voies respiratoires (Gupta et al., 1991; Mishra et al., 1991), différents organes vitaux (Administration, 1970), ainsi que sur l'ADN (Uddin and Hadi, 1995). Des recherches ont également été réalisées afin de traiter les eaux usées contenant du furfural (Dong and Wang, 2015; Saien et al., 2017; Yang et al., 2014).

Le mécanisme de la formation du furfural à partir des xyloses est actuellement incertain (Mathew et al., 2018). Les mécanismes proposés varient selon les conditions expérimentales utilisées. Ainsi, la réaction de formation du furfural pourrait faire intervenir la forme intermédiaire 1,2-enediole suivie d'une déshydratation (Ahmad et al., 1995) ou directement à partir de l'aldéhyde 2,3-(α,β -)insaturé résultant d'une première déshydratation du sucre (Bonner and Roth, 1959). Deux autres mécanismes faisant intervenir la forme cyclique du xylose ont également été proposés (Binder et al., 2010; Nimlos et al., 2006) (Figure IV-1).

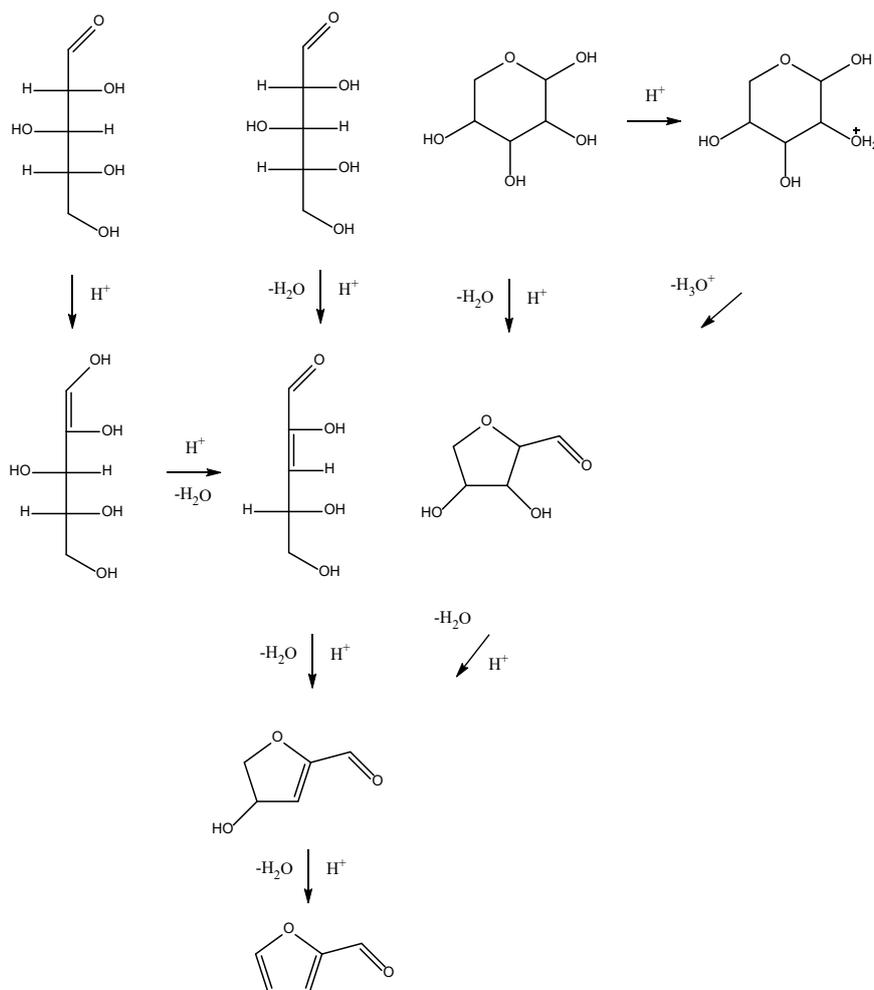


Figure IV-1 Mécanismes proposés pour la formation de furfural à partir de xylose selon (Ahmad et al., 1995; Binder et al., 2010; Bonner and Roth, 1959; Nimlos et al., 2006)

Le furfural est un composé relativement volatil dont le coefficient de partition octanol/air est de $\log K_{OA} = 4,27$ (Nedyalkova et al., 2019). Ainsi la probabilité qu'il s'adsorbe sur une surface après avoir été émis en phase gazeuse est faible (Weschler and Nazaroff, 2017). Les composés s'accumulent dans les films au cours du temps sur les surfaces ont des coefficients de partition octanol/air allant de 9 à 13. Cependant le furfural est émis à partir de la surface, il est donc possible que celui-ci réagisse et joue un rôle à l'interface surface/air.

Cette étude portera sur la photochimie surfacique du furfural. Similairement à l'étude des acides gras, des tests de capture de NO et de formation de HONO seront réalisés ainsi que des tests de réactions photosensibilisées avec des ions nitrate. Toutefois, le

réacteur « screening » sera utilisé principalement dans cette étude afin de simplifier la fabrication des films.

IV.2 Préparation du film

Les films de furfural sont préparés à partir de solution de furfural dilué dans de l'eau (18,2 mΩ cm) à différentes concentrations. 2 mL de cette solution sont disposés sur une plaque de verre d'un rayon de 2,5 cm. Ce support est ensuite placé dans un dessiccateur rempli de silice (indicating, ACS, -4 + 10 Meh Granules), lui-même mis dans une étuve à 323 K où l'échantillon est laissé toute la nuit (≈ 12 h) afin d'évaporer le solvant.

L'échantillon obtenu le lendemain est pesé et la masse du film est déterminée à partir du delta entre la masse initiale et finale du support. Les films de furfural sont caractérisés par une couleur marron. L'addition d'ions nitrate dans la solution modifiait la structure du film, résultant en un réseau cristallin plus ou moins complexe selon la concentration d'ions nitrate utilisée (cf Figure IV-2).



Figure IV-2 : Photo d'un film a) préparé à partir de 2 mL de 0,5 M furfural b) préparé à partir de 2 mL de 0,5 M furfural/0.1 M KNO_3

Des effets de contamination croisée étaient observables sur les échantillons « blancs » préparés uniquement à partir d'eau. Lorsque des échantillons préparés à partir de solution de furfural concentrées et des blancs étaient placés simultanément dans le dessiccateur, des traces de film de furfural (marron) étaient visibles sur les blancs. Cette observation soulève l'hypothèse que le furfural pourrait se déposer en surface. Afin d'éviter

ces phénomènes de contamination, les échantillons « blancs » étaient préparés séparément des échantillons contenant du furfural, toujours selon les mêmes conditions.

Une alternative au disque de verre avait été testée en utilisant des cristallisoirs de diamètre de 4 cm. Toutefois, les résultats obtenus avec ces récipients n'étaient pas reproductibles et ne seront pas présentés dans cette thèse.

IV.3 Caractérisation du film

De multiples analyses ont été conduites afin de caractériser ces films. Premièrement, les masses mesurées pour les films de furfural seuls indiquaient que celui-ci était en grande majorité perdu par évaporation lors de la préparation de l'échantillon. Cette observation est cohérente avec la volatilité du furfural (267 Pa à 298 K). Les masses mesurées pour les films préparés à partir de 0,5 M de furfural sont de $0,7 \pm 0,4$ mg, soit une perte de plus de 95 % de la masse initiale. Les films préparés à partir de concentrations plus faibles ne présentaient pas des masses assez importantes pour être significatives ($< 0,2$ mg).

IV.3.1. Analyses UV

Des analyses UV ont été conduites avec un spectrophotomètre Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies) afin de comprendre l'évolution du furfural à la surface. Les analyses ont été réalisées sur la gamme de longueur d'onde 200-600 nm. Le furfural, à l'état liquide, présente deux bandes d'absorption à 228 nm et 281 nm, caractéristiques du groupement furane et aldéhyde respectivement. Le film obtenu est analysé selon deux méthodes différentes appelées ici « directe » et « extraction ». La méthode « directe » consiste à placer le support dans le chemin optique de la lampe du spectrophotomètre et de mesurer directement l'absorption du film en soustrayant par la suite celle du support. La valeur obtenue correspond à la moyenne de 3 mesures réalisées à différents endroits sur le support afin de confirmer l'homogénéité du film à la surface. La méthode « extraction » consiste à dissoudre le film dans 2 mL d'eau pendant 5 minutes et de diluer ensuite cette solution de 2 à 20 fois avant de l'analyser par spectroscopie UV-Vis. Les résultats obtenus par les deux méthodes ont démontré la transformation du furfural à la surface en un composé pouvant absorber la lumière dans le visible (> 600 nm), donnant la couleur marron au film. Ce nouveau composé présente également de nouvelles bandes d'absorption à 281, 340 et environ 200 nm (Figure

IV-3 a). Lorsqu'un film est irradié par la lampe LED émettant à 340 nm, l'absorbance du film décroît sur la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 500 nm approximativement (cf Figure IV-3 b). Le suivi de la décroissance de l'absorbance du film a été réalisé sur un film préparé à partir d'une solution de 0,5 M FF en utilisant la méthode « directe ». En absence d'irradiation, l'absorption dans la gamme de longueurs d'onde 240-340 nm continue d'augmenter légèrement avec le temps (Figure C-1 en annexe). Ce résultat suggère que même une fois sortie de l'étuve, la réaction de formation du film pourrait se poursuivre.

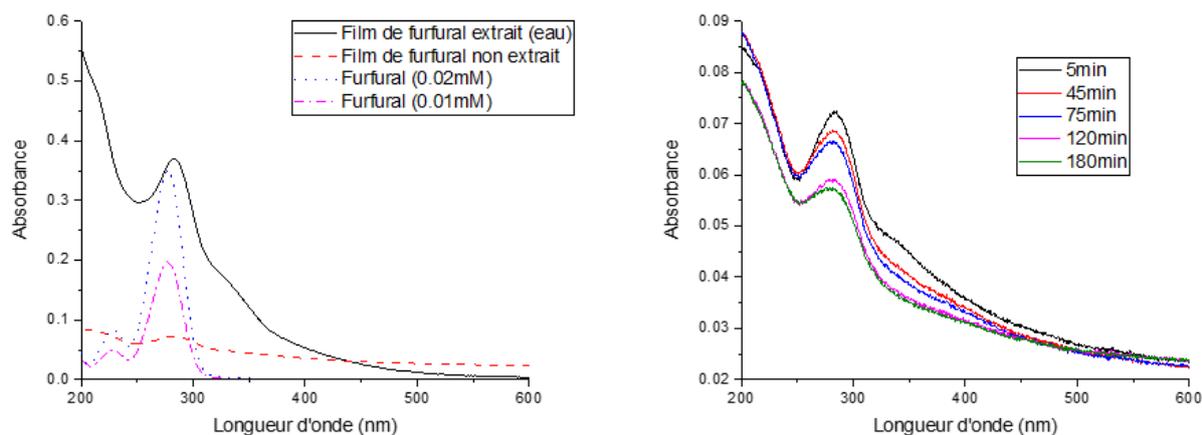


Figure IV-3 : Spectre UV a) de solutions de furfural à différentes concentrations et de films analysés en méthode « solide » et « liquide » b) d'un film en méthode « solide », irradié sur 180 min.

Bien que l'identification du film reste incertaine, la littérature fournit des pistes sur les possibles structures organiques formées lors du processus d'échantillonnage. Le furfural peut subir une condensation intramoléculaire sous conditions sèches et sous des températures allant de 373 à 523 K dans le noir (Gandini and Belgacem, 1997; Summerskii et al., 2010). Toutefois, une étude suggère que ce processus est impossible dû à l'absence d'hydrogène sur le carbone en alpha et que la présence d'un second composé est nécessaire à la condensation du furfural (Mariscal et al., 2016). Une autre étude fait état de la formation d'humine, une structure oligomérique complexe issue de la dégradation des sucres, en passant par une étape d'ouverture de cycle (Shi et al., 2019) (Figure IV-4).

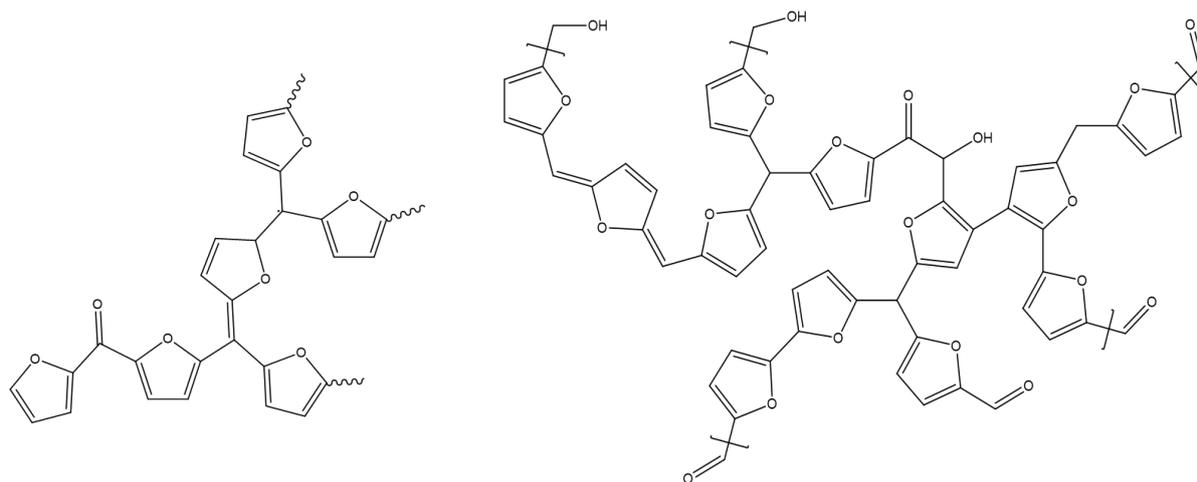


Figure IV-4 : Structures chimiques suggérées du film formées à partir des solutions de furfural : oligomère polyfurylique à gauche (Gandini and Belgacem, 1997) et humines à droite (van Zandvoort et al., 2013)

Des analyses par infrarouge du film ont été réalisées afin de compléter ces informations par l'identification des différentes fonctions chimiques présentes dans le film. Cependant celles-ci n'ont pas été concluantes dû à une trop faible quantité de l'échantillon en surface.

IV.3.2. Analyses PTR-ToF-MS

a) Sans irradiation

Les COVs émis par le film ont été analysés par PTR-ToF-MS sous différentes conditions d'humidité, d'irradiation et du taux d'oxygène dans l'air. Sous air sec, très peu de COVs ont été observés. Toutefois, lors de l'augmentation de l'humidité relative du flux d'air passant dans le réacteur, la concentration des COVs a augmenté (Figure IV-5). L'influence de l'eau sur la quantité de COVs émise reste incertaine. La formation d'une couche d'eau à la surface n'a pas été observée après l'analyse. L'hypothèse d'une adsorption compétitive de l'eau à la surface avec les COVs a déjà été étudiée et pourrait être à l'origine des résultats observés (Jia et al., 2020; Rodríguez-Mirasol et al., 2005; Xian et al., 2014). En effet, l'eau viendrait rapidement occuper les sites d'adsorption à la surface, émettant les COVs alors présents. Un pic de concentration des COVs serait alors formé qui décroîtra ensuite rapidement avec le nombre le nombre de sites d'adsorption encore non-occupés par l'eau.

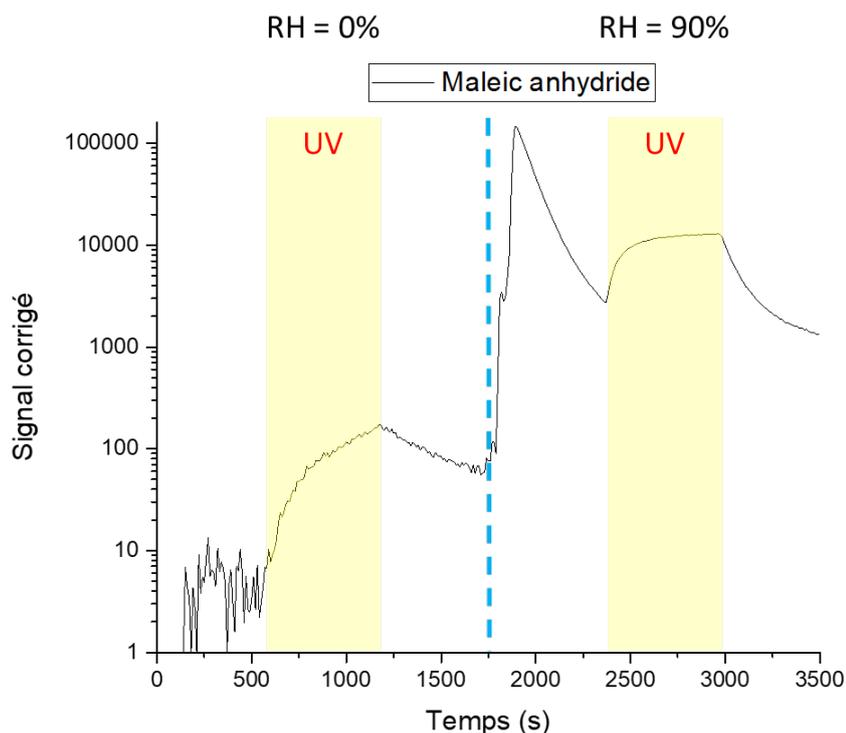


Figure IV-5 : Emission d'anhydride maléique à partir d'un film de furfural selon différentes conditions d'humidité et d'irradiation.

Parmi les COVs observés dans l'obscurité, le composé ayant l'abondance relative la plus élevée (> 60 %) correspond à l'ion de masse sur charge 85,02 m/z , de formule $C_4H_4O_2$ (Figure IV-6). L'identification de ce composé reste incertaine puisqu'il peut correspondre à la fois au 2-(5H)-Furanone et au 2-Butenedial. Dans le premier cas, celui-ci a été observé lors de l'oxydation du furfural en milieu oxydant (OH)/acide (Li et al., 2016). L'apport de radicaux hydroxyles à partir du milieu utilisé lors de la préparation d'échantillon reste cependant inexpiqué. La formation du 2-Butenedial pourrait être le résultat d'une ouverture de cycle comme suggérée lors de la formation d'humines, cependant les conditions utilisées lors de la réalisation du film ne correspondent pas à celles utilisées dans la littérature (Shi et al., 2019; Summerskii et al., 2010). Le furfural est également retrouvé en phase gazeuse indiquant un relargage du réactif à partir de la surface. Sa présence pourrait confirmer que la réaction en surface n'est pas totalement finie comme supposée par les analyses UV. L'émission de furfural peut également être le résultat de ruptures de liaisons, ou scissions, au sein de l'oligomère indiquant que le film n'est pas stable à température ambiante (Smets, 1985). Un autre composé présent en forte quantité est l'acide formique, indiquant un milieu acide à la surface, pouvant favoriser la formation d'humines (Sumerskii et al., 2010).

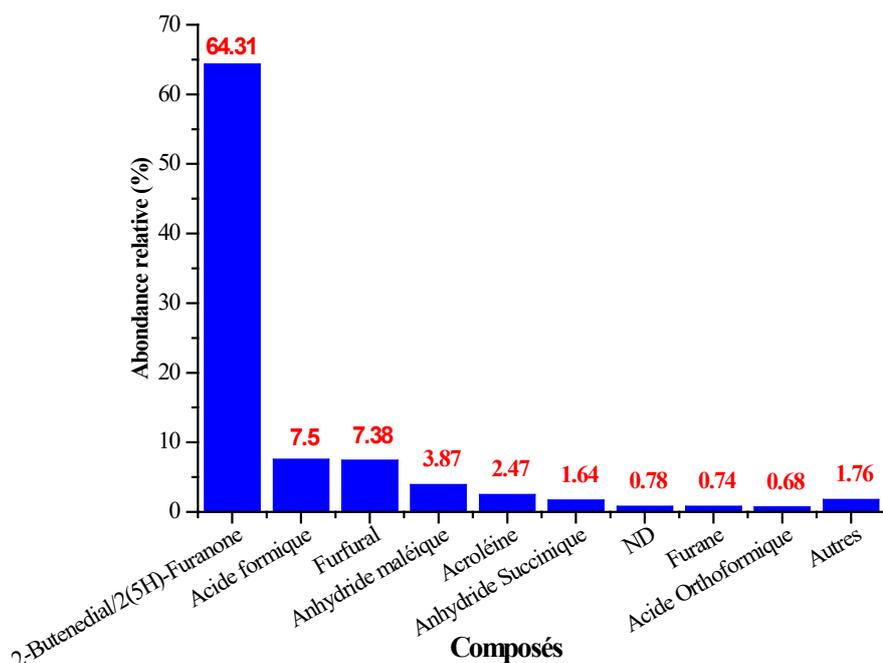


Figure IV-6 : Intensité relative des différents composés émis par une surface de furfural sous irradiation RH = 90% (ND : non déterminé)

b) Sous irradiation

Lorsque l'échantillon est irradié de nouveaux composés se forment. Le plus abondant d'entre eux est l'anhydride maléique. Sa formation peut être expliquée par la photochimie du 2-Butenedial ou du 2-(5H)-Furanone. Sous irradiation à 225-235 nm (Ashfold et al., 2017; Breda et al., 2009; Murdock et al., 2014), le cycle du 2-(5H)-Furanone s'ouvre et forme un cétène (C=C=O), isomère d'insaturation du 2-Butenedial. Toutefois, les longueurs d'onde nécessaires à ce mécanisme ne correspondent pas à celles utilisées. La photochimie du 2-Butenedial est observable à des longueurs d'onde allant de 320 à 480 nm ($\lambda_{\text{max}} = 360$ nm) (Bierbach et al., 1994) et 308/351 nm (Newland et al., 2019). Le mécanisme proposé dans un premier temps par Bierbach et al. suggère que la photooxydation du 1,4-dicarbonyle entraîne l'abstraction d'un hydrogène de l'un des groupes aldéhydique suivi par la cyclisation du radical alkyle ou par addition de O_2 suivie par une réaction avec $NO/HO_2/RO_2$ et une cyclisation formant le radical alcoyle. Cependant ces mécanismes ne correspondraient pas avec le délai de formation de l'anhydride maléique (Newland et al., 2019). Lorsque le 2-Butenedial est irradié, il formerait plutôt un composé cétène-énol via une photoisomérisation Norrish type II. Le composé cétène-carbonyle est ensuite obtenu par tautomérisation. La formation de l'anhydride maléique serait alors un produit secondaire de la tautomérisation du cétène-carbonyle et addition de O_2 (Newland et al., 2019) (Figure IV-

7).

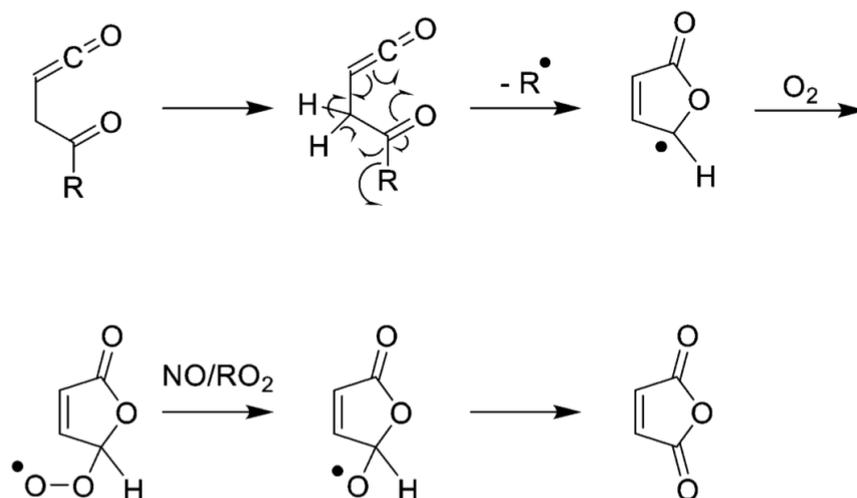


Figure IV-7 Mécanisme de formation de l'anhydride maléique à partir du 2-Butenedial (Newland et al., 2019)

Cette dépendance de O_2 a été observée lors d'analyse PTR où la quantité de O_2 en phase gazeuse a été modifiée au cours du temps. Les concentrations du furfural ainsi que du 2-Butenedial/2-(5H)-Furanone diminuent lors de la présence de l'oxygène contrairement à celles de l'anhydride maléique, de malondialdéhyde/acide acrylique et le furfural (H-abstracted). La présence d'oxygène semble augmenter significativement la formation de nombreux composés également (Figure IV-8).

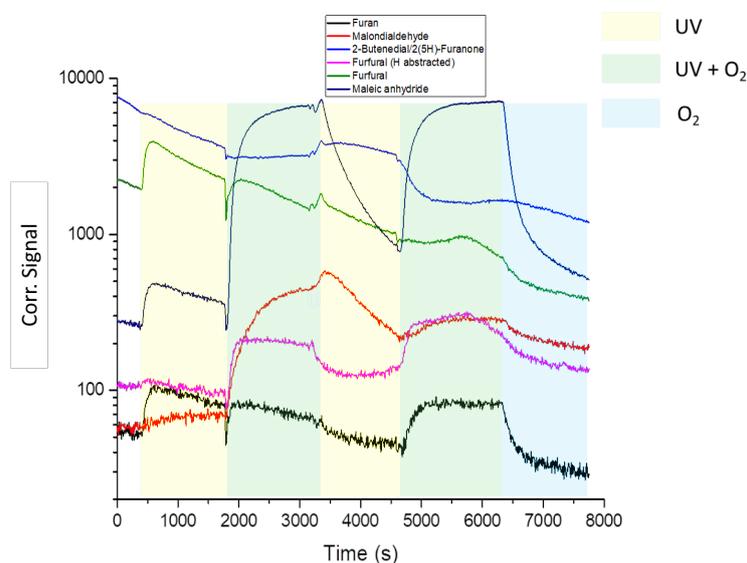


Figure IV-8 : Emissions d'un film de furfural selon la présence de O_2 avec ou sans irradiation. RH = 90%

Cependant, selon le mécanisme proposé par Newland et al., l'acroléine est le produit principal de la photochimie du 2-Butenedial ce qui n'a pas été le cas lors de nos expériences. Cela indique que la matrice organique pourrait avoir un effet sur le mécanisme de la

photochimie du 2-butenedial.

