



HAL
open science

Etude de l'évolution de particules atmosphériques uniques en lévitation : application à la qualité de l'air et au changement climatique

Clara Becote

► **To cite this version:**

Clara Becote. Etude de l'évolution de particules atmosphériques uniques en lévitation : application à la qualité de l'air et au changement climatique. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0433 . tel-04032473

HAL Id: tel-04032473

<https://theses.hal.science/tel-04032473v1>

Submitted on 16 Mar 2023

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Clara BECOTE

**Étude de l'évolution de particules atmosphériques uniques en
lévitation**

Application à la qualité de l'air et au changement climatique

Sous la direction de **Éric VILLENAVE**
et de **Sophie SOBANSKA**

Soutenue le 14 décembre 2022

Membres du jury :

M. PETITPREZ Denis

M. MAILHOT Gilles

M. COUSSAN Stéphane

Mme PERRAUDIN Emilie

M. BARESCH Diego

Mme GALSOMIES Laurence

Mme SOBANSKA Sophie

M. VILLENAVE Éric

Professeur, Université de Lille

Directeur de recherche CNRS, Clermont-Ferrand

Chargé de recherche CNRS, Marseille

Maître de conférences, Université de Bordeaux

Chargé de recherche CNRS, Bordeaux

Ingénieur, ADEME

Chargée de recherche CNRS HDR, Bordeaux

Professeur, Université de Bordeaux

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examinatrice

Invité

Invité

Directrice

Directeur

Remerciements

Ce doctorat a été réalisé suite à une collaboration entre les laboratoires des Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC) et l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à l'Université de Bordeaux. Je tiens donc tout d'abord à remercier la directrice d'EPOC, Hélène Budzinski et avant elle son prédécesseur Antoine Grémare et le directeur de l'ISM, Éric Fouquet.

Je voudrais également remercier chaleureusement les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail de thèse et particulièrement à Gilles Mailhot et Denis Petitprez pour avoir évalué ce manuscrit, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux et pour leurs conseils pertinents. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les autres membres du jury : Stéphane Coussan, Diego Baresch et Laurence Galsomiès pour leurs participations ainsi que pour les discussions scientifiques qui ont eu lieu pendant ma soutenance de thèse.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à mes 3 directeurs de thèse : Eric Villenave, Sophie Sobanska et Emilie Perraudin. Merci de m'avoir proposé de travailler sur ce sujet innovant lors de mon stage de Master 1 puis de m'avoir fait confiance pour poursuivre jusqu'en thèse. Je souhaite également vous remercier pour toutes les connaissances que vous m'avez transmises lors de ces 5 années et pour tous les moments passés, parfois très tardifs à essayer de comprendre tant bien que mal la mécanique des fluides. Merci également de m'avoir donné l'opportunité de découvrir le milieu de l'enseignement. Ces 5 années ont été rythmées par des discussions scientifiques captivantes, des moments conviviaux mais également des passages plus difficiles. Je vous remercie pour votre soutien, et pour m'avoir emmené au bout de ces années de thèse.

Au cours de ces 3 années de thèse, j'ai également eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes tant au GSM qu'au LPTC qui ont participé de près ou de loin à ma thèse.

Au LPTC, je souhaite tout d'abord dire un ENORME merci à Pierre-Marie qui a énormément contribué à mes travaux de thèse et notamment au couplage avec le PTR-TOF-MS. C'est un réel plaisir de travailler avec toi. Tu m'as énormément appris scientifiquement et humainement parlant et tu as toujours répondu avec plaisir à toutes mes interrogations ! Merci pour les nombreuses heures passées à nous arracher les cheveux sur le PTR-TOF-MS et le lévitateur ainsi qu'à tenter de colmater les fuites avec de la Patafix. Merci pour ta bonne humeur, nos discussions sur le rugby et nos pauses cigarettes. J'espère t'avoir appris une seule chose pendant ces quelques années : le meilleur club de

rugby du monde est bel et bien l'ASM. Je tiens également à remercier la meilleure voisine de bureau qui puisse exister : la célèbre Popo l'asticot ! Merci d'avoir comblé ces longs moments de tranquillité et de silence avec ton rire et tes blagues. Merci également de m'avoir fait réaliser qu'il était possible de n'aimer ni la bière, ni le vin, ni le café, ni le thé, ni la crème, ni le couscous, ni le porc, ni l'ensemble des desserts existant sur Terre. Merci pour tous ces bons moments pendant ces deux dernières années de thèse, pour ton aide et ton soutien. Je veux également profiter de ces quelques lignes pour remercier la diva du LPTC, le PTR-TOF-MS, capricieuse mais experte dans son domaine qui m'a également accompagnée pendant 5 ans. J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du LPTC pour tous ces moments partagés pendant ces 5 ans. Merci à tous.