Lors de l'ajout d'ions nitrate dans la solution initiale, le profil des COV émis à partir de la surface a été modifié. Dans un premier temps, dans l'obscurité, le furfural ainsi que certains COVs (dont plusieurs acides, acide formique/propionique) retrouvés initialement sont émis en concentration bien plus importante en fonction de la concentration de nitrate de la solution (Figure IV-9). Ce résultat pourrait indiquer que le furfural est stabilisé à la surface ou que sa transformation est favorisée par la présence de nitrate. Le nitrate pourrait réagir et former de l'acide citrique en surface, or la formation d'humines est catalysée par la présence d'acides (Shen et al., 2020; van Zandvoort et al., 2013). Un nouveau composé de rapport masse-sur-charge 124,01 est également observé cependant son identification reste incertaine. La formule correspondante serait $C_6H_3O_3$.

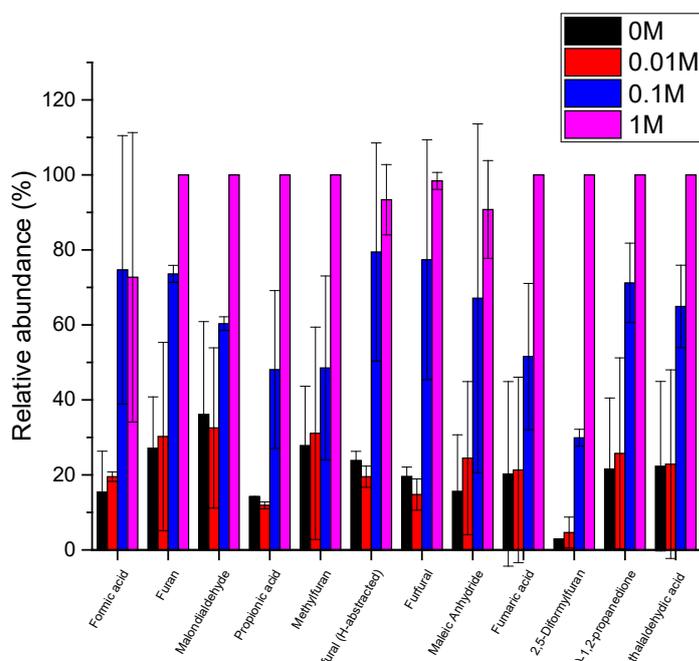


Figure IV-9 Abondance relative des COV émis à la surface d'un film de furfural dopé par différentes concentrations de nitrate de potassium (n=2)

Lors de l'irradiation de l'échantillon, une nouvelle photochimie est observée. Les signaux des ions de masses sur charges 71,01 et 84,02 augmentent légèrement lorsque du nitrate est présent dans l'échantillon (figure IV-10). Ces masses correspondent aux composés de formules $C_3H_2O_2$ et $C_4H_3O_2$ respectivement. Les produits issus de la photochimie du film de furfural semblent également être émis en concentration plus importante, proportionnellement à l'augmentation de la concentration des VOC dans l'obscurité. La présence de nitrate en surface pourrait promouvoir l'activité de la matrice organique aussi

bien dans l'obscurité que sous irradiations UV.

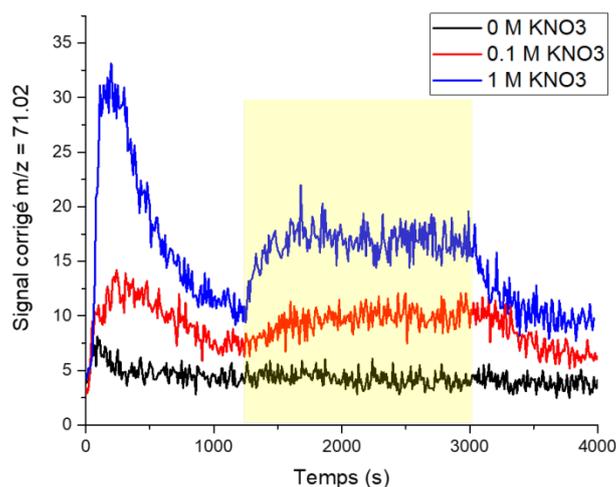


Figure IV-10 : Signaux corrigés de l'ion de $m/z = 71,02$ obtenus en exposant un film de furfural (2 mL 0,5 M) dopé à différentes concentrations de nitrate de potassium, RH = 80 %

IV.3.3. Analyses ^1H RMN

Des analyses ^1H RMN ont également été réalisées afin de caractériser les principales fonctions présentes à la surface du film. Il a été établi dans un premier temps que le furfural était totalement consommé lors de la préparation de l'échantillon. Le signal caractéristique de la fonction aldéhyde à 9,4ppm est absent lors de l'analyse de film (Figure IV-11-b). Cette observation entre en contradiction avec l'hypothèse faite en IV.3.1. qui suggérait que la formation du film continuait même après la sortie de l'échantillon de l'étuve. Cela pourrait indiquer que le furfural est alors déjà transformé en un composé intermédiaire et que la formation du film est possible à température ambiante à partir de ce composé. Le spectre des films présentaient des larges pics confirmant la structure complexe du film (Bovey and Mirau, 1996; Cudby and Willis, 1972). Ces pics peuvent être attribués aux oligomères/polymères. Ils apparaissent lorsqu'un atome d'hydrogène est présent dans différents environnements chimiques semblables (oligomères/humines), entraînant des faibles variations de sa fréquence de résonance et ainsi de son déplacement chimique. Ces pics apparaissent dans la gamme de déplacement chimique [4-8] ppm. Une partie peut être attribuée aux protons du groupe furane dont les signaux, lors de l'analyse du composé pur, sont observés à 6,35 et 7,47 ppm pour le carbone en beta et en alpha de l'oxygène respectivement. L'absence de signal au-delà de 8 ppm indique l'absence de fonctions « acide

carboxylique » et aldéhydes, ce qui rentre en contradiction avec les analyses PTR (Figure IV-11). Cette différence pourrait s'expliquer par une faible sensibilité de l'instrument RMN par rapport à ces familles de composés. Le reste des pics entre 6 et 8 ppm peuvent être attribués à des fonctions alcènes, énones ($O=C-C=C$ retrouvés dans les différents composés observés au PTR-ToF-MS). Des analyses ^{13}C ont été réalisées en parallèle, cependant la quantité d'échantillon nécessaire à l'obtention de signaux nets était trop importante. L'identification des pics majoritaires observés dans les spectres 1H RMN ne peut donc être confirmée.

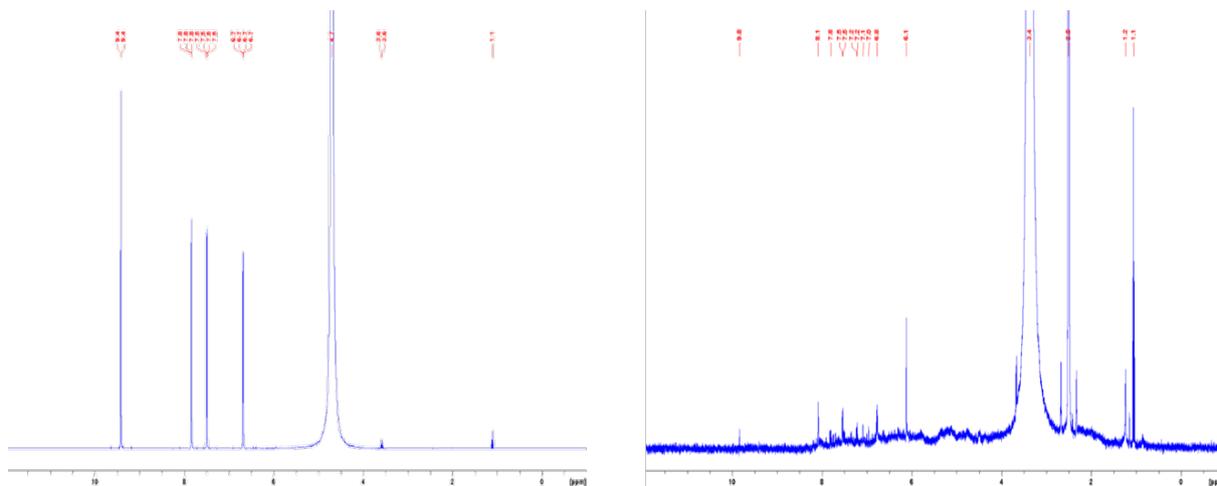


Figure IV-11 1H RMN analyse a) d'une solution de furfural à 0,5 M b) d'un film préparé à partir d'une solution de furfural à 0,5 M

Lors de l'ajout de nitrate dans le film, le spectre RMN se complexifie avec l'apparition de nouveaux pics. La plupart des nouveaux pics se situent entre 6 et 8,2 ppm et deux autres à 5 et 5,5 ppm. Ces pics pourraient indiquer la formation de composés nitro ($C-NO_2$) et nitro-conjugués ($C=C-C-NO_2$). La formation de composés nitro ne peut cependant pas être expliquée à partir des réactifs et des conditions expérimentales utilisées. La nitration du furane a déjà été étudiée, cependant les conditions employées étaient différentes de celles utilisées ici (Michels and Hayes, 1958). Des tests réalisés sur l'influence de l'irradiation sur le spectre RMN obtenu n'ont donné aucun résultat significatif malgré des temps d'irradiation de 45 minutes sous un flux d'air humide (RH = 80 %) (Figure IV-12).

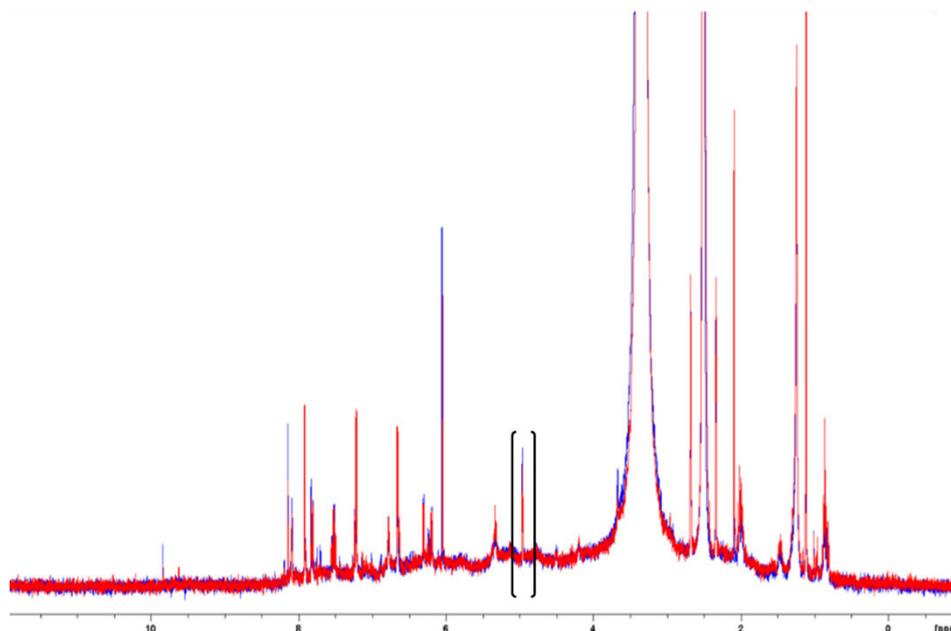


Figure IV-12 Spectre ^1H RMN de films préparés à partir d'une solution de nitrate de potassium (0.1 M) et de furfural (0,5 M) (bleu non-irradié irradiation (rouge) irradié

IV.4 Etude sur la photosensibilisation

Les films ont été placés au fond d'un réacteur de 80 cm^3 et irradié par une lampe LED (M340L4 – Thorlabs, 340 nm, irradiance nominale maximale de $2,22\text{ W m}^{-2}$). Un flux d'air O_2/N_2 (20/80) (Air Products, Air Zero) passait à travers le réacteur à 90 mL min^{-1} . La sortie du réacteur était branchée au LOPAP et à l'analyseur NO_x (CLD 88 CY analyseur, Eco Physics). Un débit de dilution de 990 mL min^{-1} placé en parallèle, permettait de satisfaire les débits nécessaires aux analyseurs.

IV.4.1 Effet de l'irradiation

Lorsque les films sont déposés dans le réacteur, le suivi de la concentration de HONO commence. En absence d'irradiation aucune formation de HONO n'est observée. Lorsque l'irradiation débute, la concentration de HONO augmente progressivement. Selon les concentrations en nitrate et en furfural utilisées les profils obtenus sont différents. Lorsque la source d'irradiation est stoppée, la concentration de HONO diminue rapidement et retourne à 0 (Figure IV-13).

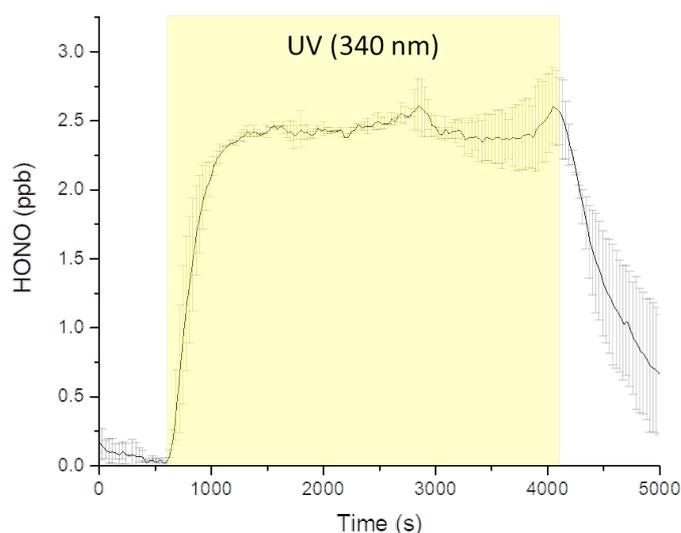


Figure IV-13 Formation de HONO à partir d'un film de furfural et de nitrate de potassium (2 mL 0.1 M furfural + 0,001 M KNO₃)

La photochimie des ions nitrate pourrait être à l'origine de la formation de HONO à la suite d'un processus photosensibilisé. Cependant, la présence potentielle de groupe nitro pourrait également être responsable d'une partie de la formation de HONO. Le 2-nitrofurane est utilisé dans le mécanisme afin de représenter les groupes nitro pouvant être présents en surface observés durant les analyses RMN. La dégradation du 2-nitrofurane pourrait mener à la formation de deux produits $[M+H]^+ = 84,02$ et $[M+H]^+ = 69,02$ correspondant aux composés C₄H₃O₂ et C₄H₄O respectivement (Chapman et al., 1966; Feilberg, 2020). Le furane est un composé observé en absence de nitrate mais l'intensité du signal augmente lorsque le film est dopé au nitrate de potassium. Ces produits pourraient être le résultat d'une dégradation de la fonction nitro dont le mécanisme est présenté en figure IV-14. NO₂ pourrait ensuite être réduit sur la surface à partir des différentes fonctions réductrices pouvant s'y trouver. Ce mécanisme de réduction a déjà été observé dans le cas de la suie (Gutzwiller et al., 2002) ou de l'acide humique (Stemmler et al., 2007; Wall and Harris, 2017).

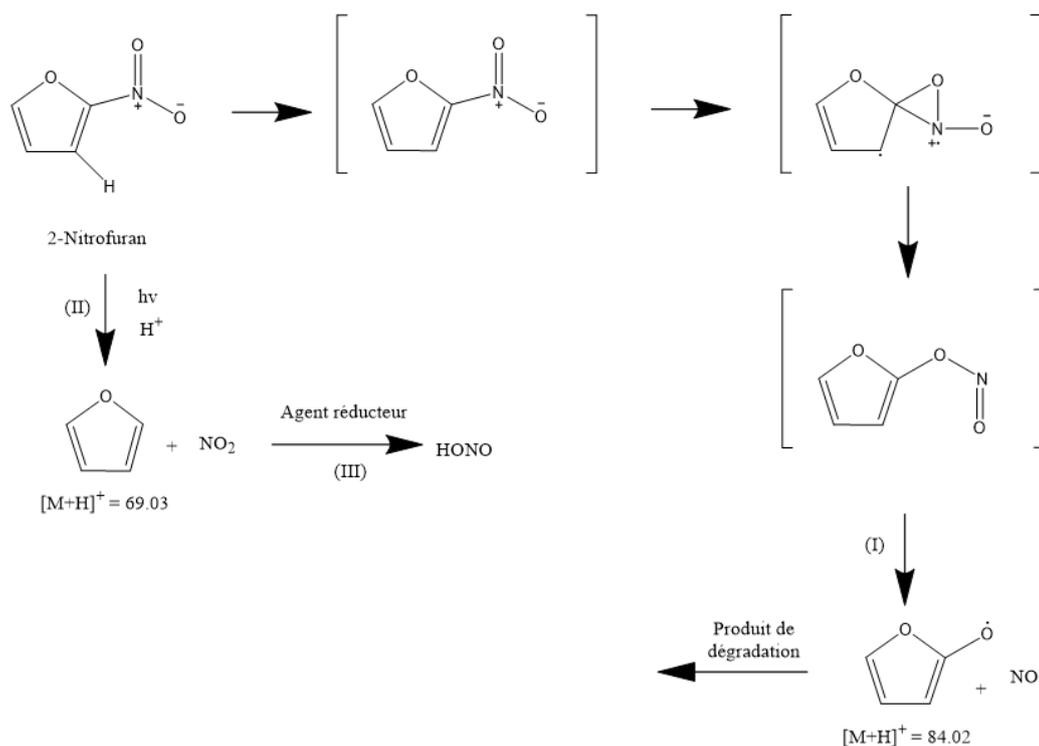


Figure IV-14 : Mécanisme de formation de HONO à partir d'un composé du 2-Nitrofurane

Pour la suite de ce chapitre, tous les résultats de formation de HONO présentés seront issus de l'irradiation du film. La concentration de HONO avant irradiation est généralement de 0 ppt.

IV.4.2. Effet des concentrations en surface des ions nitrate et du furfural

Lors de l'irradiation du film de furfural pur ou de nitrate de potassium pur, aucune formation de HONO ou de NO_x n'a été observée. Lorsque les deux sont présents dans le film, HONO, NO et NO_2 sont formés. Les valeurs obtenues de HONO sont liées à la concentration de furfural utilisée dans la solution initiale. La concentration des ions nitrate a un effet plus faible sur la production de HONO, probablement dû à sa présence en excès par rapport à la quantité de furfural restante en surface. La croissance de HONO avec la quantité de nitrate en surface peut cependant s'expliquer par la conservation d'une plus grande quantité de furfural en surface comme démontré lors des analyses PTR-ToF-MS. Les figures IV-15 a) et IV-15 b) montrent l'influence de la concentration du furfural et du nitrate de potassium sur des films préparés à partir de solutions à 0,1 M. La concentration maximale de furfural utilisée est 0,5 M, au-delà de cette concentration le composé n'était plus totalement soluble dans l'eau. L'absorbance à 345 nm a également été mesurée en réalisant des extractions

dans l'eau des différents échantillons. Il est alors possible de voir une relation entre la formation de HONO et l'absorbance du film à cette longueur d'onde. A faible concentration d'ions nitrate (10^{-4} M), l'augmentation de la concentration de furfural de 0,1 à 0,5 M n'a plus d'effet sur la concentration de HONO. Cela pourrait donc indiquer qu'à cette valeur la quantité de furfural en surface est en excès par rapport à la concentration de nitrate, et donc la formation de composé nitro est limitée. Pour un film formé à partir d'une solution de 0,1 M de furfural et 0,1 mM de nitrate de potassium, une concentration moyenne d'acide nitreux de $1,8 \pm 0,2$ ppb, constante sur 45 minutes, est obtenue. Soit pour $0,63 \mu\text{g cm}^{-2}$ de nitrate en surface, inférieure aux concentrations retrouvées dans la littérature (Schwartz-Narbonne and Donaldson, 2019), une concentration en HONO de $3,8 \mu\text{g m}^{-3}$ générée en phase gaz. Pour un débit de 90 mL min^{-1} d'air zero, $0,92 \mu\text{g}$ de HONO a donc été formé sur une période de 45 minutes, indiquant un taux non négligeable de conversion de la quantité initiale de nitrate en surface par le film organique.

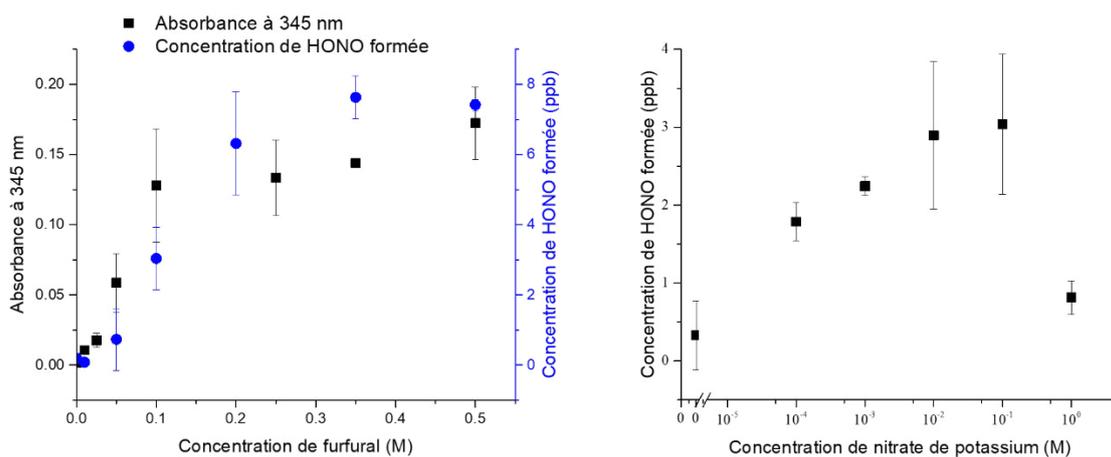


Figure IV-15 Formation de HONO à partir de film de furfural et de nitrate de potassium à différentes concentrations à RH = 80%

L'influence de la concentration en surface pour un film ayant des concentrations similaires en furfural a été également étudiée. Différents films préparés à partir de solutions de furfural 0.1 M et de nitrate de potassium 0.1 M ont été réalisés en utilisant différents volumes résultant en une gamme de masse de film déposée sur la surface de 4,6 – 20 mg. Au total, 7 échantillons de masses différentes ont été analysés. La formation de HONO observée est par la suite normalisée en fonction de la masse du film déposée (Figure IV-16). Ce résultat suggère qu'il est possible d'adapter les résultats à des conditions de concentrations plus faibles de furfural en surface.

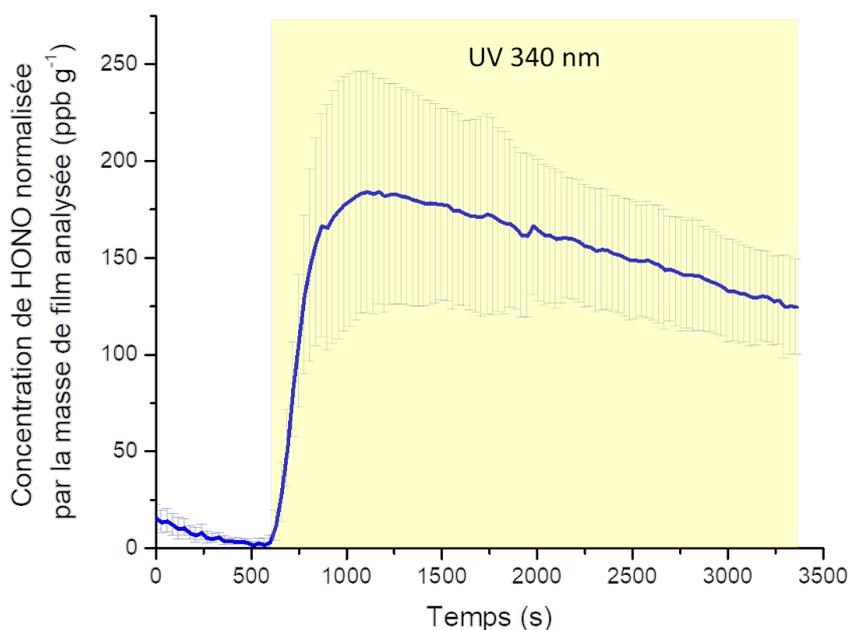


Figure IV-16 Formation de HONO à partir de film de furfural et nitrate à différentes concentrations en surface à RH = 80%

IV.4.3. Influence du dioxygène

Lors de l'irradiation de l'échantillon, NO et NO₂ sont également formés. Cependant, la concentration de NO est affectée par la présence d'O₂ en phase gazeuse indiquant potentiellement la formation de radicaux alkyle à la surface. La figure IV-17 présente la formation de HONO, NO₂ et NO à partir d'un film (0,5 M furfural / 0,1 M nitrate de potassium) selon un flux d'azote pur puis un flux d'air 80/20. Lorsque l'azote pur est remplacé par l'air 80/20, les concentrations de NO, NO₂ et HONO décroissent. La diminution de NO peut s'expliquer par la formation de radicaux peroxy lors de la présence d'O₂ convertissant ainsi NO en NO₂. Cependant, les concentrations de NO₂ et HONO diminuent également. La photochimie du film est donc soit moins active lorsque O₂ est présent, soit la présence de O₂ permet de convertir NO₂ et HONO en espèces non volatiles telles que les ions nitrate. Cette transformation serait possible à partir de la réaction des NO_x avec l'ion superoxyde O₂⁻. La formation de nitrate organique RONO₂, par la réaction entre NO/NO₂ et les radicaux peroxy pourrait également expliquer cette diminution (Orlando and Tyndall, 2012; Zhang et al., 2004).

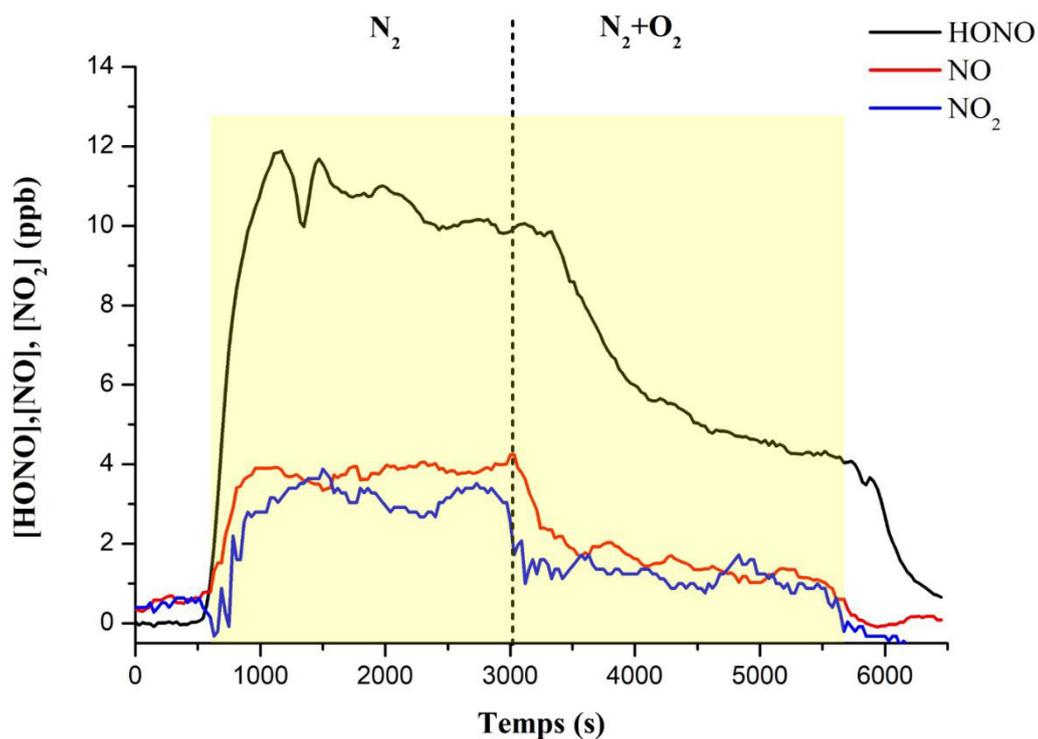


Figure IV-17 Formation de HONO, NO₂ et NO à partir d'un film (0,5 M furfural, 0,1 M KNO₃) sous irradiation UV, RH =80%

IV.4.4. Capture de NO

Les tests sur l'influence de la présence d'oxygène semblent indiquer que le NO normalement produit peut être converti. Des tests de capture de NO ont alors été réalisés sur des films préparés à partir de furfural uniquement. Lors de la présence de NO (85 ppb) en phase gazeuse, la concentration de HONO augmentait sous irradiation. Cette augmentation n'était pas visible en absence de NO (seule une faible concentration de HONO était détectée pouvant indiquer une contamination au nitrate) ou pour une surface sans film de furfural (figure IV-18).

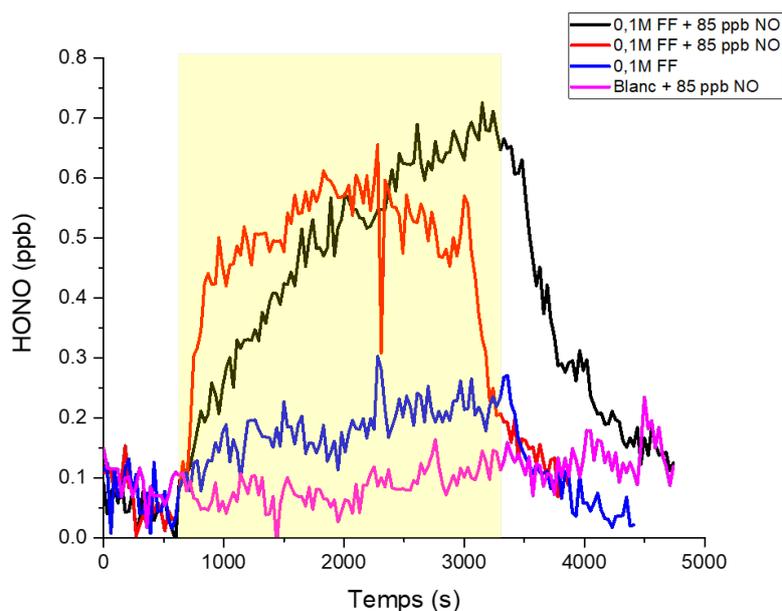


Figure IV-18 : Formation de HONO à partir de films de furfural (2 mL 0,1 M furfural, blanc = 2 mL d'eau ultrapure) RH = 81%

En augmentant la concentration de furfural en surface et en réduisant l'humidité relative à RH = 8 %, il a été possible d'observer la capture de NO (Figure IV-19). En parallèle de cette capture de NO, aucune formation de NO₂ ou de HONO n'a été observée. Ce résultat est similaire à celui obtenu avec l'acide oléique (section III.2.2). La faible capture de NO observée lorsque le réacteur est vide est absente lorsqu'un blanc est passé. Ce résultat peut être expliqué par une contamination du réacteur à la suite du passage des échantillons contenant du furfural qui serait recouverte par l'échantillon blanc.

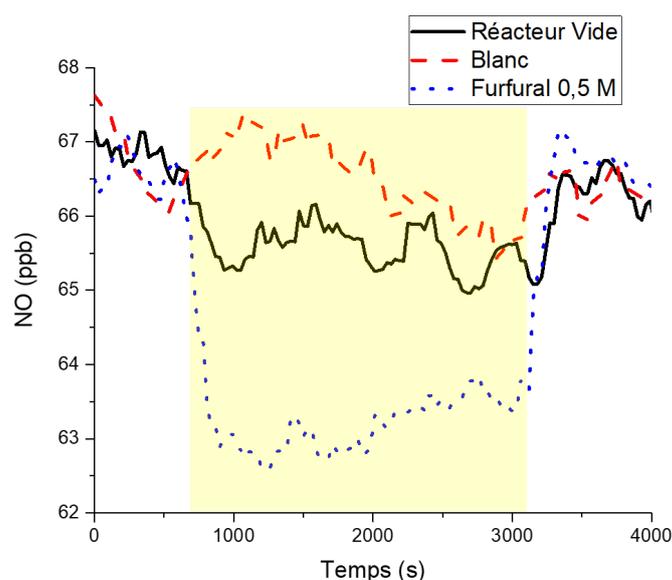


Figure IV-19 : Capture de NO à partir d'un film préparé à partir de 2 mL de furfural 0,5 M, d'un blanc (2 mL eau ultra pure) et du réacteur vide, RH = 8 %

IV.4.5. Ajout d'acide citrique

Des tests ont été réalisés avec de l'acide citrique afin de voir si un pH faible permettait de catalyser la formation de HONO à partir d'un transfert de proton. Un mélange d'acide citrique/furfural/ KNO_3 (1/5/1) a été utilisé lors des tests préliminaires. Sous le flux d'air humide ($\text{RH} = 80\%$), l'hygroscopicité de l'acide citrique entraînait la formation d'une couche d'eau sur la surface du film. Un second test a été réalisé avec une concentration plus faible en acide citrique (0,01 M). La formation de HONO dans les deux cas était accrue initialement avant de retrouver une production de HONO similaire à celle d'un film sans acide citrique (Figure IV-20). Les analyses UV n'ont pas indiqué de changement significatif du spectre d'absorption du film une fois extrait.

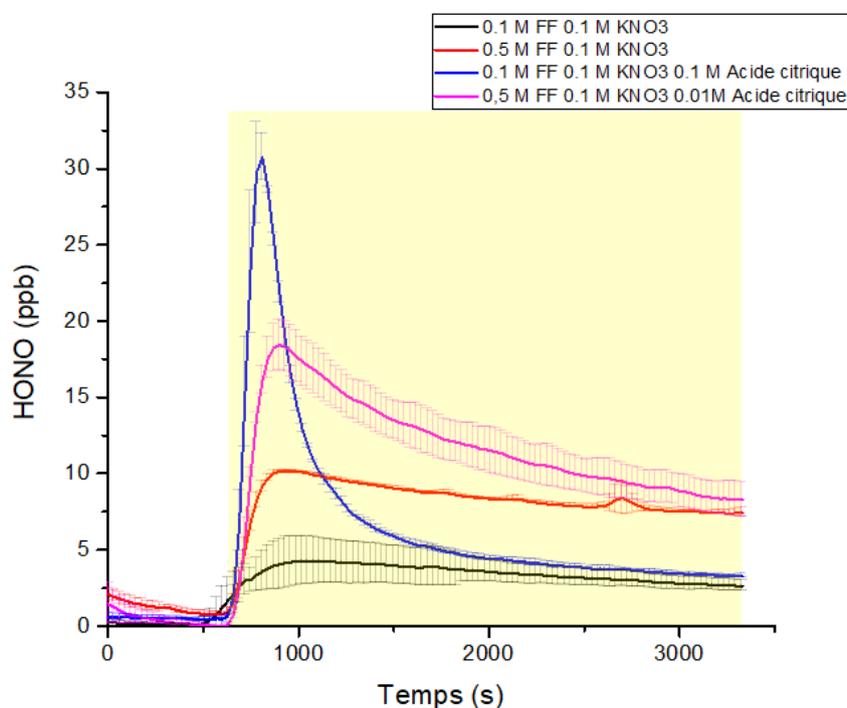
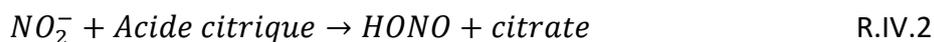
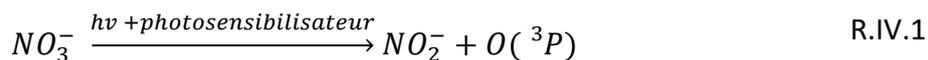


Figure IV-20 Formation de HONO à partir de films de furfural et nitrate de potassium dopé ou non avec de l'acide citrique, RH = 80 %, n = 2

Une expérience similaire menée avec une concentration d'acide citrique plus faible (0,01 M) et sous une humidité relative de 47 % a abouti à un résultat similaire. Le mécanisme proposé à l'origine de l'augmentation de la production de HONO suggère que l'ion nitrite NO_2^- est formé dans un premier temps à la surface à partir de la photolyse du nitrate, et possible grâce à la présence de la matrice organique. Cette photochimie a déjà été observée en phase liquide pour des longueurs plus faibles (Goldstein and Rabani, 2007) ou similaire mais avec un faible rendement (Benedict et al., 2017).



Lorsque de l'acide citrique est ajouté, l'intensité du pic initial est plus intense. La rapide diminution de la production de HONO a déjà été rapportée dans la littérature dans le cas d'une étude similaire. Celle-ci a été associée à une répartition non homogène des ions nitrates sur l'ensemble de la surface. Il est suggéré que des ions nitrates seraient déjà présent sur des sites actifs et auraient ainsi une réactivité photochimique supérieure que le reste des ions nitrates et seraient alors photolysés plus rapidement lorsqu'il est exposé aux irradiations UV (Ye et al., 2019).

IV.4.6. Irradiation dans le visible

Une expérience sur la photochimie du nitrate en présence d'un film de furfural a été menée à une humidité relative de 81 % en utilisant une lampe de chevet (Kvart, IKEA) comme source d'irradiation. L'objectif était d'observer la photochimie dans la gamme de longueurs d'onde visible. La figure IV-21 compare la formation de HONO à partir de films irradiés par une lampe LED (340 nm) et une lampe de chevet.

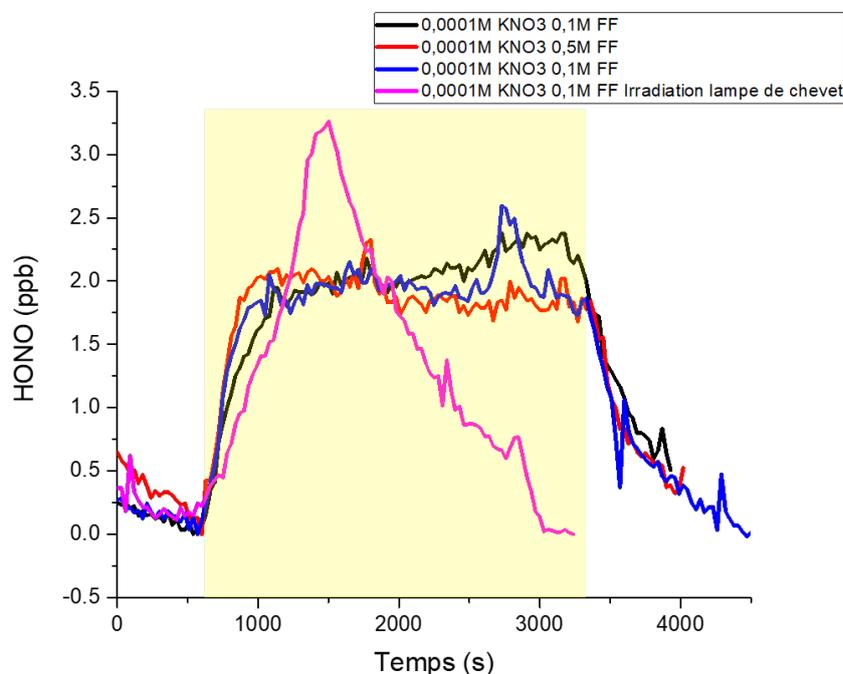


Figure IV-21 : Formation de HONO à partir de films de furfural et de nitrate de potassium, RH = 80 %

Une fois irradiée par la lampe de chevet, une production de HONO de courte durée a

été observée. Contrairement à l'irradiation avec une LED, le réacteur chauffait durant l'expérience. L'émission de HONO n'est donc pas de nature photochimique puisque la lumière était encore allumée lorsque la concentration de HONO est retournée à 0 ppb. Le pic de HONO observé pourrait provenir d'une désorption de ce composé, supposant ainsi qu'une partie du nitrate était convertie avant que la surface ne soit irradiée. Afin de valider cette hypothèse, des expériences similaires doivent être menées en conservant l'échantillon plus ou moins longtemps avant d'être irradié.

IV.4.7. Effet de l'humidité

L'effet de l'humidité relative de l'air survolant la surface de furfural et nitrate a été étudiée. Le maximum d'humidité relative utilisé est inférieur au point de déliquescence du nitrate de potassium (>92% (Freney et al., 2009)) afin d'éviter de créer une couche d'eau à la surface de l'échantillon

La formation de HONO observée à partir de films préparés à partir d'une solution de furfural 0,1 M et de nitrate 0,1 M croît lorsque l'humidité relative augmente (Figure IV-22). Une précédente étude a mis en avant la relation entre le rendement de HONO à partir de la photolyse du nitrate et l'humidité relative (Zhou et al., 2003). Cependant la photolyse du nitrate n'est pas possible aux longueurs d'onde utilisées comme l'ont démontré les tests réalisés sans furfural. La surface serait donc bien à l'origine d'un processus photosensibilisé de la photochimie du nitrate.

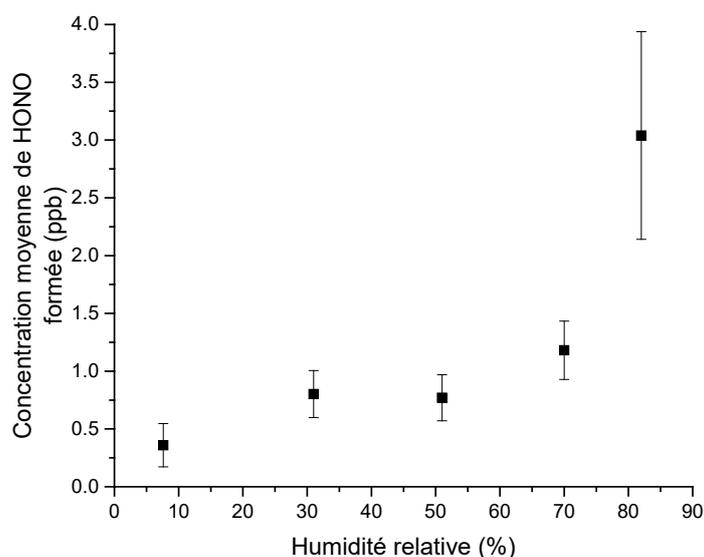


Figure IV-22: Concentration de HONO formée en fonction de l'humidité relative utilisée. Film préparé à partir d'une solution de nitrate de potassium 0.1 M et d'une solution de furfural 0.1 M.

L'humidité relative a également un effet sur la capture de NO par les films de furfural. Celle-ci est plus importante lorsque l'humidité relative est faible (Figure IV-23). Cela pourrait s'expliquer par la formation d'une microcouche d'eau à la surface du film limitant le transfert de NO (insoluble dans l'eau) vers la surface et ainsi sa capture.

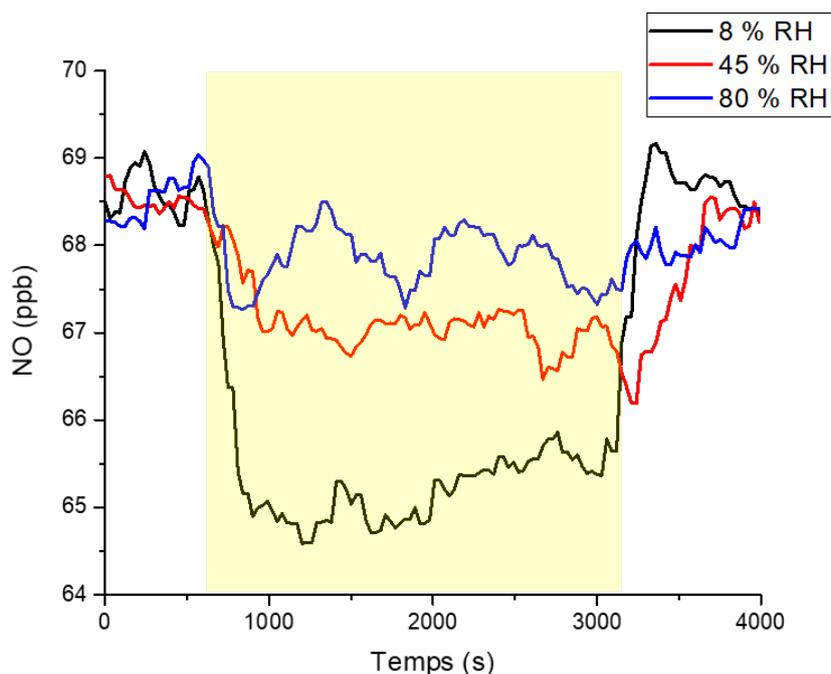


Figure IV-23 : Capture de NO par des films de furfural (2 mL 0,5 M furfural) sous 3 conditions d'humidité relative différentes.

IV.5 Tube à écoulement

Afin d'essayer de déterminer la cinétique de formation de HONO à partir de film de furfural et de nitrate, une étude sur le tube à écoulement a été conduite. La réalisation d'un film de furfural pur, dans des conditions similaires à celles utilisées pour les acides gras, sur la surface d'un insert était complexe. Les tests préliminaires ont résulté en la formation de films non homogènes sur l'ensemble de la surface. Afin d'améliorer la qualité du film, le furfural était mélangé à une solution d'acide oléique. Le solvant utilisé était un mélange MeOH/H₂O (90/10). Le tube était séché lors de la préparation du film avec un flux d'azote à 300 mL min⁻¹.

Le film préparé à partir de nitrate seul (0,1 M) résulte en la formation d'une très faible quantité de HONO pour une humidité relative de 85 % lorsque la surface est exposée

aux UV. Lorsque l'acide oléique et le furfural sont présents en surface, la formation de HONO est accrue, résultant en un flux constant de plusieurs ppb. Cette concentration semble être directement liée à la quantité de furfural présente en surface et potentiellement celle de l'acide oléique également. En effet, lorsque cette dernière est doublée, une faible augmentation de HONO est observée. Lorsque la quantité de matière totale est triplée (480 μL injecté contre 160) la concentration de HONO augmente également (Figure IV-24). Cependant, la tendance n'est plus la même qu'avant avec une concentration qui augmente sur l'ensemble de la période d'irradiation (30 minutes). L'homogénéité du film n'est cependant pas parfaite, comme visible dans l'annexe (Figure C-2) d'une photo du film préparé à partir d'une solution d'acide oléique, de furfural et de nitrate de potassium (2/2/1).

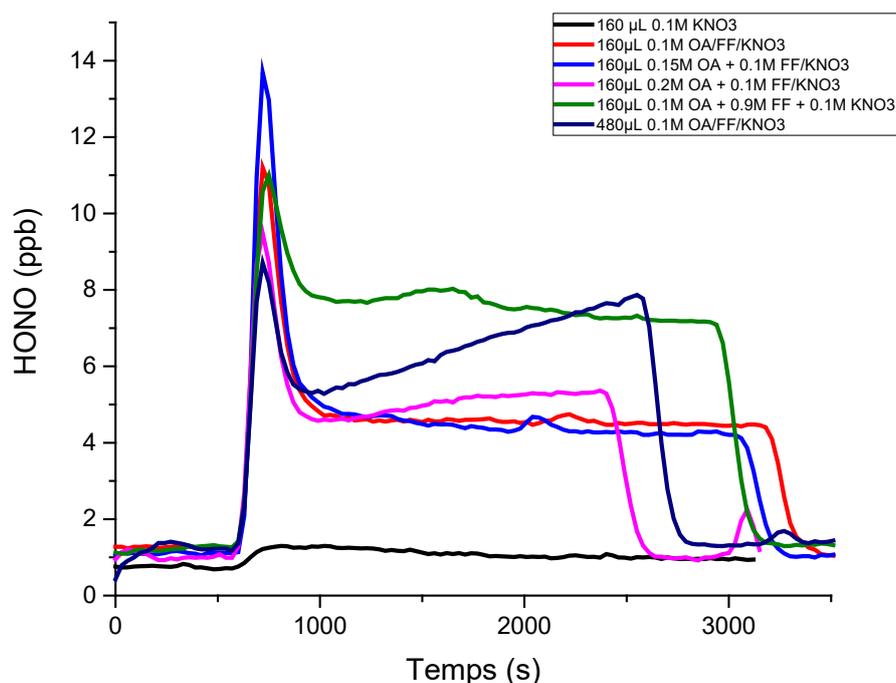


Figure IV-24 : Formation de HONO à partir de différents films de furfural / acide oléique et nitrate de potassium, $RH = 85 \pm 1 \%$, $298,2 \text{ K}$, 90 mL min^{-1} , Surface exposée = 59 cm^2 à $t = 600 \text{ s}$

Afin d'étudier l'influence de la concentration du furfural sur la quantité de HONO formée, les concentrations ont été multipliées par 10 pour le nitrate de potassium et le furfural. Dans un premier insert propre, 160 μL d'une solution de nitrate de potassium à 1 M dans l'eau. 160 μL de 3 solutions différentes (1 M KNO₃ dans l'eau, 0,1 M OA dans le méthanol, 1 M furfural dans le méthanol) ont été déversés dans un second insert. La

quantité de nitrate de potassium, et donc sa concentration en surface est équivalente dans les 2 inserts. Les tubes ne sont pas séchés dans un premier temps afin de préserver la totalité du furfural dans le tube en évitant les pertes liées à sa volatilité. Le tube contenant les organiques est ensuite séché au pistolet à chaleur. Le film n'est pas homogène sur la surface, comme lors des expériences menées dans des conditions similaires avec l'acide stéarique et le nitrate de potassium (cf Annexe C-3 a) et b)).

La concentration de HONO formée par le film de nitrate de potassium seule est négligeable par rapport à celle formée dans l'insert contenant les organiques lorsque 85% de la surface est exposée aux irradiations (Figure IV-25). Les concentrations théoriques en surface sont de $2,31 \times 10^{-6}$ et $2,31 \times 10^{-7}$ mol cm⁻² pour le furfural/nitrate de potassium et l'acide oléique respectivement. Cette expérience pourrait indiquer que des expériences en « bulk » pourraient être intéressantes pour le furfural.

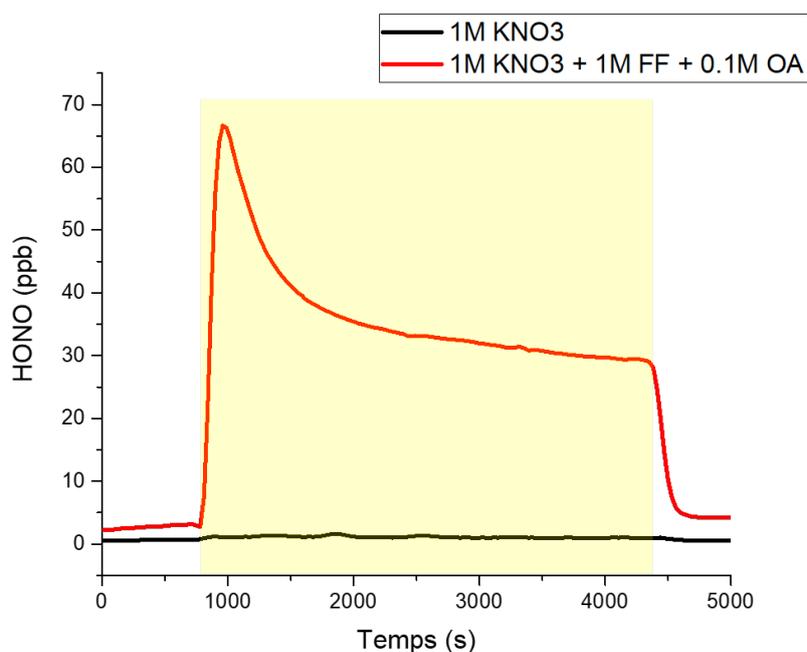


Figure IV-25: Formation d'acide nitreux à partir d'un insert contenant différentes solutions de nitrate de potassium avec ou sans organiques, 85 %, 298,2 K, irradiation 1 h

Lorsque l'échantillon est séché la concentration de HONO formée décroît drastiquement (Figure IV-26). Elle conserve cependant un profil similaire, à savoir un pic de formation important lors du début de l'exposition à l'irradiation. Cette expérience suggère que la phase dans laquelle se trouve le nitrate ainsi que la matière organique influence la formation de HONO issue de la photolyse du nitrate.

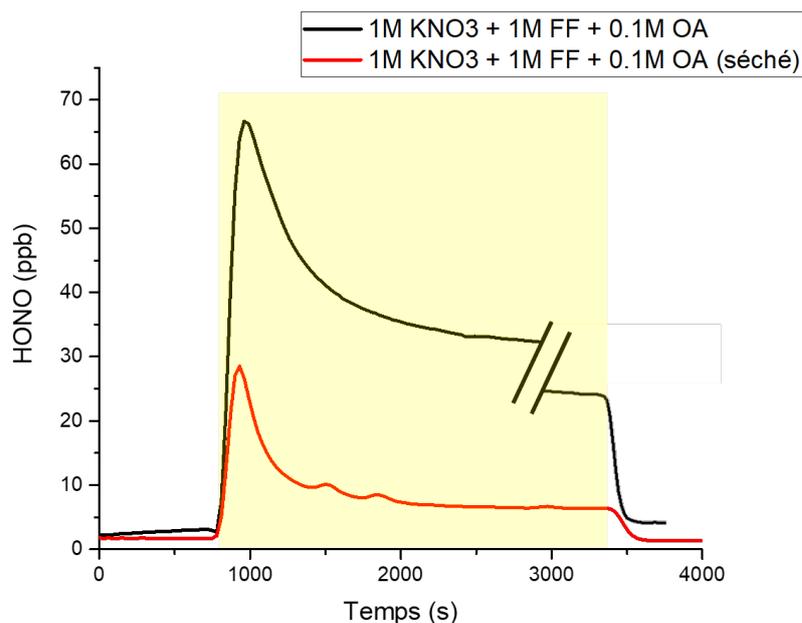


Figure IV-26: Formation d'acide nitreux à partir d'un insert contenant différentes solutions de nitrate de potassium/furfural/acide oléique séché ou non, 85 %, 298,2 K

La fabrication de films homogènes à partir de ces composés n'a pas pu être réalisées de manière répétable à concentrations élevées, cependant, ces résultats préliminaires envisagent qu'une étude cinétique sur de tels films pourrait mettre en avant le potentiel photosensibilisateur du furfural en surface dans le cas de la promotion de la photochimie du nitrate.

IV.6 Impact sur l'air intérieur

En considérant des conditions d'humidité relative et de température typiques de l'air intérieur (RH = 45 % et T = 298,2 K), pour un taux de renouvellement d'air de $0,5 \text{ h}^{-1}$ et en respectant un taux de photolyse de HONO de $0,25 \text{ h}^{-1}$, pour une salle de 50 m^3 et 94 m^2 couverte d'un film similaire à celui obtenu à partir d'une solution de 0,1 M KNO₃ et 0,1 M furfural, la concentration de HONO retrouvée à l'équilibre est de 3,9 ppb.

Des précédentes études ont discuté la formation de HONO à partir de la capture de NO₂ sur des surfaces recouvertes de peinture photocatalytique (Bartolomei et al., 2014; Gandolfo et al., 2020, 2015) ainsi que des produits émis par les produits de ménage (Gómez Alvarez et al., 2014). Des taux de conversion allant jusqu'à 90 % ont été observés résultant en une concentration de HONO à l'état stable de 1,6 à 6,3 ppb. La capture de NO₂ par des films de furfural pourrait également être une source de HONO et reste donc un sujet à

explorer.

Les concentrations typiques de HONO en intérieur allant de 1 à 10 ppb (Collins et al., 2018; Gligorovski, 2016; Leaderer et al., 1999), ces résultats démontrent que les niveaux de HONO peuvent être significativement impactés par la photochimie hétérogène.

IV.7 Conclusions

Le furfural est un composé ubiquiste dans l'environnement intérieur majoritairement émis à partir des surfaces faites de bois. En surface, ce composé peut former un film en réagissant avec lui-même. Cette surface présente alors des propriétés photochimiques. Lorsqu'elle est irradiée, cette surface va émettre une vaste gamme de COV dont certains nocifs pour la santé. L'émission de radicaux a également été déterminée à partir de la capture de NO sur le film.

Lorsque des ions nitrate sont présents en surface, ceux-ci peuvent être convertis en acide nitreux par le film de furfural. Un mécanisme a été proposé pour expliquer la formation d'acide nitreux à partir des composés nitro potentiellement formés à la surface. Des analyses LC-MS pourraient permettre de détecter la formation de ces composés et ainsi confirmer leur présence en surface.

Le furfural est un composé prometteur dans le cadre des études photochimiques, aussi bien en film qu'en solution. La cinétique de capture de NO et de formation de HONO reste à étudier, cependant la formation de film parfaitement homogène sur une surface cylindrique est complexe.

IV.8 Références

Administration, U.S.N.A.P.C., 1970. Air Quality Criteria for Hydrocarbons.

Ahmad, T., Kenne, L., Olsson, K., Theander, O., 1995. The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by ^1H NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research* 276, 309–320. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(95\)00176-T](https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00176-T)

Ashfold, M.N.R., Bain, M., Hansen, C.S., Ingle, R.A., Karsili, T.N.V., Marchetti, B., Murdock, D., 2017. Exploring the Dynamics of the Photoinduced Ring-Opening of Heterocyclic Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 3440–3451. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01219>

Bartolomei, V., Sörgel, M., Gligorovski, S., Alvarez, E.G., Gandolfo, A., Streckowski, R., Quivet, E., Held, A., Zetzsch, C., Wortham, H., 2014. Formation of indoor nitrous acid (HONO) by light-induced NO_2 heterogeneous reactions with white wall paint. *Environ Sci Pollut Res* 21, 9259–9269. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2836-5>

Benedict, K.B., McFall, A.S., Anastasio, C., 2017. Quantum Yield of Nitrite from the Photolysis of Aqueous Nitrate above 300 nm. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06370>

Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K.H., Wiesen, E., 1994. Atmospheric Chemistry of Unsaturated Carbonyls: Butenedial, 4-Oxo-2-pentenal, 3-Hexene-2,5-dione, Maleic Anhydride, 3H-Furan-2-one, and 5-Methyl-3H-furan-2-one. *Environ. Sci. Technol.* 28, 715–729. <https://doi.org/10.1021/es00053a028>

Binder, J.B., Blank, J.J., Cefali, A.V., Raines, R.T., 2010. Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan. *ChemSusChem* 3, 1268–1272. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000181>

Bonner, W.A., Roth, M.R., 1959. The Conversion of D-Xylose-1-C 14 into 2-Furaldehyde- α -C 14 . *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5454–5456. <https://doi.org/10.1021/ja01529a051>

Bovey, F.A., Mirau, P.A., 1996. NMR of Polymers. Academic Press.

Breda, S., Reva, I., Fausto, R., 2009. UV-induced unimolecular photochemistry of 2(5H)-furanone and 2(5H)-thiophenone isolated in low temperature inert matrices. *Vibrational Spectroscopy*, 2009 50, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.07.015>

Chapman, O.L., Heckert, D.C., Reasoner, J.W., Thackaberry, S.P., 1966. Photochemical Studies on 9-Nitroanthracene 1 . *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5550–5554. <https://doi.org/10.1021/ja00975a037>

Chin, K., Laguerre, A., Ramasubramanian, P., Pleshakov, D., Stephens, B., Gall, E.T., 2019. Emerging investigator series: primary emissions, ozone reactivity, and byproduct emissions from building insulation materials. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 21, 1255–1267. <https://doi.org/10.1039/C9EM00024K>

Cincinelli, A., Martellini, T., Amore, A., Dei, L., Marrazza, G., Carretti, E., Belosi, F., Ravegnani, F., Leva, P., 2016. Measurement of volatile organic compounds (VOCs) in libraries and

- archives in Florence (Italy). *Science of The Total Environment* 572, 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.201>
- Collins, D.B., Hems, R.F., Zhou, S., Wang, C., Grignon, E., Alavy, M., Siegel, J.A., Abbatt, J.P.D., 2018. Evidence for Gas–Surface Equilibrium Control of Indoor Nitrous Acid. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12419–12427. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04512>
- Commission Européenne, 2003. Opinion of the Scientific Committee on Food on furfural and furfural diethylacetal, 16.
- Cudby, M.E.A., Willis, H.A., 1972. The Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Polymers, in: Mooney, E.F. (Ed.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Academic Press, pp. 363–389. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(08\)60348-8](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(08)60348-8)
- Delbecq, F., Wang, Y., Muralidhara, A., El Ouardi, K., Marlair, G., Len, C., 2018. Hydrolysis of Hemicellulose and Derivatives—A Review of Recent Advances in the Production of Furfural. *Front Chem* 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00146>
- Dong, Y.R., Wang, L.D., 2015. Application of Process on Furfural Wastewater Treatment [WWW Document]. *Advanced Materials Research*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1073-1076.885>
- Feilberg, A., 1999. Atmospheric Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds , Abstract from Colloquium at Joint Research Centre Ispra, Ispra (IT), 30 Sep.
- Freney, E.J., Martin, S.T., Buseck, P.R., 2009. Deliquescence and Efflorescence of Potassium Salts Relevant to Biomass-Burning Aerosol Particles. *Aerosol Science and Technology* 43, 799–807. <https://doi.org/10.1080/02786820902946620>
- Gandini, A., Belgacem, M.N., 1997. Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science* 22, 1203–1379. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00004-X)
- Gandolfo, A., Bartolomei, V., Gomez Alvarez, E., Tlili, S., Gligorovski, S., Kleffmann, J., Wortham, H., 2015. The effectiveness of indoor photocatalytic paints on NO_x and HONO levels. *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.011>
- Gandolfo, A., Bartolomei, V., Truffier-Boutry, D., Temime-Roussel, B., Brochard, G., Bergé, V., Wortham, H., Gligorovski, S., 2020. The impact of photocatalytic paint porosity on indoor NO_x and HONO levels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 589–598. <https://doi.org/10.1039/C9CP05477D>
- Gligorovski, S., 2016. Nitrous acid (HONO): An emerging indoor pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 314, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.008>
- Goldstein, S., Rabani, J., 2007. Mechanism of Nitrite Formation by Nitrate Photolysis in Aqueous Solutions: The Role of Peroxynitrite, Nitrogen Dioxide, and Hydroxyl Radical. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10597–10601. <https://doi.org/10.1021/ja073609+>

- Gómez Alvarez, E., Sörgel, M., Gligorovski, S., Bassil, S., Bartolomei, V., Coulomb, B., Zetzsch, C., Wortham, H., 2014. Light-induced nitrous acid (HONO) production from NO₂ heterogeneous reactions on household chemicals. *Atmospheric Environment* 95, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.034>
- Gupta, G.D., Misra, A., Agarwal, D.K., 1991. Inhalation toxicity of furfural vapours: An assessment of biochemical response in rat lungs. *Journal of Applied Toxicology* 11, 343–347. <https://doi.org/10.1002/jat.2550110508>
- Gutzwiller, L., Arens, F., Baltensperger, U., Gäggeler, H.W., Ammann, M., 2002. Significance of Semivolatile Diesel Exhaust Organics for Secondary HONO Formation. *Environ. Sci. Technol.* 36, 677–682. <https://doi.org/10.1021/es015673b>
- Jia, L., Shi, J., Long, C., Lian, F., Xing, B., 2020. VOCs adsorption on activated carbon with initial water vapor contents: Adsorption mechanism and modified characteristic curves. *Science of The Total Environment* 731, 139184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139184>
- Karinen, R., Vilonen, K., Niemelä, M., 2011. Biorefining: Heterogeneously Catalyzed Reactions of Carbohydrates for the Production of Furfural and Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* 4, 1002–1016. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000375>
- Leaderer, B.P., Naeher, L., Jankun, T., Balenger, K., Holford, T.R., Toth, C., Sullivan, J., Wolfson, J.M., Koutrakis, P., 1999. Indoor, outdoor, and regional summer and winter concentrations of PM₁₀, PM_{2.5}, SO₄²⁻, H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, NH₃, and nitrous acid in homes with and without kerosene space heaters. *Environ Health Perspect* 107, 223–231.
- Li, X., Lan, X., Wang, T., 2016. Highly selective catalytic conversion of furfural to γ -butyrolactone. *Green Chem.* 18, 638–642. <https://doi.org/10.1039/C5GC02411K>
- Liu, Y., Misztal, P.K., Xiong, J., Tian, Y., Arata, C., Weber, R.J., Nazaroff, W.W., Goldstein, A.H., 2019. Characterizing sources and emissions of volatile organic compounds in a northern California residence using space- and time-resolved measurements. *Indoor Air* 29, 630–644. <https://doi.org/10.1111/ina.12562>
- Łojewski, T., Zięba, K., Knapik, A., Bagniuk, J., Lubańska, A., Łojewska, J., 2010. Evaluating paper degradation progress. Cross-linking between chromatographic, spectroscopic and chemical results. *Appl. Phys. A* 100, 809–821. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5657-5>
- Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J.H., Hu, C., 2019. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today, SI: Biomass Valorization* 319, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., Granados, M.L., 2016. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ. Sci.* 9, 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>

- Martellini, T., Berlangieri, C., Dei, L., Carretti, E., Santini, S., Barone, A., Cincinelli, A., 2020. Indoor levels of volatile organic compounds at Florentine museum environments in Italy. *Indoor Air* n/a. <https://doi.org/10.1111/ina.12659>
- Mathew, A.K., Abraham, A., Mallapureddy, K.K., Sukumaran, R.K., 2018. Lignocellulosic Biorefinery Wastes, or Resources?, in: *Waste Biorefinery*. Elsevier, pp. 267–297. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00009-4>
- Michels, J.G., Hayes, K.J., 1958. Mechanism of the Nitration of Furans. I. Conversion of the Nitration Intermediate Derived from Furfural into 5-Nitro-2-furfural Diacetate. *Journal of the American Chemical Society* 80, 1114–1116. <https://doi.org/10.1021/ja01538a025>
- Mishra, A., Dwivedi, P.D., Verma, A.S., Sinha, M., Mishra, J., Lal, K., Pandya, K.P., Dutta, K.K., 1991. Pathological and biochemical alterations induced by inhalation of furfural vapor in rat lung. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 668–674. <https://doi.org/10.1007/BF01701132>
- Murdock, D., Harris, S.J., Luke, J., Grubb, M.P., Orr-Ewing, A.J., Ashfold, M.N.R., 2014. Transient UV pump–IR probe investigation of heterocyclic ring-opening dynamics in the solution phase: the role played by $n\sigma^*$ states in the photoinduced reactions of thiophenone and furanone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 21271–21279. <https://doi.org/10.1039/C4CP03653K>
- Nedyalkova, M.A., Madurga, S., Tobiszewski, M., Simeonov, V., 2019. Calculating the Partition Coefficients of Organic Solvents in Octanol/Water and Octanol/Air. *J. Chem. Inf. Model.* 59, 2257–2263. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00212>
- Newland, M.J., Rea, G.J., Thüner, L.P., Henderson, A.P., Golding, B.T., Rickard, A.R., Barnes, I., Wenger, J., 2019. Photochemistry of 2-butenedial and 4-oxo-2-pentenal under atmospheric boundary layer conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 1160–1171. <https://doi.org/10.1039/C8CP06437G>
- Nilsson, A., Lagesson, V., Bornehag, C.-G., Sundell, J., Tagesson, C., 2005. Quantitative determination of volatile organic compounds in indoor dust using gas chromatography-UV spectrometry. *Environment International* 31, 1141–1148. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.04.003>
- Nimlos, M.R., Qian, X., Davis, M., Himmel, M.E., Johnson, D.K., 2006. Energetics of Xylose Decomposition as Determined Using Quantum Mechanics Modeling. *J. Phys. Chem. A* 110, 11824–11838. <https://doi.org/10.1021/jp0626770>
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 2012. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6294–6317. <https://doi.org/10.1039/C2CS35166H>
- Rodríguez-Mirasol, J., Bedia, J., Cordero, T., Rodríguez, J.J., 2005. Influence of Water Vapor on the Adsorption of VOCs on Lignin-Based Activated Carbons. *Separation Science and Technology* 40, 3113–3135. <https://doi.org/10.1080/01496390500385277>

- Saien, J., Moradi, M., Soleymani, A.R., 2017. Homogenous Persulfate and Periodate Photochemical Treatment of Furfural in Aqueous Solutions. *CLEAN - Soil, Air, Water* 45. <https://doi.org/10.1002/clen.201600460>
- Salonen, H.J., Pasanen, A.-L., Lappalainen, S.K., Riuttala, H.M., Tuomi, T.M., Pasanen, P.O., Bäck, B.C., Reijula, K.E., 2009. Airborne Concentrations of Volatile Organic Compounds, Formaldehyde and Ammonia in Finnish Office Buildings with Suspected Indoor Air Problems. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 6, 200–209. <https://doi.org/10.1080/15459620802707835>
- Schwartz-Narbonne, H., Donaldson, D.J., 2019. Water uptake by indoor surface films. *Scientific Reports* 9, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47590-x>
- Shen, H., Shan, H., Liu, L., 2020. Evolution Process and Controlled Synthesis of Humins with 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as Model Molecule. *ChemSusChem* 13, 513–519. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902799>
- Shi, N., Liu, Q., Ju, R., He, X., Zhang, Y., Tang, S., Ma, L., 2019. Condensation of α -Carbonyl Aldehydes Leads to the Formation of Solid Humins during the Hydrothermal Degradation of Carbohydrates. *ACS Omega* 4, 7330–7343. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00508>
- Shin, S.-H., Jo, W.-K., 2013. Longitudinal variations in indoor VOC concentrations after moving into new apartments and indoor source characterization. *Environ Sci Pollut Res* 20, 3696–3707. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1296-z>
- Smets, G., 1985. Organic Polymer Photochemistry. *Polymer Journal* 17, 153–165. <https://doi.org/10.1295/polymj.17.153>
- Stemmler, K., Ndour, M., Elshorbany, Y., Kleffmann, J., D'Anna, B., George, C., Bohn, B., Ammann, M., 2007. Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 12.
- Sumerskii, I.V., Krutov, S.M., Zarubin, M.Y., 2010. Humin-like substances formed under the conditions of industrial hydrolysis of wood. *Russ J Appl Chem* 83, 320–327. <https://doi.org/10.1134/S1070427210020266>
- Uddin, S., Hadi, S.M., 1995. Reactions of furfural and methylfurfural with DNA. *Biochem. Mol. Biol. Int.* 35, 185–195.
- Uhde, E., Salthammer, T., 2007. Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality — A review of recent advances in indoor chemistry.
- van Zandvoort, I., Wang, Y., Rasrendra, C.B., van Eck, E.R.H., Bruijnincx, P.C.A., Heeres, H.J., Weckhuysen, B.M., 2013. Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion: Influence of Feedstock and Processing Conditions. *ChemSusChem* 6, 1745–1758. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300332>

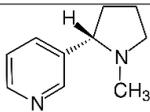
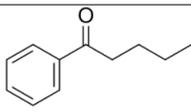
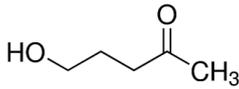
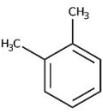
- Wall, K.J., Harris, G.W., 2017. Uptake of nitrogen dioxide (NO₂) on acidic aqueous humic acid (HA) solutions as a missing daytime nitrous acid (HONO) surface source. *J Atmos Chem* 74, 283–321. <https://doi.org/10.1007/s10874-016-9342-8>
- Wang, C., Collins, D.B., Arata, C., Goldstein, A.H., Mattila, J.M., Farmer, D.K., Ampollini, L., DeCarlo, P.F., Novoselac, A., Vance, M.E., Nazaroff, W.W., Abbatt, J.P.D., 2020. Surface reservoirs dominate dynamic gas-surface partitioning of many indoor air constituents. *Science Advances* 6, eaay8973. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay8973>
- Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., 2017. Growth of organic films on indoor surfaces. *Indoor Air* 27, 1101–1112. <https://doi.org/10.1111/ina.12396>
- Xian, S., Yu, Y., Xiao, J., Zhang, Z., Xia, Q., Wang, H., Li, Z., 2014. Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101(Cr) in humid atmosphere. *RSC Adv.* 5, 1827–1834. <https://doi.org/10.1039/C4RA10463C>
- Yang, C.W., Wang, D., Tang, Q., 2014. Pretreatment of furfural industrial wastewater by Fenton, electro-Fenton and Fe(II)-activated peroxydisulfate processes: a comparative study. *Water Sci. Technol.* 70, 414–421. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.242>
- Yang, W., Li, P., Bo, D., Chang, H., 2012. The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydrate Research* 357, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.05.020>
- Ye, C., Zhang, N., Gao, H., Zhou, X., 2019. Matrix effect on surface-catalyzed photolysis of nitric acid. *Scientific Reports* 9, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37973-x>
- Yrieix, C., Maupetit, F., Ramalho, O., 2004. Determination of VOC emissions from French wood products, in: 4th European Wood-Based Panel Symposium. Hanover, Germany, p. 10 p.
- Zhang, J., Dransfield, T., Donahue, N.M., 2004. On the Mechanism for Nitrate Formation via the Peroxy Radical + NO Reaction. *J. Phys. Chem. A* 108, 9082–9095. <https://doi.org/10.1021/jp048096x>
- Zhou, X., Gao, H., He, Y., Huang, G., Bertman, S.B., Civerolo, K., Schwab, J., 2003. Nitric acid photolysis on surfaces in low-NO_x environments: Significant atmospheric implications. *Geophysical Research Letters* 30. <https://doi.org/10.1029/2003GL018620>

Chapitre V

Chapitre V : Etude de la formation d'aérosols photosensibilisée à partir de fumée de cigarette

La toxicité de la fumée de cigarette et les conséquences sanitaires liées au tabagisme passif ont été longuement étudiées (Cao et al., 2015). Cependant, lorsque la fumée de cigarette se dissipe dans l'air, celle-ci peut alors se transformer ou se déposer sur les surfaces. La fumée de tabac environnementale désigne les résidus de la fumée de cigarette pouvant être retrouvés dans l'environnement des jours, voire des mois, après qu'une cigarette ait été utilisée (Matt et al., 2004). Dans ce chapitre, le vieillissement photochimique de la fumée de cigarette sera étudié. La formation d'aérosols à partir de la réaction entre l'ozone et la fumée de cigarette adsorbée sur un film de quartz sous irradiations UV sera analysée. La suite de l'étude se concentrera sur la nicotine et d'autres composés organiques présents dans la fumée de cigarette afin de comprendre les potentiels mécanismes à l'origine de la production accrue d'aérosols lors de l'irradiation de la fumée de cigarette adsorbée en surface.

Tableau V-1 : Composés utilisés dans l'étude

Composé	Structure chimique	Fournisseur	Pureté
Nicotine		Sigma Aldrich	≥99%
Valérophénone		Sigma Aldrich	99%
5-Hydroxy-2-pentanone (monomers/dimers)		Sigma Aldrich	95%
Xylène		Sigma Aldrich	≥95%

La fumée de cigarette est un mélange complexe de particules et de composés en phase gazeuse. Les études les plus récentes ont rapporté 4800 produits différents issus de la combustion d'une cigarette et considère que ce nombre sous-estime le nombre réel total de composés qui pourrait atteindre 100000 (Rodgman et al., 2016; Rodgman and Perfetti, 2008; White, 2009). La fumée de cigarette dite secondaire, produite à l'extrémité de la cigarette en combustion, est reconnue pour sa toxicité liée notamment au tabagisme passif. La nocivité de cette fumée se poursuit et perdure dans le temps dû à sa transformation suite à des réactions (M. Sleiman et al., 2010) et à l'adsorption de différents composés sur les surfaces à partir desquelles des individus peuvent rentrer en contact.

Cette étude se focalisera sur la formation d'aérosols à partir de la réaction entre l'ozone et la nicotine (Mohamad Sleiman et al., 2010). La première partie évaluera l'influence des irradiations UV sur la production d'aérosols à partir de la fumée de cigarette adsorbée. La seconde se concentrera sur l'analyse de quelques composés présents dans la fumée de cigarette dans un effort de simplification de la matrice et de tentative de compréhension du mécanisme à l'origine des observations faites dans la première partie.

V.1 Méthode d'échantillonnage

Les cigarettes utilisées lors de cette étude étaient des Camel. Cette marque est leader dans le marché et a été sélectionnée afin de représenter un produit utilisé couramment. Les cigarettes ont été fumées en se basant sur la norme ISO Standards 3308 (2012) indiquant l'utilisation de respirations de 35 mL de 2 secondes chacune toutes les minutes. Une pompe connectée à la cigarette était utilisée afin de simuler les aspirations d'un fumeur. Le volume des respirations était contrôlé à l'aide d'une vanne pointeau située entre la cigarette et la pompe. Les conditions de température et d'humidité relative n'étaient pas contrôlées lors de ces expériences. Une seconde pompe était utilisée afin de récupérer la fumée de cigarette à travers un entonnoir. Le débit d'aspiration de la fumée de cigarette était d'environ 11 L min⁻¹. La fumée était alors collectée sur un filtre de quartz (Tissuquartz filters, 2500 QAT-UP, $\Phi = 47$ mm, Pall Corporation) déposé sur un support comme indiqué sur la figure V-1.

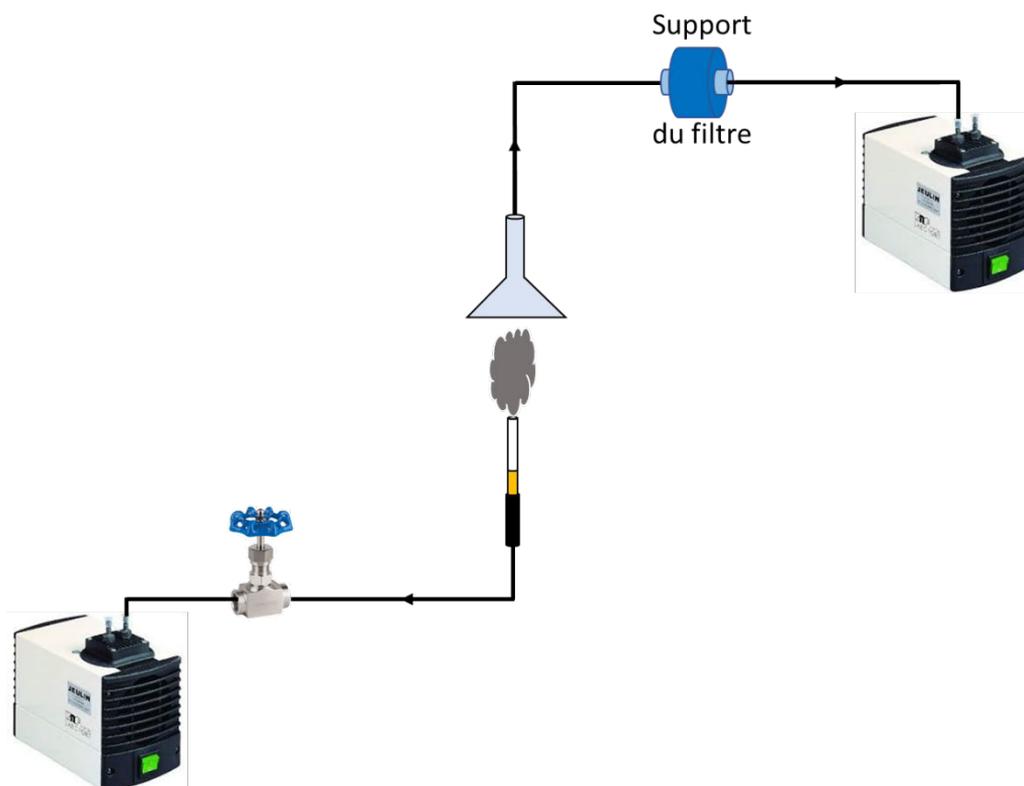


Figure V-1 : Schéma du montage de collecte de la fumée de cigarette sur un film de quartz

Lors de la seconde partie, les différents composés (nicotine, valérophénone et 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P)), ont été déposés sur un support en verre puis le solvant a été évaporé sous un flux d'azote. Des volumes de 300 μL de solution de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans l'éthanol étaient utilisés. Les échantillons étaient déposés au fond du réacteur « screening » dans lequel passait un flux d'air avec ou sans ozone. La concentration d'ozone était réglée à partir d'un générateur d'ozone placé en amont utilisant une lumière émettant à 185 nm.

V.2 Formation de particules

Les cigarettes étaient consommées jusqu'à la moitié de leur longueur afin de réduire le temps d'échantillonnage. En moyenne, la masse de la fumée émise par une demi cigarette puis collectée par le film s'élevait à 7,1 mg. Le filtre sur lequel la fumée de cigarette était collectée était divisé en plusieurs morceaux. Les différents morceaux étaient pesés puis placés dans le réacteur dans lequel ils étaient exposés à de l'ozone puis à une irradiation provenant d'une LED (300 nm). Le flux passant dans le réacteur était réglé à 300 mL min^{-1} . La

LED était située 2 cm au-dessus du réacteur. Les concentrations d'ozone utilisées varient entre 10 et 25 ppb selon les expériences afin de satisfaire des conditions normales d'air intérieur.

En absence d'ozone, aucune particule n'était observée indiquant que les particules ne se désorbaient pas du filtre en quartz. Lors de l'ajout d'ozone, une concentration de l'ordre de 10^4 particules cm^{-3} était détectée. Cette concentration diminuait au cours du temps indiquant que les réactifs à l'origine des particules étaient rapidement consommés ($-38 \pm 14\%$ de la concentration initiale en 18 minutes, $n=6$). Lors de l'irradiation de l'échantillon, la concentration de particules augmente brusquement pouvant atteindre 2 à 3 fois la concentration mesurée dans l'obscurité en quelques secondes. La décroissance de la concentration en particules est alors plus rapide que dans l'obscurité. Après avoir éteint la LED la concentration en particules diminue puis augmente de nouveau. Ces variations suggèrent que la composition à la surface du filtre évolue avec le temps et que la matière nécessaire à la production de particules est rapidement consommée. L'expérience est réalisée une seconde fois pour certains échantillons et le même résultat est observé (cf Figure V-2).

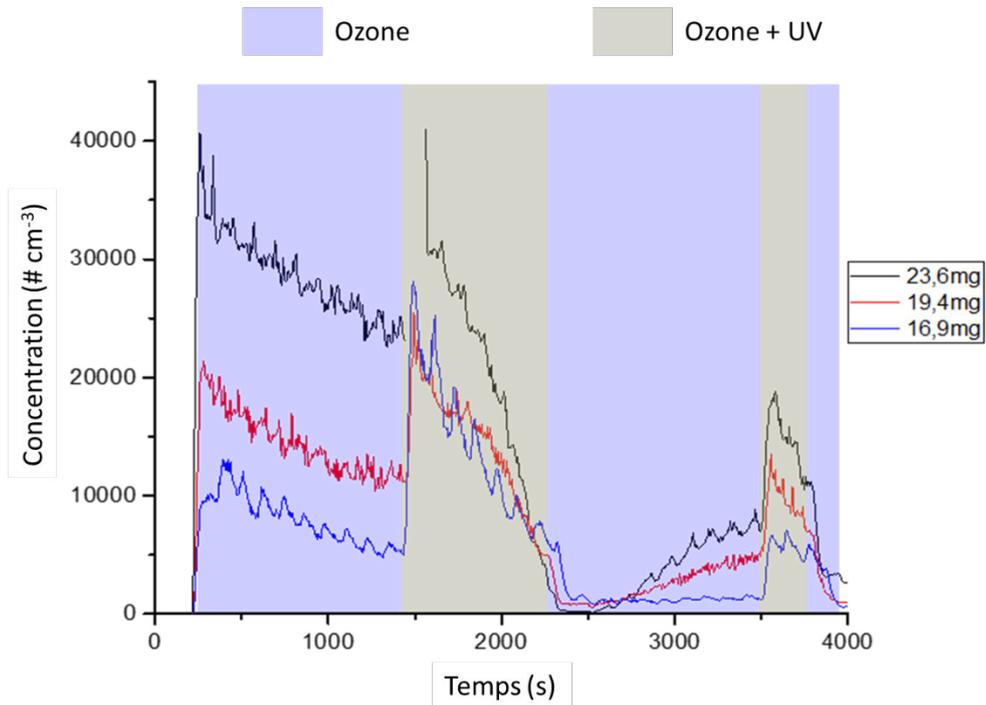


Figure V-2 Formation de particules à partir de filtres de fumée de cigarette adsorbée, $[O_3] = 10 \text{ ppb}$, $UV = 300 \text{ nm}$

La concentration de particules était proportionnelle à la concentration d'ozone dans le réacteur et la quantité de fumée collectée. Cependant la formation de particules entre deux échantillons peut différer. Pour une masse similaire de cigarette brûlée (80 mg) et pour une même concentration d'ozone, les échantillons présentaient une formation de particules différente (Figure V-3). La méthode d'échantillonnage n'est donc pas répétable quantitativement. Seul l'ordre de grandeur est donc à prendre en compte ici.

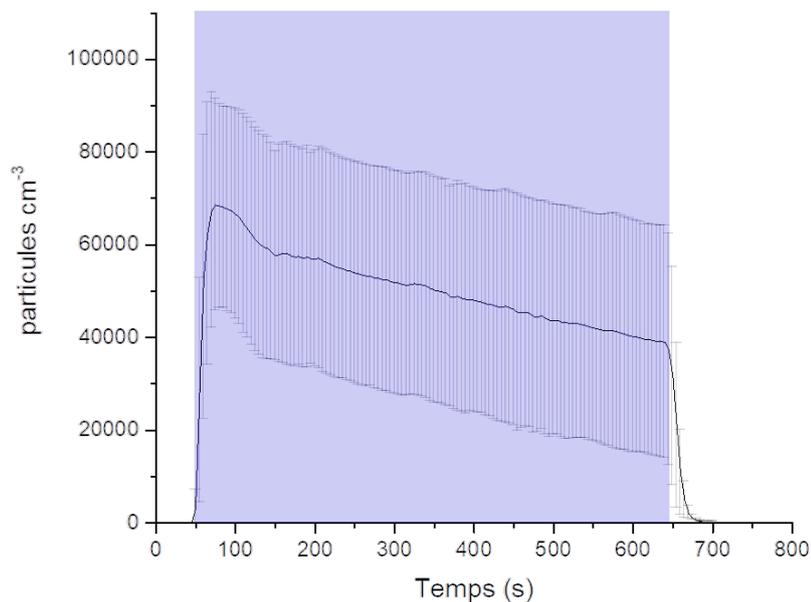


Figure V-3 Formation de particules à partir de filtres de fumée de cigarette adsorbée issu de 80 mg de tabac brûlé, $[O_3] \approx 25$ ppb, $n = 2$

Des analyses de la taille de particules ont été réalisées sur ces échantillons à l'aide du spectromètre à mobilité électrique. Des tests ont établi que la taille des particules n'est pas affectée par la concentration d'ozone présente dans le réacteur. Lorsque la concentration d'ozone passe de 10 ppb à 50 ppb, seule la concentration en particules change. La distribution en taille est centrée autour de 25,4 nm (Figure V-4).

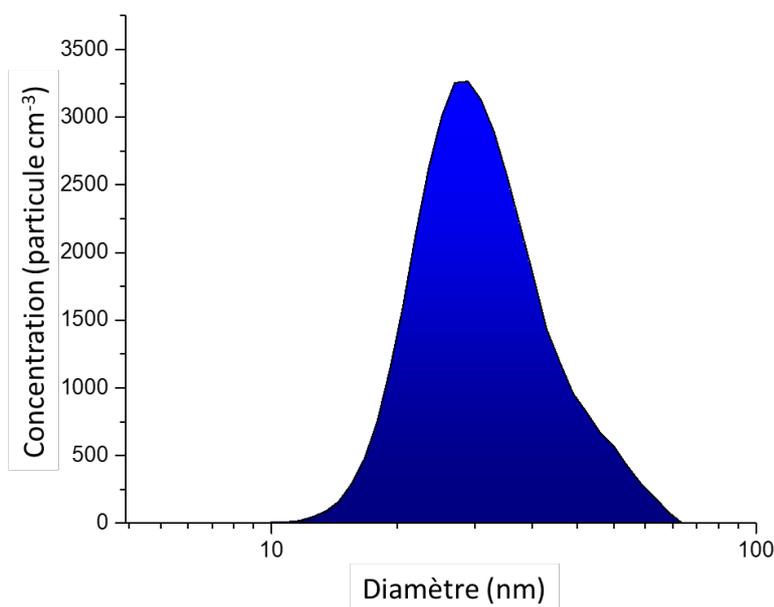


Figure V-4 Distribution en taille des particules formées à partir d'un filtre exposé à l'ozone (après suppression du background)

La fumée de cigarette est une matrice extrêmement complexe composée de plusieurs milliers de composés (Rodgman et al., 2016; Rodgman and Perfetti, 2008; White, 2009). La formation de particules suite à une exposition à l'ozone peut être associée à la présence de nicotine (Mohamad Sleiman et al., 2010). Les travaux menés par Sleiman ont mis en évidence la formation de nouvelles particules suite à l'oxydation de la nicotine par l'ozone. La nicotine réagit pour former des composés oxygénés tels que la cotinine et nicotine-n-oxyde, moins volatile et donc plus propice à nucléer.

Les composés responsables des propriétés photochimiques du filtre peuvent être nombreux. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des produits retrouvés en haute concentration dans la fumée de cigarette et dont les propriétés photochimiques dans les longueurs d'onde utilisées sont connues (Hoh et al., 2012; Vu et al., 2015; Yu, 2002). D'autres composés, minoritaires, pourraient également être à l'origine de la photochimie observée. C'est le cas de la valérophénone et du 5-hydroxy-2-pentanone qui peuvent être retrouvés dans la fumée de cigarette à faibles concentrations (Rodgman and Perfetti, 2008; Stanfill et al., 2009; Thelestam et al., 1980). Afin de comprendre au mieux la formation de particules, la suite de l'étude se concentrera sur ces différents produits.

V.3 Photochimie et oxydation de la nicotine

La nicotine a dans un premier temps été utilisée seule afin de confirmer que les conditions expérimentales permettaient la formation d'aérosols à partir de nicotine déposée en surface. La nicotine était en solution dans l'éthanol à une concentration de $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Le solvant était évaporé sous azote une fois la solution déposée à l'aide d'une plaque chauffante réglée à 323 K. Lorsque celui-ci est complètement évaporé, la formation de particules est alors observée. Lors de la suite de cette étude la concentration d'ozone a été augmentée à environ 100 ppb afin d'assurer l'observation d'une formation importante de particules. En effet, la formation de particules à faibles concentrations d'ozone n'était pas toujours significative et aurait pu compromettre l'observation de propriétés photochimiques. Pour une quantité déposée de 3,7 nmol soit 0,6 μg , sous un débit d'air à 500 mL min^{-1} , un pic de particules présentant un maximum de $55\,000 \text{ particules cm}^{-3}$ sur une durée de 30 minutes est observé. Lorsque la lampe LED (300 nm) est allumée, la concentration en particules décroît similairement à lorsque celle-ci est éteinte (Figure V-5) indiquant que la nicotine seule ne peut expliquer le profil d'émission observé en section V.2 (Figure V-3).

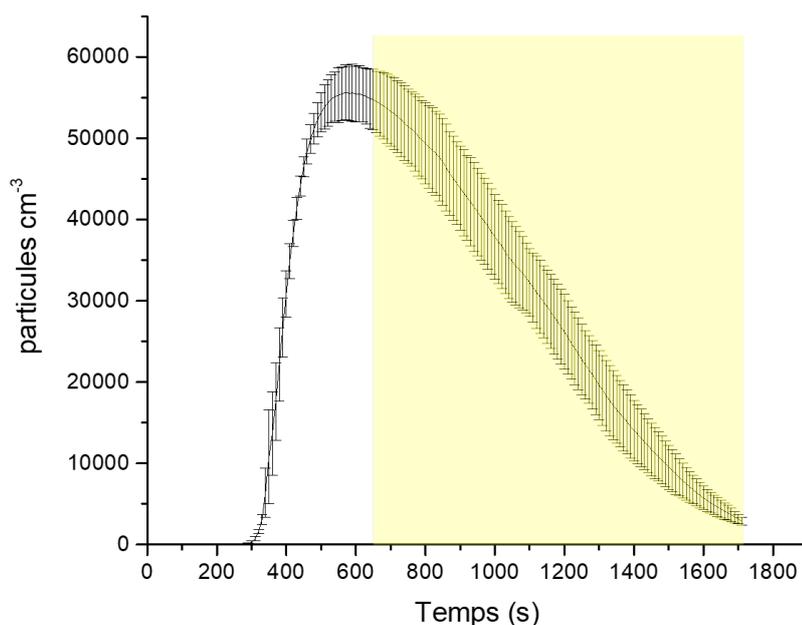


Figure V-5 Formation de particules à partir d'une surface revêtue de nicotine sous ozone et UV, $T = 323\text{ K}$, $O_3 = 100\text{ ppb}$

V.3.1. Addition de valérophénone

Une solution contenant un mélange équimolaire de valérophénone et de nicotine deux fois moins concentrée que la solution de nicotine initiale est ensuite irradiée sous ozone dans les mêmes conditions. La concentration de particules formée est plus faible que celle observée lorsque la valérophénone est absente. Le facteur de dilution (2x) seul ne permet pas d'expliquer cette différence. Lorsque l'échantillon est irradié, la production de particules croît de nouveau indiquant une interaction entre la nicotine et la valérophénone ou les produits issus de sa photochimie (Figure V-6). Ce résultat vient conforter l'hypothèse que la matrice complexe que représente la fumée de cigarette pourrait intervenir dans la production de particules liée à l'ozonolyse de la nicotine lorsque de la lumière est présente.

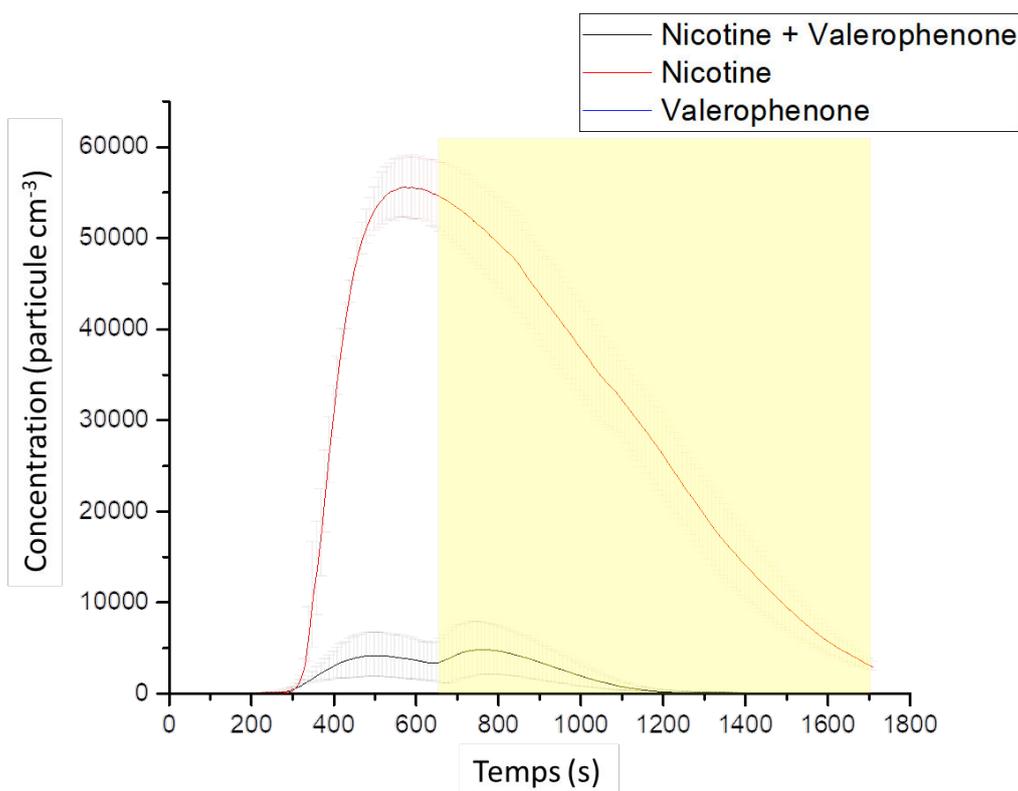


Figure V-6 Formation de particules à partir d'une surface revêtue de nicotine, valérophénone et nicotine + valérophénone sous ozone et UV, Température = 323 K, $O_3 = 100\text{ ppb}$

Afin de comprendre la diminution en concentration de particules lors de l'ajout de valérophénone, des analyses de la concentration d'ozone ont été réalisées afin de mesurer un potentiel capture de celui-ci par la valérophénone. Cependant, le composé absorbe dans la gamme de longueurs d'onde utilisée pour l'analyse de l'ozone (254 nm) (Brautzsch et al., 2016; Zepp et al., 1998). La capture n'a ainsi pas pu être confirmée. Aucune littérature à notre connaissance ne permet de suggérer que la nicotine pourrait réagir en surface avec la valérophénone, qui aurait alors pu réduire le potentiel de formation d'aérosols de la surface.

V.3.2. Addition de 5-hydroxy-2-pentanone

Un second composé, le 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P) présent dans la fumée de cigarette (Rodgman and Perfetti, 2008) a également été testé dans des conditions similaires. Cependant, dans le cas du 5H2P, la quantité de nicotine en surface est identique à celle utilisée lors de l'expérience avec la nicotine seule (0,6 µg). Lors d'une expérience, un résultat similaire à celui observé avec la valérophénone est obtenu (Figure V-7). Cependant ce résultat n'a pas pu être répété lors d'un second test.

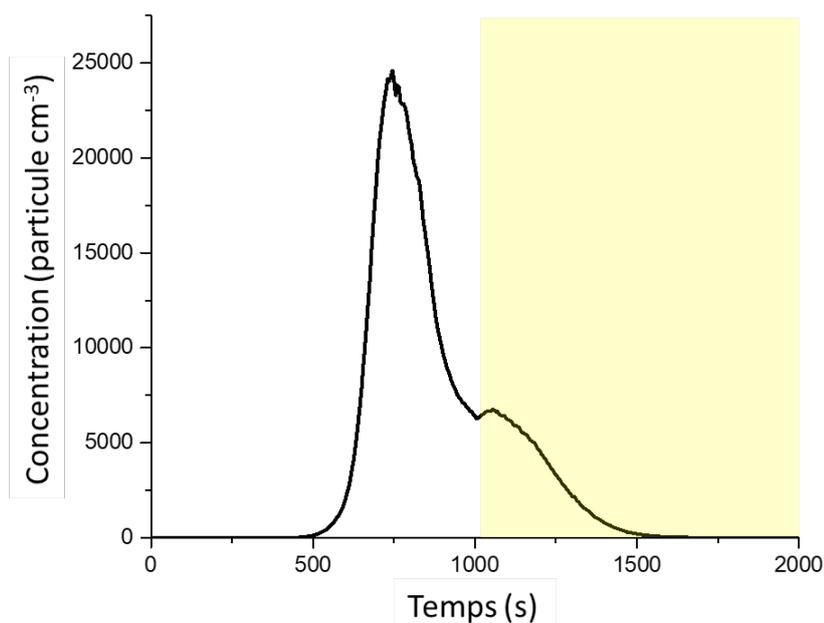


Figure V-7 Formation de particules à partir de surface de nicotine et 5H2P sous ozone et UV, Température = 323 K, O₃ = 100 ppb

Pour une même quantité de nicotine, lors de l'augmentation de la quantité de 5H2P, la formation de particules était quasiment nulle. Comme dans le cas de la valérophénone, la présence d'organique en surface semble inhiber la réaction entre l'ozone et la nicotine. L'occupation de sites actifs ainsi que la formation d'une microcouche de composés organiques pourraient être à l'origine de cette diminution. Des analyses de surface n'ont pas pu être réalisées afin de vérifier cette hypothèse.

V.4 Photochimie de la valérophénone et de 5H2P

Afin de comprendre le rôle de la valérophénone et de 5H2P dans l'augmentation de la concentration de particules lorsque les surfaces ont été irradiées, leur photochimie a été étudiée avec le PTR-ToF-MS. De précédentes études ont déjà été réalisées sur le sujet de la photochimie de la valérophénone (Hayashi and Nagakura, 1980; Klán et al., 2000; Zepp et al., 1998). Lorsqu'elle est irradiée en solution, la valérophénone suit une réaction de Norrish de type II. Un biradical est formé puis la molécule se fragmente pour former l'acétophénone et le propène (Figure V-8).

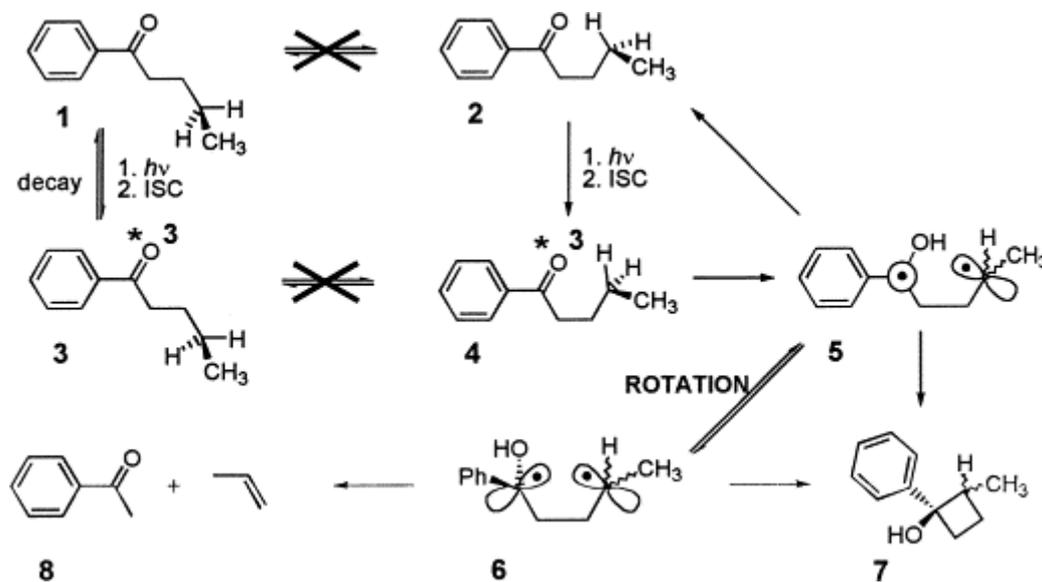


Figure V-8 : Photochimie de la valérophénone (Klán et al., 2000)

La valérophénone a été déposée sur une surface comme décrit précédemment. L'analyse des produits de la photochimie ont été analysés par PTR-TOF-MS (voir figure V-9). Celle-ci confirme la formation de l'acétophénone (C_8H_8O) ainsi que du propène (C_3H_6). Un autre produit, $C_{11}H_{12}$, serait issu de la déshydratation de la valérophénone.

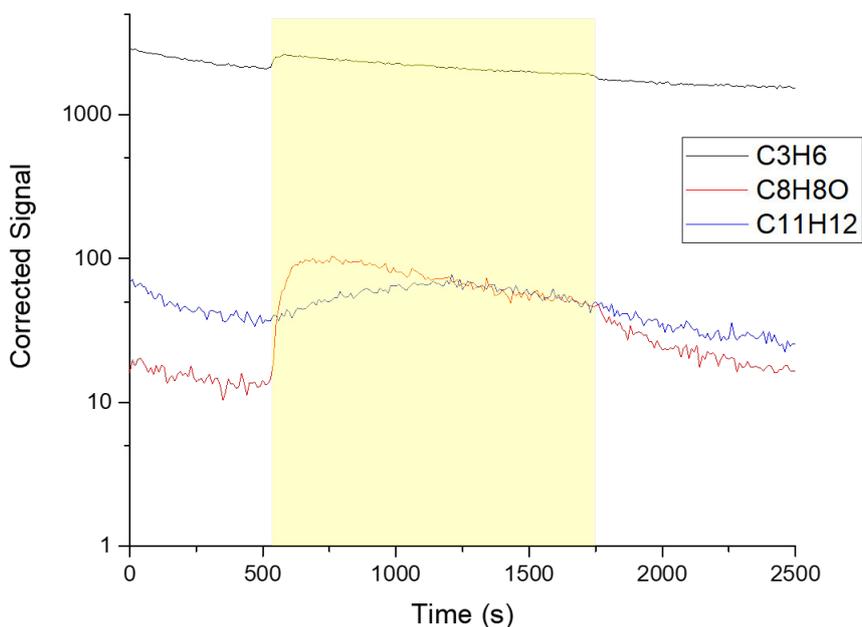


Figure V-9 : Produits de la photodégradation de la valérophenone, UV = 300 nm

La photochimie du 5H2P a également été étudiée au PTR-TOF-MS indiquant la formation majeure de deux composés C_2H_4O et C_3H_6O . La formation de ces deux composés pourrait être expliquée par un mécanisme Norrish de type I. Ce type de mécanisme est retrouvé dans la photochimie d'autres cétones telle que la 2-heptanone, comme décrit dans une précédente étude (George et al., 2015).

Pour chacun des composés, le mécanisme implique la formation d'une espèce radicalaire. Cette espèce radicalaire pourrait interagir avec la nicotine, ou ses produits d'oxydation, et ainsi favoriser la formation de composés moins volatils. Cependant, lors de l'analyse des COVs émis par les surfaces nicotine + valérophenone et nicotine + 5-hydroxy-2-pentanone, aucun nouveau produit d'oxydation n'a été observé. Ceci pourrait être dû à une volatilité trop faible de ces composés. L'analyse par spectromètre de masse à aérosols, permettant d'observer la composition des aérosols, pourrait compléter cette étude mais n'a pas pu être réalisée ici.

V.5 Conclusion

La fumée de cigarette adsorbée est une source importante d'aérosols lorsque celle-ci est exposée à l'ozone. Cette production d'aérosols est accrue lors de la présence d'irradiations UV. La fumée de cigarette, capable de se déposer sur les différentes surfaces, contiendrait donc une quantité importante de produits pouvant engendrer des réactions photochimiques. La photochimie des films pourrait être modifiée lorsqu'un habitant fume dans, ou aux alentours de l'habitation.

La valérophénone ainsi que le 5-hydroxy-2-pentanone peuvent accroître la formation de particules issue de l'oxydation de la nicotine lorsqu'une source d'irradiation UV est présente. La photochimie de ces composés est simple et bien connue, cependant le mécanisme à l'origine de l'augmentation de la formation de particules reste à expliquer. Toutefois, ces composés restent très minoritaires dans la fumée, il est envisageable que d'autres composés, tels que les PAH ou d'autres composés à déterminer puissent jouer un rôle dans la photochimie observée.

Les expériences ont été menées avec une lampe LED dont la gamme d'émission est centrée sur 300 nm. L'irradiation UV n'est donc pas vraiment représentative de la lumière observable en intérieur. Ces expériences doivent être reconduites en utilisant une source d'irradiation plus représentative des conditions en intérieur afin de confirmer l'impact de ce mécanisme dans l'environnement intérieur.

V.6 Références

Brauttsch, M., Kerzig, C., Goetz, M., 2016. Sustainable, inexpensive and easy-to-use access to the super-reductant e^- through 355nm photoionization of the ascorbate dianion —an alternative to radiolysis or UV-C photochemistry.

Cao, S., Yang, C., Gan, Y., Lu, Z., 2015. The Health Effects of Passive Smoking: An Overview of Systematic Reviews Based on Observational Epidemiological Evidence. *PLoS One* 10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0139907>

George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D.J., Nizkorodov, S.A., 2015. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chemical Reviews* 115, 4218–4258. <https://doi.org/10.1021/cr500648z>

Hayashi, H., Nagakura, S., 1980. Direct Observation of the Type II Biradical and Triplet State of Valerophenone Excited by the Fourth Harmonic of a Nd:YAG Laser. *BCSJ* 53, 1519–1522. <https://doi.org/10.1246/bcsj.53.1519>

Hoh, E., Hunt, R.N., Quintana, P.J.E., Zakarian, J.M., Chatfield, D.A., Wittry, B.C., Rodriguez, E., Matt, G.E., 2012. Environmental Tobacco Smoke as a Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Settled Household Dust. *Environmental Science & Technology* 46, 4174–4183. <https://doi.org/10.1021/es300267g>

Klán, P., Janošek, J., Kříž, Z., 2000. Photochemistry of valerophenone in solid solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 134, 37–44. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00244-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00244-6)

Matt, G.E., Quintana, P.J.E., Hovell, M.F., Bernert, J.T., Song, S., Novianti, N., Juarez, T., Floro, J., Gehrman, C., Garcia, M., Larson, S., 2004. Households contaminated by environmental tobacco smoke: sources of infant exposures. *Tobacco Control* 13, 29–37. <https://doi.org/10.1136/tc.2003.003889>

Rodgman, A., Perfetti, T.A., 2008. *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke*. CRC Press.

Rodgman, A., Smith, C.J., Perfetti, T.A., 2016. The composition of cigarette smoke: a retrospective, with emphasis on polycyclic components: *Human & Experimental Toxicology*. <https://doi.org/10.1191/096032700701546514>

Sleiman, Mohamad, Destailats, H., Smith, J.D., Liu, C.-L., Ahmed, M., Wilson, K.R., Gundel, L.A., 2010. Secondary organic aerosol formation from ozone-initiated reactions with nicotine and secondhand tobacco smoke. *Atmospheric Environment* 44, 4191–4198. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.023>

- Sleiman, M., Gundel, L.A., Pankow, J.F., Jacob, P., Singer, B.C., Destailats, H., 2010. Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential thirdhand smoke hazards. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 6576–6581. <https://doi.org/10.1073/pnas.0912820107>
- Stanfill, S.B., Jia, L.T., Ashley, D.L., Watson, C.H., 2009. Rapid and Chemically Selective Nicotine Quantification in Smokeless Tobacco Products using GC-MS. *Journal of Chromatographic Science* 47, 902–909. <https://doi.org/10.1093/chromsci/47.10.902>
- Thelestam, M., Curvall, M., Enzell, C.R., 1980. Effect of tobacco smoke compounds on the plasma membrane of cultured human lung fibroblasts. *Toxicology* 15, 203–217. [https://doi.org/10.1016/0300-483X\(80\)90054-2](https://doi.org/10.1016/0300-483X(80)90054-2)
- Vu, A.T., Taylor, K.M., Holman, M.R., Ding, Y.S., Hearn, B., Watson, C.H., 2015. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Mainstream Smoke of Popular U.S. Cigarettes. *Chem Res Toxicol* 28, 1616–1626. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.5b00190>
- White, R., 2009. *Smoke Screens: The Truth About Tobacco*. Lulu.com.
- Yu, H., 2002. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev* 20, 149–183. <https://doi.org/10.1081/GNC-120016203>
- Zepp, R.G., Gumz, M.M., Miller, W.L., Gao, H., 1998. Photoreaction of Valerophenone in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* 102, 5716–5723. <https://doi.org/10.1021/jp981130l>

Chapitre VI

Chapitre VI : Campagne de mesures. Echantillonnage d'un environnement intérieur

Les films présents sur les surfaces en intérieur sont donc un mélange complexe de composés organiques et inorganiques (Liu et al., 2003). Une campagne de mesure a été réalisée dans le but de caractériser et quantifier certains composés présents dans ces films et d'évaluer leurs potentielles propriétés photochimiques discutées dans les chapitres précédents. La fraction organique a été analysée en utilisant un spectromètre de masse Orbitrap en injection directe et la partie inorganique a été caractérisée et quantifiée relativement à l'aide d'une chromatographie ionique. La formation de HONO lors de l'irradiation de l'échantillon sous différentes conditions a été étudiée afin de comparer les résultats avec ceux obtenus lors des études conduites durant cette thèse.

VI.1 Campagne de mesures

La campagne de mesure, ayant débuté le 28 Juillet 2019 et s'étant terminée le 14 Juin 2020, avait pour but de recueillir des films typiquement présents sur différentes surfaces en intérieur. Le choix de la durée de prélèvement s'est basé sur la nécessité d'obtenir des films présents en surface après une durée assez longue ayant subi de multiples cycles de nettoyage. Le film pourra alors être composé des émissions constantes des différentes sources présentes ainsi que des composés issus des produits ménagers.

Un ensemble de 30 disques de verre ont été utilisés lors de cette campagne de mesure. 4 lots de 6 ont été disposés dans 4 locations différentes à l'intérieur du même appartement afin de récupérer 6 répliques par échantillon (Figure D-1 en annexe). Les échantillons étaient conservés dans des sachets plastiques stériles (BAG SAMP 7,6*12,7 cm 60 mL PK500, VWR) utilisés pour le transport des échantillons. Les 4 sites d'échantillonnage étaient la cuisine, le salon, la chambre et la salle de bain. Les échantillons étaient déposés horizontalement sur la surface à l'exception de la salle de bain afin d'étudier les surfaces verticales également. Les 6 disques de verres supplémentaires ont été utilisés comme

référence et ont ainsi été placés dans les sachets plastiques stériles durant toute la période d'échantillonnage.

La température et l'humidité dans les pièces échantillonnées ont été contrôlées ponctuellement à l'aide de détecteur commerciaux (TP-50, ThermoPro). L'humidité relative était toutefois différente avec notamment des épisodes d'humidité relative élevée dans la salle de bain en particulier, pouvant atteindre plus de 80 % (Figure D-2 en annexe).

VI.2 Préparation des échantillons

Dans un premier temps, un flux d'air d'azote à 150 mL min^{-1} est placé en direction de l'échantillon afin d'éliminer la présence de poussière. Ensuite les échantillons prélevés sont pesés afin de connaître la masse du film une fois la surface nettoyée.

Pour les échantillons dédiés aux analyses en phase liquide (Injection directe – Orbitrap / Chromatographie ionique), les films étaient extraits à partir de différents solvants pour recueillir l'ensemble des composés de la partie organique ainsi que les différents ions. Un mélange eau/acétonitrile (ACN) ou d'ACN/Toluène (50/50) était utilisé. 2 volumes de 2 mL étaient utilisés consécutivement afin d'extraire le film. Les solutions sont ensuite filtrées à l'aide de seringue 5 mL couplée avec un filtre (Acrodisc® syringe filters Nylon membrane, diamètre = 13 mm, taille des pores = $0,2 \mu\text{m}$, Pall Corporation) puis analysées.

Les échantillons utilisés pour les analyses de HONO étaient directement placés dans le réacteur. Un flux d'air pur 80/20 ou d'azote à 100 mL min^{-1} d'humidité relative $\text{RH} = 45 \pm 2 \%$ passait dans le réacteur. La sortie était connectée à un analyseur NO_x et au LOPAP.

VI.3 Caractérisation du film

Les matrices organiques et inorganiques des films ont été étudiées à l'aide du spectromètre de masse à haute résolution (Orbitrap) et de la chromatographie ionique. Ces analyses ont pour objectif de compléter les études déjà réalisées sur ce sujet (Baergen and Donaldson, 2019; Liu et al., 2003; Schwartz-Narbonne and Donaldson, 2019) et d'observer des composés pouvant avoir des propriétés photochimiques.

VI.3.1. Analyses injection directe – orbitrap

Un échantillon de chaque salle a été analysé par spectromètre de masse Orbitrap en injection directe. Parmi les échantillons analysés en mode d'ionisation positif, seul l'échantillon issu de la cuisine présentait un grand nombre de différences significatives par rapport au blanc conservé dans un sachet en plastique stérile. Le tableau VI-1 liste l'ensemble des composés observés dans la cuisine dont l'intensité du signal est au moins dix fois supérieure à celle retrouvée dans le blanc. Le composé dont l'intensité est la plus élevée est l'ion de masse-sur-charge 151,111. L'identification de ce composé reste incertaine. Deux propositions ont été avancées, le thymol présent dans certaines plantes aromatiques, ou le carvacrol, un additif alimentaire présent également dans quelques plantes aromatiques. Les autres composés détectés appartenaient à la famille des lipides ou des additifs alimentaires émis lors de la cuisson d'aliments (He et al., 2004). Aucun acide gras commun (stéarique/palmitique/oléique) n'a été détecté, probablement dû à la méthode d'extraction qui n'est pas adaptée aux composés apolaires. Les formules proposées respectent toutes un delta de masse inférieur ou égal à 3 ppm.

Tableau VI-1 : Composés présents dans le film collecté dans la cuisine extrait dans l'eau, analysé en mode d'ionisation positif

m/z	Formule	Identification
59,05	C3H6O	Acetone
71,05	C4H6O	
81,07	C6H8	
93,07	C7H8	
95,09	C7H10	
107,09	C8H10	
109,06	C7H8O	Anisole, p-Cresol
121,1	C9H12	
123,12	C9H14	
125,1	C8H12O	
135,12	C10H14	p-Cymene
137,1	C9H12O	Mesitol
139,11	C9H14O	Phorone
151,11	C10H14O	Carvacrol, Thymol
169,12	C10H16O2	Diosphenol
176,14	C12H17N	
183,1	C10H14O3	
185,12	C10H16O3	

187,13	C10H18O3	
192,14	C12H17ON	DEET
194,15	C12H19ON	
201,11	C10H16O4	
210,15	C12H19O2N	
214,12	C11H17O4	
224,16	C13H22O2N	
226,14	C12H19O3N	
228,16	C12H21O3N	
249,18	C16H24O2	Phenethyl Octanoate
275,2	C18H26O2	
285,22	C20H28O	
289,2	C19H26O2	Boldenone
289,22	C19H28O2	Epitestosterone
291,19	C18H26O3	Octyl methoxycinnamate
293,21	C18H28O3	Colnelenic acid
295,19	C17H26O4	Gingerol
301,22	C20H28O2	Acide rétinoïque
305,21	C19H28O3	
307,19	C18H26O4	
317,21	C20H28O3	
319,23	C20H30O3	Steviol
321,24	C20H32O3	
335,22	C20H30O4	

Les échantillons collectés dans le salon et la chambre présentait les mêmes profils. Quelques masses ont été détectées (102,03, 105,04, 111,04, 122,55), cependant aucune identification n'a pu être proposée. Ces deux échantillons ne présentait aucun des composés majoritaires observés dans la cuisine. Ces résultats indiquent que l'air est relativement bien mixé malgré le fait que ces deux pièces soient séparées par une cloison/porte et que la cuisine est un microcosme avec son propre environnement chimique en surface.

Aucune différence significative, de composé supplémentaire n'a été observé dans l'échantillon provenant de la salle de bain.

En mode d'ionisation négatif, seul l'échantillon collecté dans la cuisine présentait des différences significatives avec le blanc. L'identification des composés n'a pas pu être possible à partir de la formule brute seule. L'ensemble des composés observés sont affichés dans le tableau VI-2. Certains composés présentait des degrés d'oxydation élevés,

indiquant possiblement une oxydation de la surface avec le temps. Les formules proposées respectent toutes un delta de masse inférieur ou égal à 0,5 ppm.

Tableau VI-2 : Composés présents dans le film collecté dans la cuisine extrait dans l'eau, analysé en mode d'ionisation négatif

m/z	Formule	Identification
165,09	C10H14O2	Maltoxazine
167,07	C9H12O3	
169,09	C9H14O3	
179,07	C10H12O3	
181,09	C10H14O3	
183,1	C10H16O3	
197,08	C10H14O4	
199,1	C10H16O4	
201,11	C10H18O4	
215,09	C10H16O6	
217,11	C10H18O6	
226,11	C11H17O4N	
229,11	C11H18O5	
231,09	C10H16O6	
233,1	C10H18O6	
243,12	C12H20O5	
245,14	C12H22O5	
259,12	C12H20O6	
292,12		
365,2	C20H30O6	
367,21	C20H32O6	
369,19	C19H30O7	
379,18	C20H28O7	
381,19	C20H30O7	
383,21	C20H32O7	
397,19	C20H30O8	

Une seconde série d'échantillons a été extraite avec un solvant plus apolaire (ACN/Toluène). Aucun composé n'a pu être identifié à partir de ces analyses, en mode d'ionisation positif et négatif. Les échantillons ont été extraits deux mois avant l'analyse et stockés à 264 K. Un facteur de dilution trop élevé ou une dégradation de l'échantillon au cours du temps pourrait expliquer l'absence de composé significatif dans chacun des échantillons issus de l'appartement.

VI.3.2. Analyses par chromatographie ionique

Deux lots d'échantillons ont été analysés par chromatographie ionique. Le premier était un lot n'ayant pas été utilisé dans des expériences photochimiques contrairement au second. La figure VI-1 résume les principaux signaux observés dans chacun des échantillons. Seul le sulfate et le nitrate ont été calibrés au préalable de ces expériences, l'axe des ordonnées est donc ici l'intensité du signal observé. Les valeurs affichées sont celles obtenues après soustraction du blanc, pour lequel seul un très faible signal des ions nitrates et chlorures a été détecté.

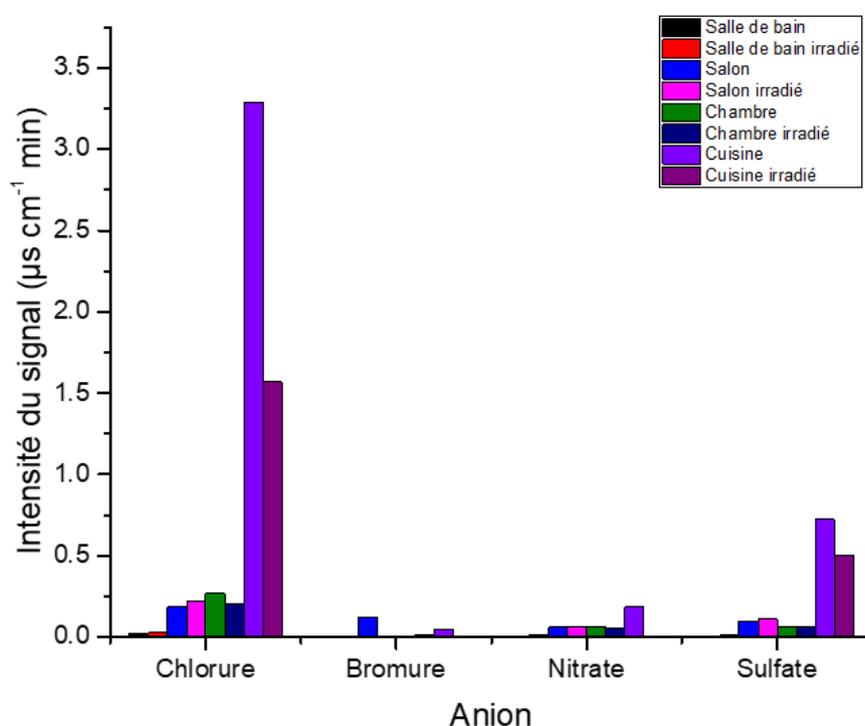


Figure VI-1: Intensité des signaux obtenus pour différents échantillons pour 4 anions différents

Les ions chlorure et sulfate étaient sensiblement plus abondants dans les films collectés dans la cuisine. La présence d'ions chlorure peut s'expliquer par l'utilisation de sel commun (NaCl) tandis que l'abondance de sulfate peut être associée à la cuisson d'aliments (Gysel et al., 2018). Seul ces 4 ions ont pu être identifiés, cependant les chromatogrammes obtenus étaient complexes et comportaient de nombreux pics non identifiés (Figure VI-2).

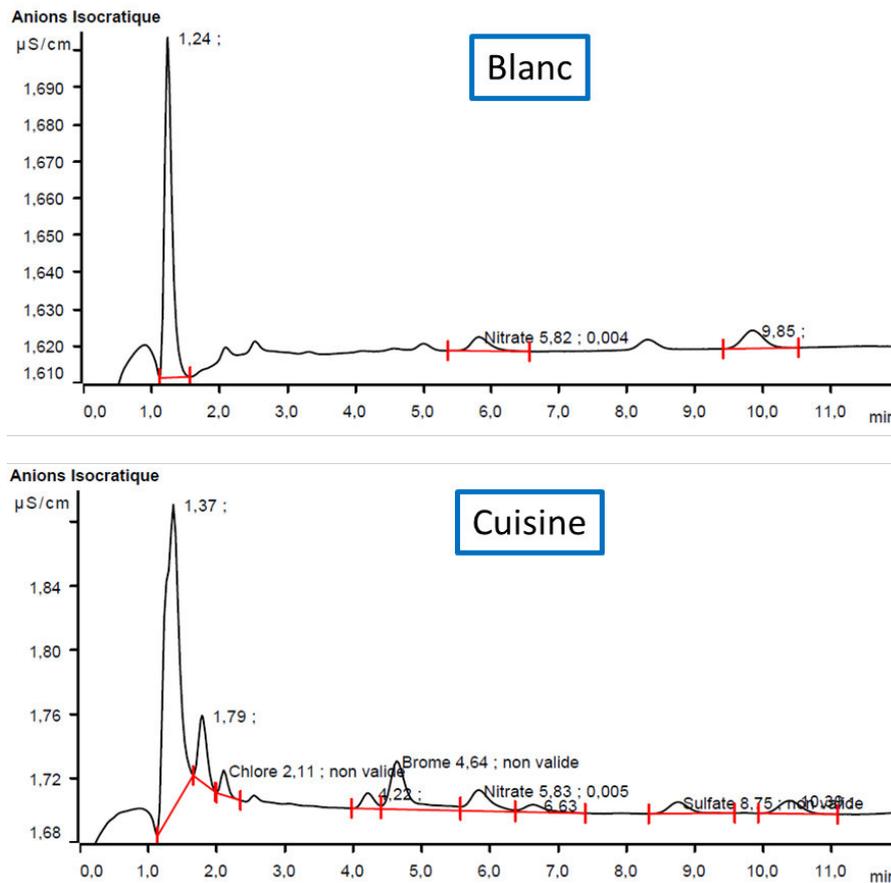


Figure VI-2 : Chromatogramme de l'analyse de l'échantillon blanc (en haut) et de la cuisine (en bas) par chromatographie ionique

La différence de concentration de chlorure observée avant et après l'irradiation de l'échantillon issu de la cuisine est significative et n'a pas pu être expliquée. La présence d'ions chlorure n'est cependant pas anodine et pourrait influencer la formation de HONO à la surface. Une étude a déterminé que la présence d'ions chlorure améliorerait le rendement de formation de NO_2 à partir de la photolyse du nitrate. Cette amélioration serait due à la présence des ions nitrate plus proches de l'interface suite à la formation d'une double couche d'ions chlorure et d'ions sodium (également présent en quantité importante sur les surfaces en intérieur (Baergen and Donaldson, 2019; Schwartz-Narbonne and Donaldson, 2019)). En phase aqueuse, cela entraîne une diminution de l'effet cage du solvant quand l'ion nitrate se photodissocie en $\text{NO}_2 + \text{O}^-$, augmentant ainsi le rendement quantique et donc la production de NO_2 (Wingen et al., 2008).

Un échantillon de cuisine a été extrait plusieurs fois. Des traces d'ions sulfate et d'ions chlorure ont été observés lors de l'analyse des échantillons issus des extractions ultérieures. Cependant ces valeurs étaient relativement faibles et donc non quantifiables. Le

rendement d'extraction n'est donc pas total, il sera toutefois considéré comme étant de 100 % pour la suite des calculs. Les concentrations d'ions nitrates et d'ions sulfates mesurées en surface sont alors de 12,4 et 17,1 $\mu\text{mol m}^{-2}$ respectivement. La limite de détection élevée n'a pas permis la quantification des ions en surface pour les autres salles. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles observées sur des surfaces extérieures à Toronto entre 2014 et 2015 (Baergen and Donaldson, 2019). Ces valeurs sont cependant très inférieures à celles obtenues lors d'une campagne de mesure réalisée à Toronto entre 2018 et 2019 dans laquelle des valeurs de nitrate et sulfate en surface ont été mesurées à 2-3 mmol m^{-2} (Schwartz-Narbonne and Donaldson, 2019). Toutefois, la méthode de collecte sur une période de 73 jours utilisée dans cette étude semble peu propice aux émissions et donc aux échanges à l'interface, où les composés vont seulement s'accumuler au cours de la période d'échantillonnage. Dans le cas de la campagne effectuée durant cette thèse, les surfaces collectées ont été régulièrement nettoyées limitant ainsi l'accumulation de matière à la surface.

VI.4 Formation de HONO

Les échantillons ont été testés successivement sous azote puis sous air pur 80/20. Deux LED ont été utilisées afin d'évaluer l'influence de la longueur d'onde utilisée sur la formation de HONO. Dans chacun des tests réalisés, aucune formation de NO et de NO_2 n'a été détectée.

Deux échantillons ayant été placés dans les sachets plastiques stériles durant la période d'échantillonnage ont été utilisés lors de cette étude comme référence. Aucune formation de HONO, NO et NO_2 dans l'obscurité et lors de l'irradiation de ces échantillons n'a été observée.

a) Cuisine

Lors du dépôt dans le réacteur de l'échantillon collecté dans la cuisine, une émission constante de HONO d'environ 0,2 ppb a été mesurée dans l'obscurité (figure VI-3). Cette formation de HONO en absence de NO_2 et NO indique que la surface est une source de HONO. Cet équilibre en surface a été précédemment discuté dans une étude (Collins et al., 2018).

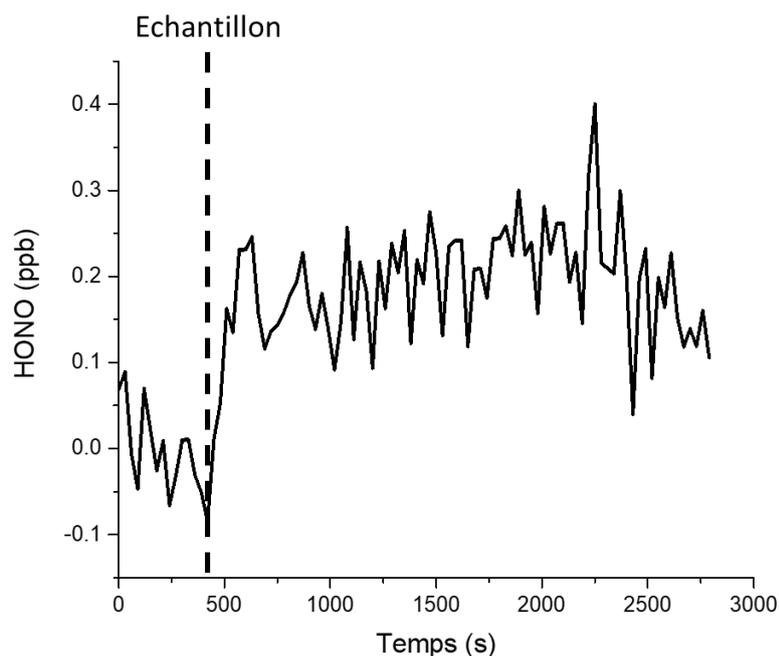


Figure VI-3 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine dans l'obscurité, $RH = 45 \%$, $Q = 100 \text{ mL min}^{-1}$

Lorsque l'échantillon est irradié, sous azote, dans un premier temps par la lampe LED centrée à 340 nm, une concentration croissante en HONO atteignant 1,6 ppb après 20 minutes est observée. Les expériences suivantes sous air et avec une source similaire ou différentes d'irradiations UV ont toutes résulté en la formation de HONO avec une concentration d'environ 0,8 ppb (Figure VI-4). La première expérience a été répétée une seconde fois à la fin de cette séquence pour comprendre si le pic observé était dû aux conditions expérimentales. Un résultat similaire (formation de 0,8 ppb de HONO) aux expériences réalisées dans des conditions de lumière et de flux d'air différents a été obtenu. Ce résultat pourrait indiquer que les propriétés photochimiques de l'échantillon évoluent au cours du temps, avec une modification significative lors des premières minutes sous irradiations.

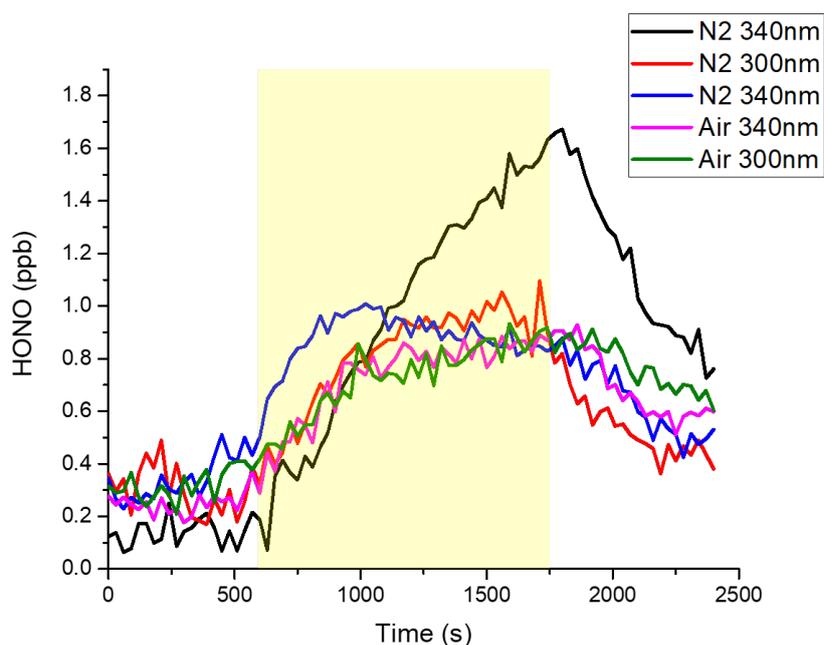


Figure VI-4 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min⁻¹

La fraction inorganrique et polaire de l'échantillon a par la suite été extraite avec un volume d'eau de 2 mL. Cette extraction avait pour but d'éliminer les nitrates présents en surface et ainsi voir si la photochimie allait être modifiée. Lors de l'irradiation de l'échantillon sous air pur avec la lampe LED 340 nm, une concentration en HONO moyenne de 0,6 ppb a été observée sur une période de plus de 4 heures.

Ce test a été reconduit avec une seconde extraction. Lors de l'analyse par chromatographie ionique du second extrait, la présence de nitrate de potassium a été détectée indiquant que celui-ci n'avait pas été complètement extrait de la surface. Après la seconde extraction une formation de HONO de 0,2 ppb a été observée dans l'obscurité et de 0,8 ppb sous irradiation UV (Figure VI-5). Ce résultat pourrait indiquer que la formation de HONO n'est pas directement liée à la présence d'ions nitrates en surface.

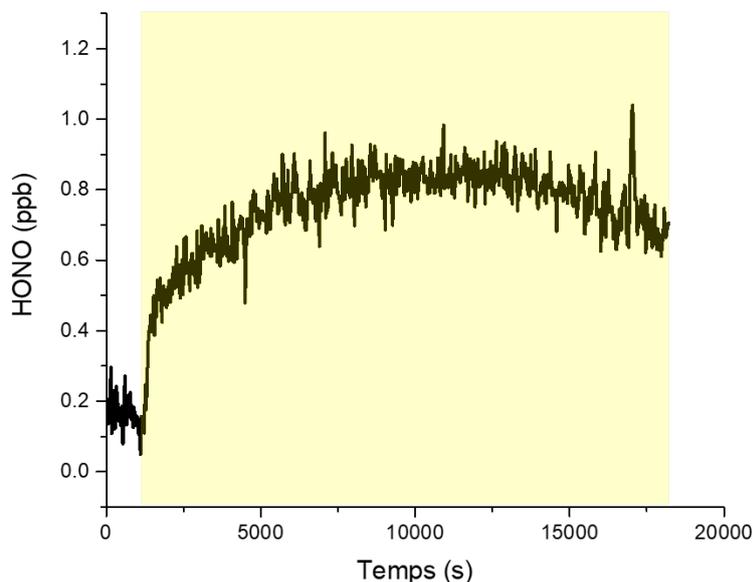


Figure VI-5 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine sous air pur après deux extractions consécutives, UV = 340 nm, RH = 45 %, Q = 100 mL min⁻¹

Cette expérience permet d'émettre l'hypothèse que le rinçage d'une surface ne suffit pas à éliminer complètement les ions nitrates présents en surface et que la production de HONO dans l'obscurité et sous UV est constante pendant plusieurs heures.

b) Salon

Une production de HONO à partir de la surface dans l'obscurité a également été observée dans l'obscurité lors de l'analyse de l'échantillon collecté dans le salon. Toutefois, la concentration mesurée était de 0,05 ppb. Lors des phases d'irradiation, les concentrations de HONO mesurées ont atteint un maximum de 0,4 ppb au bout de 20 minutes quelques soient les conditions expérimentales utilisées (Figure VI-6).

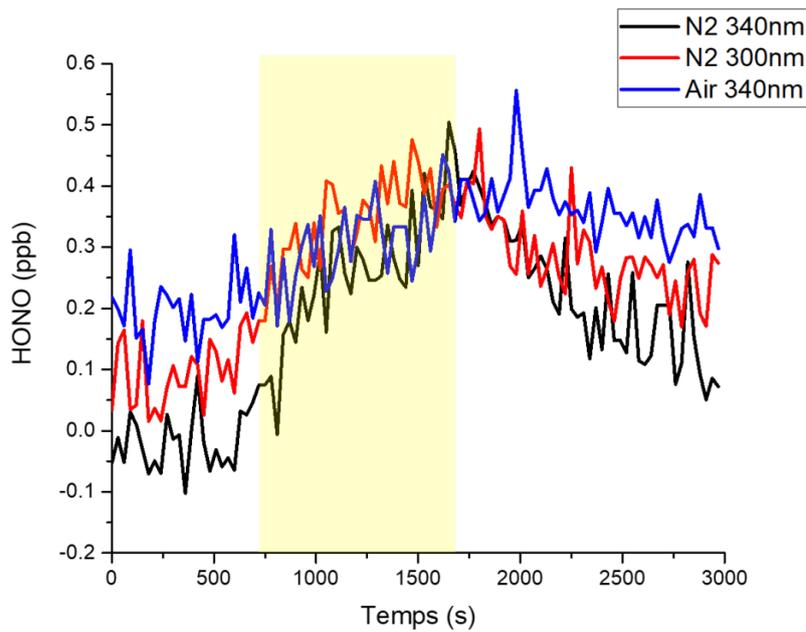


Figure VI-6 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans le salon sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min⁻¹

c) Chambre

La production de HONO dans l'obscurité pour l'échantillon collecté dans la chambre est d'environ 0,15 ppb. Lorsque l'échantillon est irradié, une concentration allant de 0,4 à 0,6 ppb a été observée. Aucune différence significative n'a été observée selon les différentes conditions expérimentales utilisées (Figure VI-7).

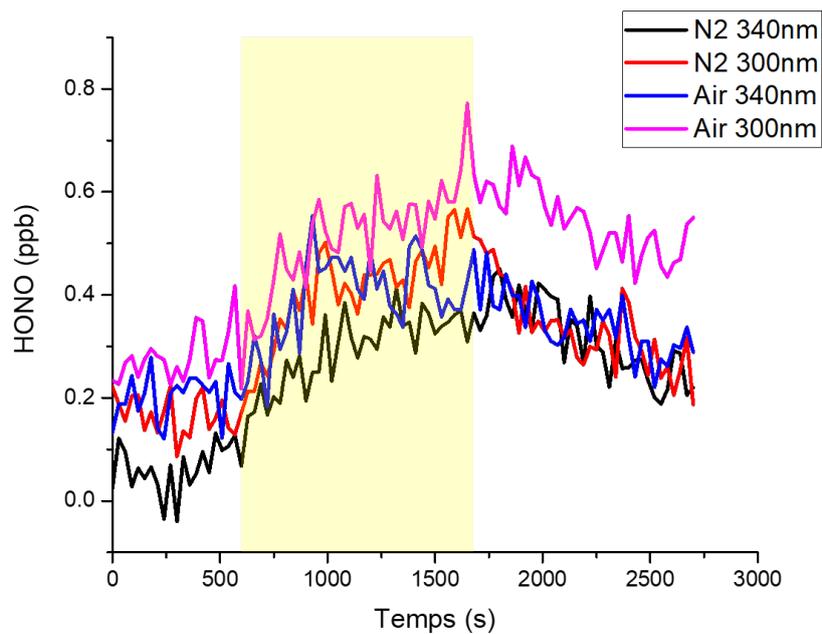


Figure VI-7 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la chambre sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min⁻¹

d) Salle de bain

L'échantillon issu de la salle de bain est l'échantillon émettant le moins de HONO dans l'obscurité (0,05 ppb) et sous irradiation (0,15 ppb) (Figure VI-8). Ce résultat indique que la prise en compte des surfaces verticales est nécessaire afin de modéliser les émissions de HONO en air intérieur.

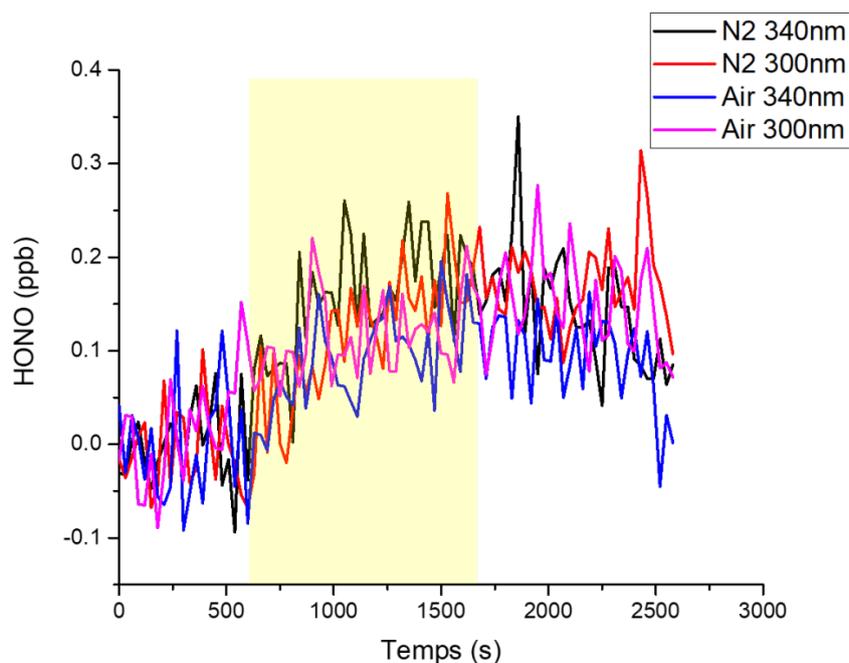


Figure VI-8 : Emission de HONO à partir d'un échantillon collecté dans la cuisine sous azote ou air pur selon deux sources d'irradiations différentes, RH = 45 %, Q = 100 mL min⁻¹

Une seconde série d'échantillons a par la suite été testée sous air avec la lampe LED émettant à 340 nm. Des résultats ont été obtenus avec une production de HONO pour chacun des échantillons lorsque celui-ci est exposé aux irradiations UV contrairement au blanc conservé dans un sachet en plastique stérile (Figure VI-9). Dans le cas de l'échantillon issu de la cuisine, il n'y a pas eu de pic de formation de HONO similaire à celui observé lors de l'analyse du premier échantillon (>1,5 ppb).

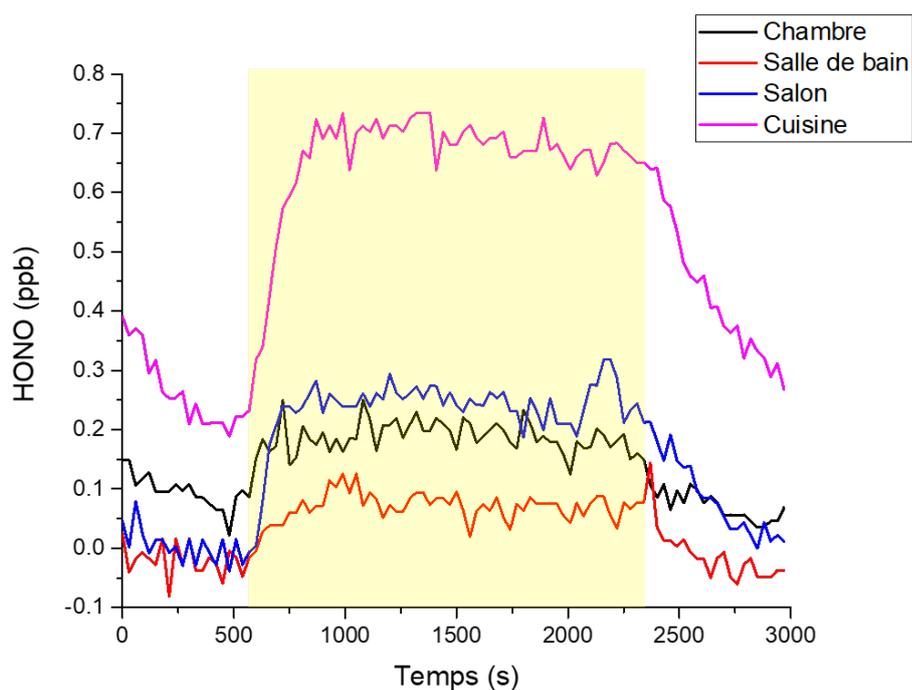


Figure VI-9 : Formation de HONO à partir de différents échantillons collectés en intérieur sous irradiations UV (340 nm) après soustraction du blanc, RH = 48 %, Q = 100 mL min⁻¹

A partir de ces deux séries d'échantillons, il est possible d'affirmer que les matrices organiques et inorganiques présentes sur les surfaces en intérieur ont un rôle dans les émissions de HONO en surface. La figure VI-10 présente les flux d'émissions moyen de HONO émis par chaque échantillon sous irradiations UV ou non. La masse des films calculée à partir du delta de masse entre l'échantillon avant analyse et après nettoyage du support est également présentée. Seule la masse du film issu de la cuisine est significative (24 ± 5 mg).

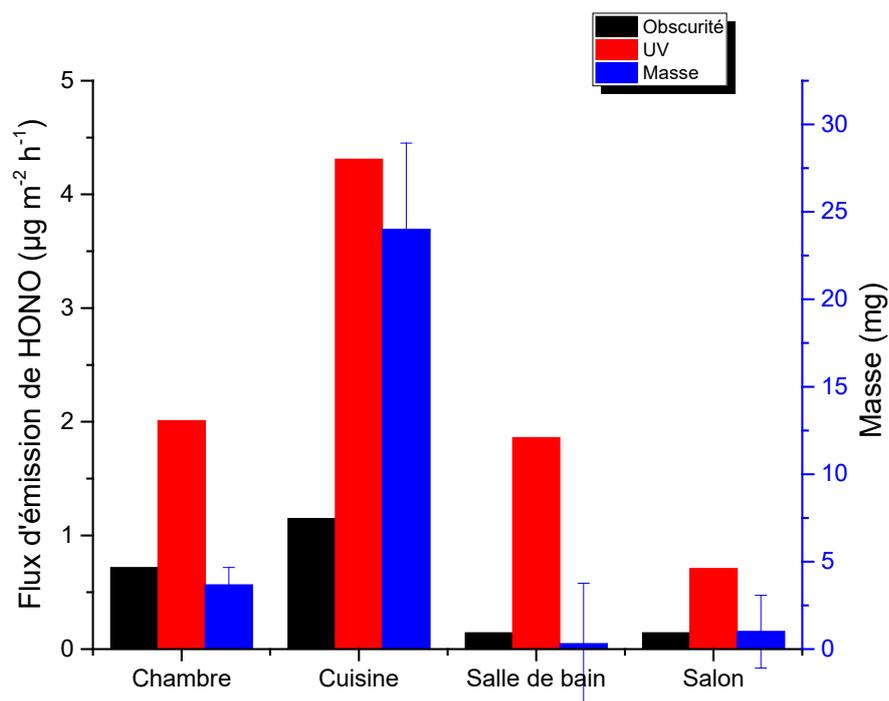


Figure VI-10 : Flux d'émission de HONO et masses des différents échantillons collectés en intérieur, $RH = 46 \pm 2$ %

VI.5 Implication pour l'air intérieur

Les différentes conditions expérimentales testées ne semblent pas avoir d'effet sur la formation de HONO à partir des différents échantillons collectés. La production de HONO a été observée en continu sur plusieurs heures indiquant que les surfaces sont une source continue de HONO à la fois dans l'obscurité mais de manière plus abondante sous irradiations.

En considérant que les surfaces de la cuisine représentent 10 % de la surface horizontale d'un appartement, celles du salon 40 % et celle de la chambre 20 % et en supposant que la surface verticale testée représente l'ensemble des surfaces verticales (80 m^2) d'un appartement, la concentration de HONO obtenue à l'état d'équilibre dans un appartement de 46 m^2 avec une hauteur des murs à 2,3 m est de 0,17 ppb dans l'obscurité et 0,87 ppb sous irradiations UV. Les flux d'émission moyen des surfaces en intérieur dans l'obscurité et sous irradiations UV ont été calculés à $0,23$ et $1,16 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ respectivement. Ces flux d'émissions sont de même ordre de grandeurs que ceux observés lors des études d'acide gras ($0,61 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) et du furfural ($2,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Dans le cas d'un environnement

non homogène entre les différentes salles, la concentration maximale de HONO mesurée dans la cuisine serait de 2,1 ppb.

Ces concentrations sont dans l'ordre de grandeur des concentrations mesurées en intérieur. Elles restent cependant inférieures à la moyenne calculée, allant de 2 à 4 ppb (Collins et al., 2018; Gligorovski, 2016; Leaderer et al., 1999). D'autres processus impliqués dans la formation de HONO n'ont cependant pas été étudiés ici, dont la capture de NO₂, qui est une source majeure de HONO en intérieur (Bartolomei et al., 2014; Gómez Alvarez et al., 2014).

VI.6 Conclusion

Cette campagne de mesure a permis de confirmer l'importance des surfaces dans les émissions de HONO. Une faible production de HONO a été observée dans l'obscurité et est accrue lors de l'irradiation de l'échantillon. Aucune différence n'a été observée selon deux sources d'irradiation différentes indiquant que la photochimie est réalisable pour des longueurs d'ondes observables en intérieur.

La présence de nitrate a pu être vérifiée à l'aide d'analyse par chromatographie ionique. Les concentrations en surface sont en accord avec la littérature. La formation de HONO ne semble cependant pas directement liée à la présence de nitrate en surface car celui-ci était émis même après une extraction à partir d'eau de l'échantillon.

Les analyses par spectrométrie de masse ont mis en avant une composition complexe de la matrice organique sur les surfaces, plus particulièrement dans la cuisine. Les additifs alimentaires ainsi que les produits issus de la cuisson des aliments semblent constituer une part importante de ces films. La présence d'acide gras n'ayant pu être détectée, une troisième technique analytique développée dans les laboratoires de l'institut CIBION à Buenos Aires, Argentine (section II-5) pourrait être utilisée.

Cette étude préliminaire pourrait être complétée par des études de capture de NO₂ à la surface sous irradiations UV, qui pourrait être une source importante supplémentaire de HONO (Bartolomei et al., 2014; Gandolfo et al., 2020). L'effet de l'humidité relative doit également être étudié afin de pouvoir comparer les résultats avec les études menées dans cette thèse. L'âge du film pourrait également être un paramètre important, une étude sur ce

sujet permettrait de mieux comprendre la variation de HONO au cours du temps en intérieur.

VI.7 Références

- Baergen, A.M., Donaldson, D.J., 2019. Seasonality of the Water-Soluble Inorganic Ion Composition and Water Uptake Behavior of Urban Grime. *Environ. Sci. Technol.* 53, 5671–5677. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00532>
- Bartolomei, V., Sörgel, M., Gligorovski, S., Alvarez, E.G., Gandolfo, A., Streckowski, R., Quivet, E., Held, A., Zetzsch, C., Wortham, H., 2014. Formation of indoor nitrous acid (HONO) by light-induced NO₂ heterogeneous reactions with white wall paint. *Environ Sci Pollut Res* 21, 9259–9269. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2836-5>
- Collins, D.B., Hems, R.F., Zhou, S., Wang, C., Grignon, E., Alavy, M., Siegel, J.A., Abbatt, J.P.D., 2018. Evidence for Gas–Surface Equilibrium Control of Indoor Nitrous Acid. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12419–12427. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04512>
- Gandolfo, A., Bartolomei, V., Truffier-Boutry, D., Temime-Roussel, B., Brochard, G., Bergé, V., Wortham, H., Gligorovski, S., 2020. The impact of photocatalytic paint porosity on indoor NO_x and HONO levels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 589–598. <https://doi.org/10.1039/C9CP05477D>
- Gligorovski, S., 2016. Nitrous acid (HONO): An emerging indoor pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 314, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.008>
- Gómez Alvarez, E., Sörgel, M., Gligorovski, S., Bassil, S., Bartolomei, V., Coulomb, B., Zetzsch, C., Wortham, H., 2014. Light-induced nitrous acid (HONO) production from NO₂ heterogeneous reactions on household chemicals. *Atmospheric Environment* 95, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.034>
- Gysel, N., Welch, W.A., Chen, C.-L., Dixit, P., Cocker, D.R., Karavalakis, G., 2018. Particulate matter emissions and gaseous air toxic pollutants from commercial meat cooking operations. *Journal of Environmental Sciences* 65, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.022>
- He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Yu, B.-D., Zhang, Y.-H., Liu, D.-Q., 2004. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking. *Atmospheric Environment*, Contains Special Issue section on Measuring the composition of Particulate Matter in the EU 38, 6557–6564. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.034>
- Leaderer, B.P., Naeher, L., Jankun, T., Balenger, K., Holford, T.R., Toth, C., Sullivan, J., Wolfson, J.M., Koutrakis, P., 1999. Indoor, outdoor, and regional summer and winter concentrations of PM₁₀, PM_{2.5}, SO₄²⁻, H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, NH₃, and nitrous acid in homes with and without kerosene space heaters. *Environ Health Perspect* 107, 223–231.

Liu, Q.-T., Chen, R., McCarry, B.E., Diamond, M.L., Bahavar, B., 2003. Characterization of Polar Organic Compounds in the Organic Film on Indoor and Outdoor Glass Windows. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2340–2349. <https://doi.org/10.1021/es020848i>

Schwartz-Narbonne, H., Donaldson, D.J., 2019. Water uptake by indoor surface films. *Scientific Reports* 9, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47590-x>

Wingen, L.M., Moskun, A.C., Johnson, S.N., Thomas, J.L., Roeselová, M., Tobias, D.J., Kleinman, M.T., Finlayson-Pitts, B.J., 2008. Enhanced surface photochemistry in chloride–nitrate ion mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 5668–5677. <https://doi.org/10.1039/B806613B>

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Ce travail a été consacré à l'étude des réactions photochimiques hétérogènes à l'interface air/surface présente en air intérieur. L'impact de la photochimie a longtemps été négligé dû à une faible irradiance, cependant ces travaux ont démontré que la lumière pouvait initier ou promouvoir certaines réactions sur ces interfaces. Le rôle des surfaces au sein de l'environnement intérieur reste partiellement compris, cependant il paraît clair que l'air intérieur est fortement influencé par celles-ci, agissant en tant que sources mais également en tant que puits pour les multiples espèces volatiles. Cette étude avait pour vocation d'établir l'influence de la photochimie sur l'environnement intérieur afin que celle-ci soit prise en compte dans les modèles permettant une meilleure simulation de l'environnement intérieur.

Dans une première partie, la photochimie des acides gras, composés ubiquistes en intérieur, a été étudiée à partir du suivi des composés organiques volatils émis sous irradiation ultraviolette. Un mécanisme a été proposé afin d'expliquer la formation des composés observés. La formation de radicaux alkyles lors de ce mécanisme a été confirmée à partir de la capture du monoxyde d'azote sur la surface. Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de l'humidité et de la température laissent penser que cette capture se déroule à l'intérieur du film et non à la surface. Ce travail s'est également concentré sur le potentiel photosensibilisateur de l'acide stéarique à l'aide d'un tube à écoulement permettant l'étude cinétique de réactions de surface. La production d'acide nitreux issu de la photolyse des ions nitrate a été suivie à l'aide d'un instrument très sensible, le photomètre d'absorption à grand parcours optique. La formation accrue d'acide nitreux en présence d'acide stéarique a pu être observée, suggérant que l'acide stéarique peut agir en tant que photosensibilisateur à la surface. Toutefois, la technique d'échantillonnage et d'analyse doivent être optimisées afin d'améliorer la répétabilité des expériences et la qualité des films.

Le furfural, un composé organique volatil émis à partir des surfaces faites de bois, est un composé ayant été récemment mesuré en intérieur à des concentrations pouvant atteindre environ 100 fois les concentrations en extérieur. La photochimie surfacique de ce

composé a été étudiée en utilisant une approche similaire à celle utilisée lors de l'étude des acides gras. Le furfural peut se transformer en surface pour former un matrice organique complexe similaire à un oligomère dont le profil d'émission est sensible à la lumière. Une approche quantitative suggère que la lumière, l'humidité relative ainsi que la quantité de matière organique en surface ont un rôle primordial dans la production d'acide nitreux à partir de surfaces composées d'ion nitrates. L'extrapolation de ces données en considérant des conditions typiques de l'air intérieur indique que le furfural peut jouer un rôle important dans la qualité de l'air lorsque l'environnement est composé de surfaces en bois. La caractérisation de la surface reste incomplète et la présence de composés nitro pourrait être détectée par spectrométrie de masse afin de confirmer leur présence.

Une troisième étude a été focalisée sur la production d'aérosols à partir de l'oxydation de la fumée de cigarette par l'ozone. L'influence de la photochimie a également été mis en avant lors de l'observation d'un accroissement de la production de particules d'un échantillon sous irradiations. La nicotine est un précurseur d'aérosols et est présente en abondance dans la fumée de cigarette. Elle a été utilisée afin de simplifier la matrice étudiée. L'addition de deux composés, la valérophénone ainsi que le 5-hydroxy-2-pentanone, a conduit à un accroissement du nombre de particules une fois l'échantillon irradié. Cependant le mécanisme à l'origine de cette observation reste incertain ainsi que le rôle de la valérophénone en tant que puits à ozone. La toxicité de la fumée de cigarette pourrait donc être accrue sous irradiations ultraviolettes. Toutefois, l'influence de cette photochimie sur la qualité de l'air intérieur reste incertaine et doit être étudiée pour des longueurs d'onde plus élevées.

Pour finir, une campagne de mesure a été réalisée dans un appartement afin de collecter des échantillons et de les analyser sous les mêmes conditions expérimentales que les échantillons utilisés lors des deux premières études. La matière organique a pu être partiellement caractérisée et les ions nitrate et sulfate ont pu être quantifiés. Les flux d'émissions d'acide nitreux ont été mesurés dans l'obscurité et sous irradiations. Les résultats semblent indiquer que les ordres de grandeurs obtenus lors des deux premières études sont réalistes bien que légèrement supérieurs. De nombreux travaux pourraient compléter cette étude comme l'observation de composés volatiles émis, la capture du

dioxyde d'azote à la surface et l'influence de l'humidité relative et de la température sur les différents profils d'émissions.

La photochimie étudiée ici peut avoir une incidence importante sur la production de l'acide nitreux en air intérieur et ainsi la capacité oxydante de cet environnement. Néanmoins, des travaux supplémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre les processus et mécanismes associés et évaluer leur impact réel sur la chimie de l'air intérieur.

Annexes

Annexe A : Spectres des sources d'irradiation

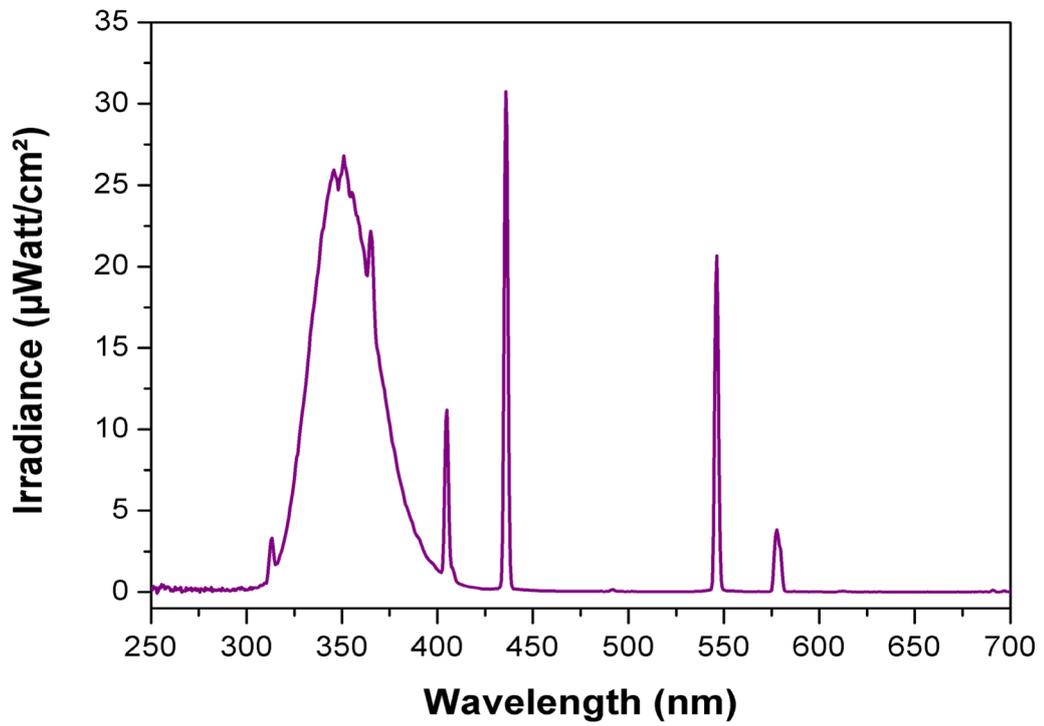


Figure A-1 : Spectre d'émission d'une lampe Specialist UVA Tube T8 20 watt (450 mm)

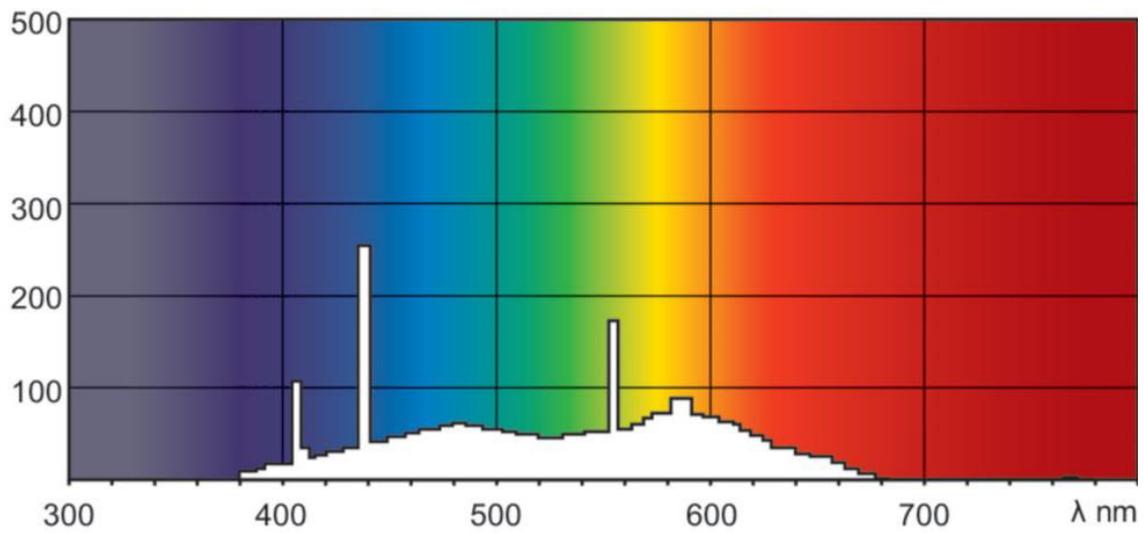


Figure Annexe A-2 : Spectre d'émission d'une lampe Philips TL-D 15W/54-765

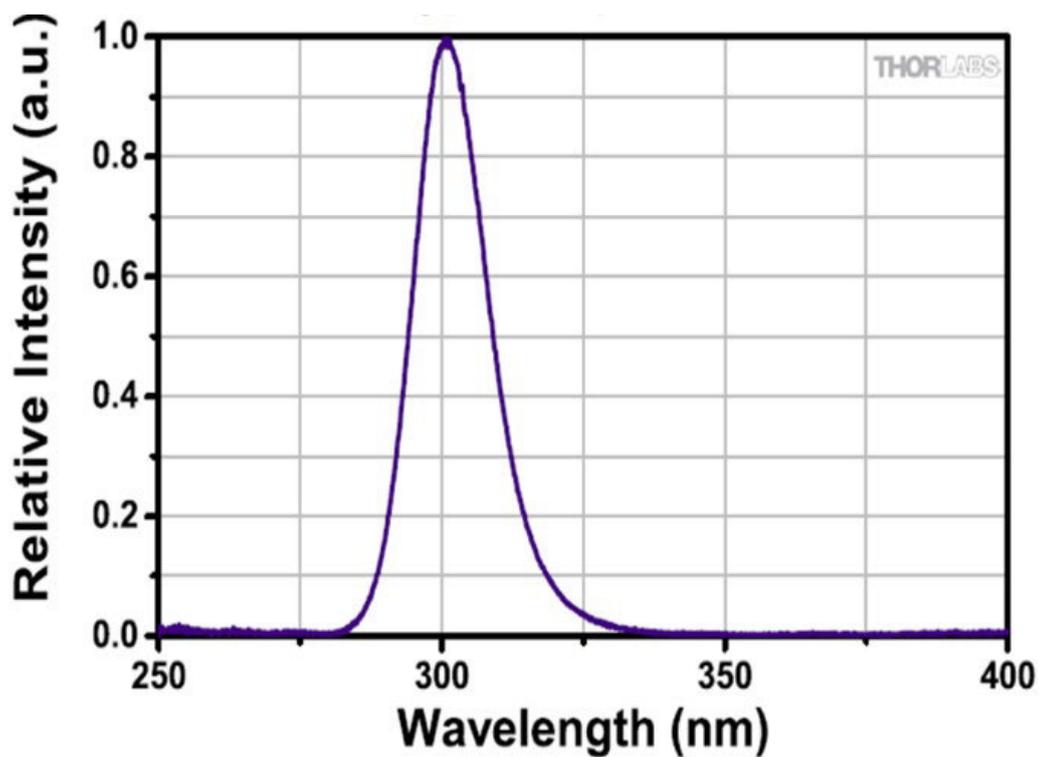


Figure A-3 : Spectre d'émission de la LED THORLABS M300L4

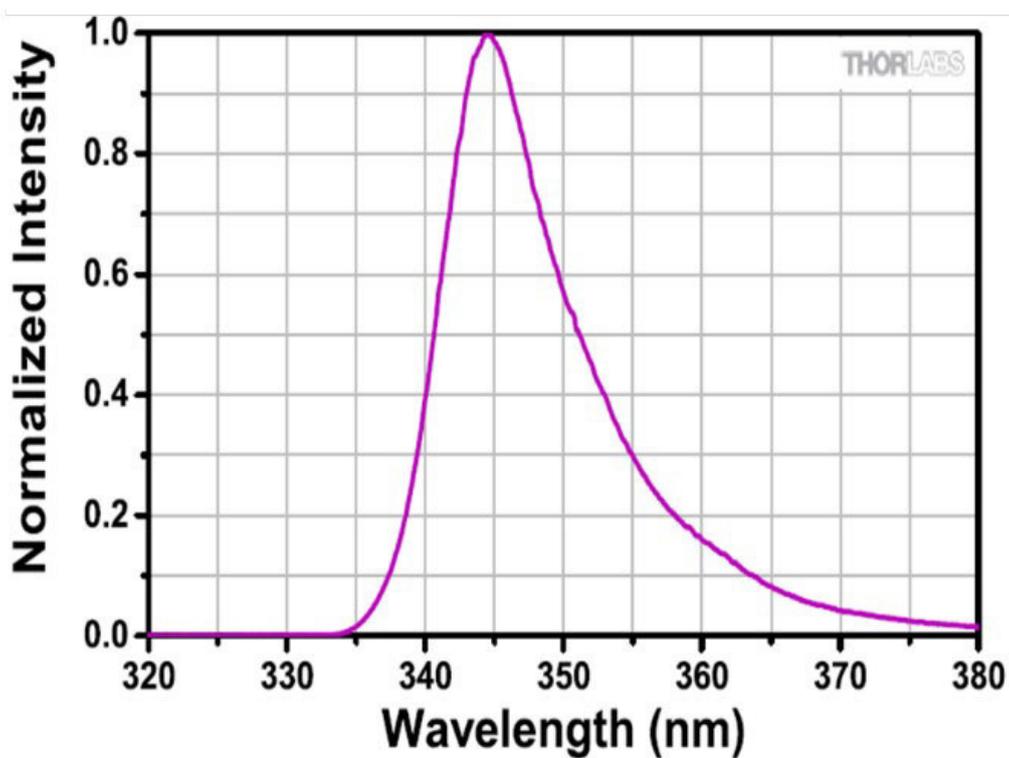


Figure A-4 : Spectre d'émission de la LED THORLABS M340L4

Annexe B : Film d'acide stéarique et de nitrate de potassium



Figure B-1 : Photo d'un film non homogène d'acide stéarique (1 mL 0.1 M) + nitrate de potassium (3 * 250 μ L 0,027 M) séché au pistolet à chaleur

Annexe C : Etude sur la formation de film de furfural

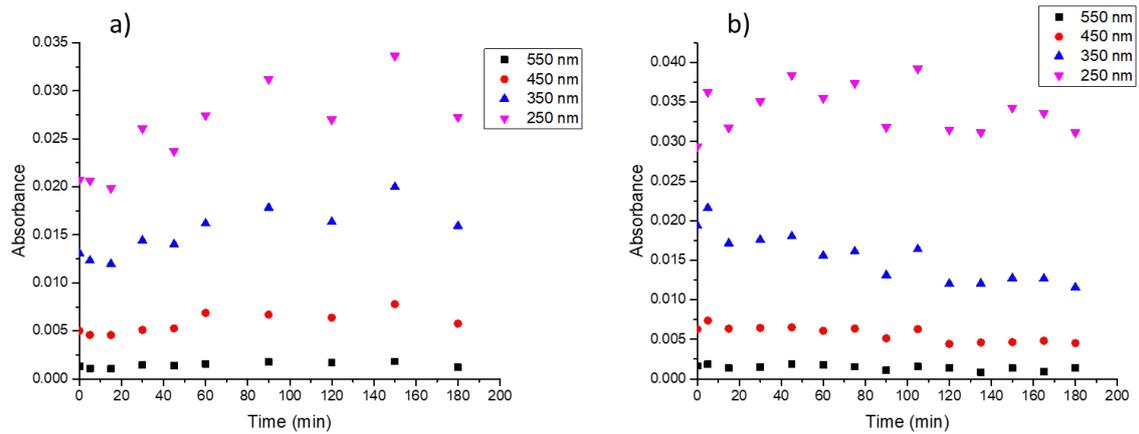


Figure C-1 : Evolution de l'absorption d'un film préparé à partir de 2 mL de 0,5 M furfural au cours du temps a) sans irradiation b) avec irradiation

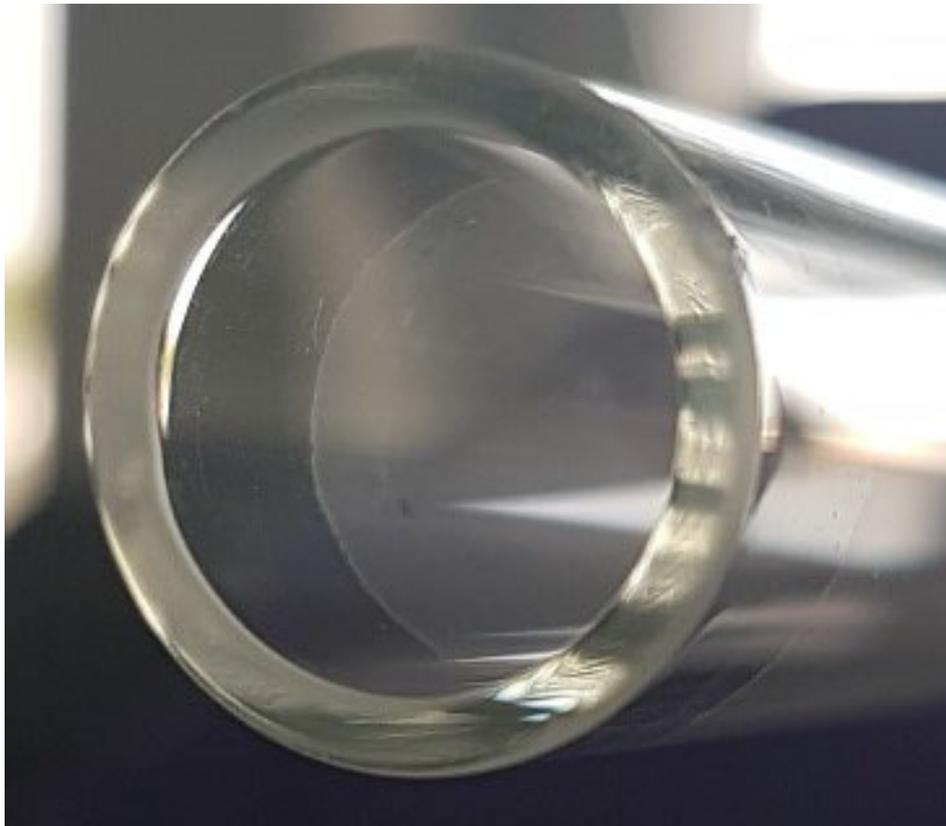


Figure C-2 : Photo préparé à partir de 160 μL d'une solution de furfural/acide oléique 0,0027 M et de 160 μL d'une solution de nitrate de potassium à 0,00135 M

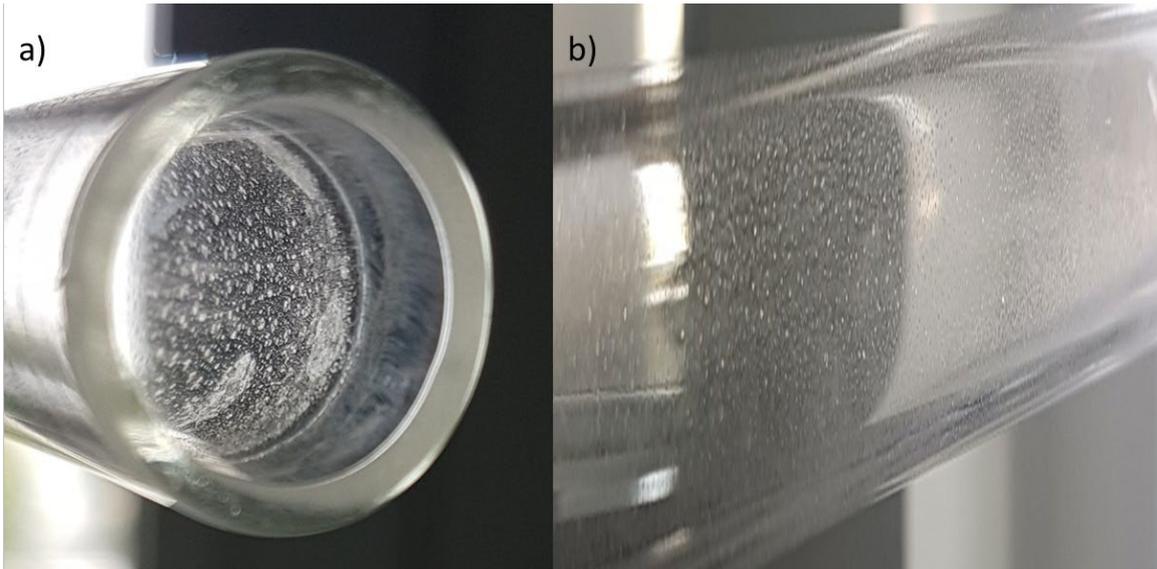


Figure C-3 : Photo d'un film de a) 0,1 M acide oléique/furfural/nitrate de potassium b) 0,15 M acide oléique + 0,1 M furfural/nitrate de potassium

Annexe D : Campagne de mesure, collecte d'échantillon de films en intérieur

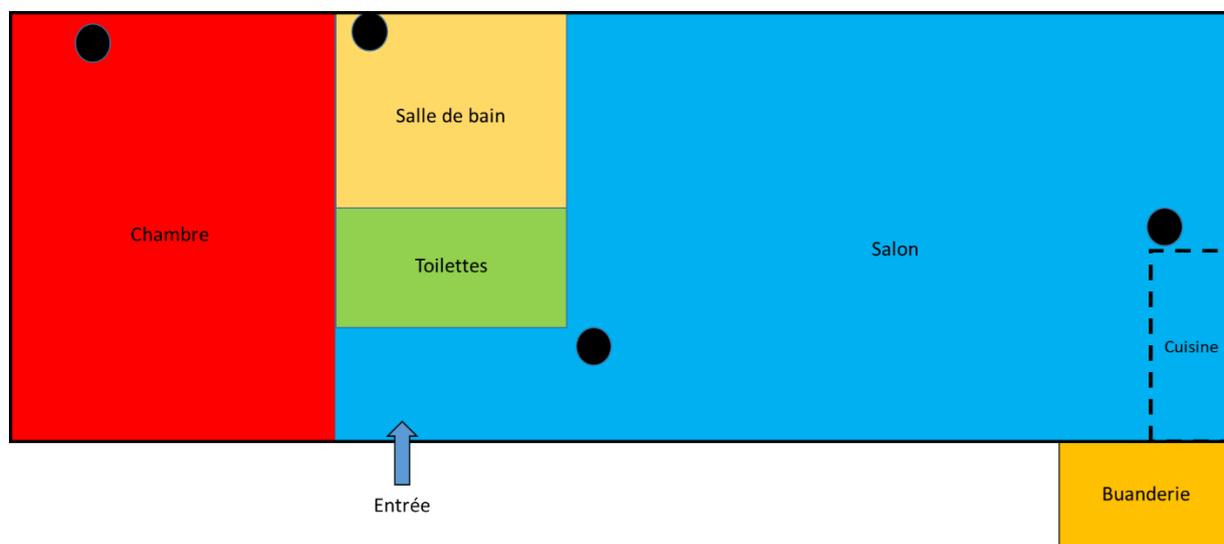


Figure D-1 : Répartition des différents supports en verre dans l'appartement

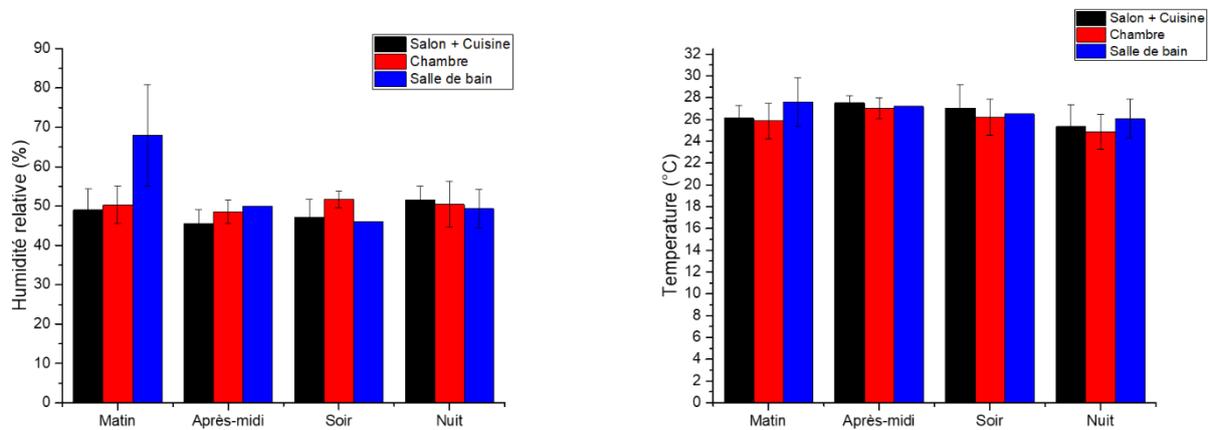


Figure D-2 : Température et humidité relative dans l'appartement selon les différentes pièces

Résumé

L'influence des surfaces dans l'environnement intérieur n'est à ce jour pas entièrement comprise. La matière qui s'y dépose au cours du temps forme un film qui peut engendrer des réactions avec les composés présents en phase gazeuse mais également avec des composés déjà présents en surface. Les émissions provenant des surfaces sont donc un sujet complexe limitant ainsi notre capacité à modéliser l'air intérieur et donc évaluer sa qualité. Ce travail de thèse se propose d'étudier l'influence de la photochimie sur les réactions pouvant avoir lieu sur les surfaces en intérieur. La première étude a été menée sur les acides gras, composés ubiquistes aux multiples sources en intérieur. Cette étude a montré que ces composés pouvaient produire des radicaux peroxy et également promouvoir la photochimie des ions nitrates lorsqu'ils sont tous deux présents en surface. Une seconde étude s'est portée sur l'influence de la photochimie surfacique du furfural, un composé émis à partir des surfaces en bois. La présence de ces composés pourrait influencer significativement la concentration d'acide nitreux en intérieur. Une troisième étude s'est portée sur la production d'aérosols à partir de la fumée de cigarette. Nous avons observé que la fumée de cigarette contient des produits présentant des propriétés photochimiques pouvant mener à une augmentation de la production d'aérosols. Cette étude s'est ensuite focalisée sur la nicotine, dont l'oxydation par l'ozone entraîne la formation de particules. Des résultats similaires à ceux obtenus avec la fumée de cigarette ont été obtenus lorsque la nicotine est mélangée avec des composés organiques. Enfin, une campagne de mesures a été réalisée afin de déterminer les flux d'émissions de HONO à partir des échantillons de films collectés en intérieur et caractériser ces films. Le flux d'émission moyen de HONO calculé sous irradiations ultraviolettes durant cette campagne de mesure est en accord avec les concentrations retrouvées en air intérieur et du même ordre de grandeur que les résultats retrouvés lors des études menées lors de cette thèse. Globalement, les résultats obtenus durant cette thèse indiquent que la photochimie peut influencer les profils d'émissions des surfaces, générer de l'acide nitreux et, par extension, impacter la qualité de l'air intérieur.

Abstract

To date, surfaces' influence within the indoor environment is still not well understood. The matter accumulating over time produces grime, which can then react with gas phase compounds as well as others absorbed compounds. Emissions from surfaces are a complex topic, which limits our capacity to model indoor air and thus, evaluate its quality. This thesis aims to study the influence of photochemistry on the reactions that can occur indoors. The first study was focused on the photochemistry of fatty acids, an omnipresent compound indoors due to multiple sources. Peroxy radicals formation was observed as well as the promotion of nitrate ions photochemistry from photosensitizer effect. A similar study was conducted on furfural, a volatile organic compound emitted from wood-based surfaces, and its surface photochemistry. It was suggested that these compounds could have an important impact on the nitrous acid concentrations measured indoors. A third study aimed to discuss the production of aerosols from cigarette smoke. Results indicated that cigarette smoke is a matrix containing photoactive products that can lead to an increase of aerosols production under ultraviolet irradiations. Attempts to reproduce these results were then conducted on nicotine mixed with different organics. Finally, a field campaign was performed in an indoor environment to collect grime samples and perform analyses to compare the results with the two first studies. HONO emission fluxes obtained during this campaign were in agreement with the reported indoor concentrations and are of the same order of magnitude as the obtained values for the fatty acids and the furfural when mixed with nitrate ions. Overall, the results obtained during this thesis showed that photochemistry, despite a lower irradiance, is still happening at the air/surface interface and that it can increase or modify the emissions from the surfaces. Nitrous acid was found to be produced under ultraviolet irradiations, which can by extension, influence indoor air quality.