Au sein du GSM, je voudrais tout d'abord exprimer ma gratitude à Christian, Jean-Luc et David qui ont toujours répondu présent lorsque j'avais des problèmes lors des manipulations en Raman. Je voudrai également remercier le travail de « Sanchez Electronique » sans qui cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est. Merci pour les capteurs d'humidité relative et n'oublies pas, j'en ai besoin de deux pour dans 2 semaines !! Je tiens également à remercier Marc, Fred et Arnaud pour vos conseils sportifs mais pas que. Merci pour ces bons moments partagés et au plaisir de vous revoir pour un jogging, une sortie vélo, une randonnée dans les Alpes ou simplement autour d'une bière. Forcément je tiens également à remercier les étudiants du 4^{ème} ET du 3^{ème} OUEST (Lara, Alice, Sophie, Simon, Charlène, Gary, Yu-Han, Gwendoline, Alexis, Mohamad, etc.) pour ces heures de papotage dans le bureau et à la pause-café. Je tiens à adresser particulièrement mes remerciements à Lara, Alice et Sophie pour m'avoir apporté un soutien constant durant ces 3 ans et pour tout le reste. Promis je mets mon casque de vélo en rentrant ! Plus généralement merci à tous de m'avoir si bien accueilli pendant mon stage de Master 2 et ces 3 années de thèse.

Je vais maintenant remercier mes amis et ma famille. Un grand merci tout d'abord à mes copains d'Annecy que je connais pour certains depuis maintenant 26 ans. Merci de m'avoir toujours soutenu, pour tous ces moments certes de plus en plus rares mais toujours aussi précieux que l'on a passé ensemble depuis toutes ces années. Un grand merci notamment à Hugo qui est devenu Bordelais malgré lui et à Alex qui, quand j'en ai eu besoin, ont pris le temps de m'écouter râler pendant des heures autour de pinte de débauche. Je tiens également à remercier les copains de la fac (Zozo, Sandra, RionMa, ThurAr, Nono, July, Popo, Fleu', Claire, Audrey, etc.) pour ces heures de révision à la BU (vive la chimie organique !) et ces karaokés (Hakuna matata !). Notamment un ENORME merci à Clara et Sandra avec qui j'ai commencé mes années d'études. Merci pour tous ces fous rires, ces soirées, ces week-end à Clermont-Ferrand. Un ENORME merci d'avoir fait 20h de route pour assister

à ma soutenance. Cette journée et plus globalement ces années étudiantes n'auraient pas été pareil sans vous.

Je voudrai également remercier infiniment mes parents et ma sœur ! Merci de m'avoir poussé toutes ces années à donner le meilleur de moi-même et pour m'avoir soutenue dans mes choix qui ont été, j'en suis consciente, impactants pour vous 3.

Pour finir, je tiens à remercier les personnes qui ont partagé une grande partie de ma vie pendant ces 3 années de thèse, mes colocos (pour toujours !) : Lara, Camille, Simon, Ben et Kiki (et Soso aussi parce que tu fais un peu partie de la famille Belcier). Merci de m'avoir supportée et pas seulement à la fin de ma thèse. Merci également pour tous nos moments partagés ensemble entre bouffes improvisées, sorties en vélo, week-end en montagne ou à la mer et pour tout le reste. Au plaisir de vous croiser en haut du Vignemale ou du Balaitous ou tout simplement autour d'un verre à Gre.
Sincèrement merci !

Merci à tous !

Résumé

L'objectif de la thèse était d'étudier le vieillissement des aérosols organiques secondaires (AOS) à l'échelle de la particule individuelle. Cet objectif s'inscrit pleinement dans le besoin urgent de combler notre manque de connaissances sur les voies de formation et de devenir atmosphérique des AOS. La lévitation acoustique est une technique expérimentale qui permet de s'affranchir de l'influence du support pour l'étude des propriétés physico-chimiques d'une particule atmosphérique. Le couplage d'un dispositif de lévitation acoustique avec la spectroscopie vibrationnelle nous a permis d'obtenir des informations sur la composition et les états de mélange chimiques des particules. Enfin, le développement d'un couplage de la spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS) au dispositif de lévitation acoustique a permis l'analyse de la phase gazeuse dans la cellule de lévitation. *In fine*, ces développements instrumentaux nous permettent de suivre les modifications des phases particulaire et gazeuse en temps réel afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement des aérosols. Nous nous sommes notamment intéressés dans cette thèse aux processus d'évaporation et aux propriétés d'hygroscopicité de particules de mélanges AOS/sels. L'influence de la composition chimique et de l'état de mélange de la particule sur ces processus a été mise en évidence. Les résultats obtenus confirment la complexité des propriétés chimiques des aérosols qui influent directement et indirectement sur le changement climatique au niveau global.

Mots clés : chimie atmosphérique, AOS, lévitation acoustique, évaporation, hygroscopicité

Abstract

The objective of this Ph.D. thesis was to study the aging of secondary organic aerosols (SOAs) at the single particle scale. This objective is fully in line with the urgent need to fill our lack of knowledge on the formation and aging pathways of SOAs in the atmosphere. Acoustic levitation is an experimental technique that allows eliminating the influence of the substrate when studying the physico-chemical properties of atmospheric particles. A combination of an acoustic levitation device and vibrational spectroscopy allowed us to obtain information on the composition and chemical mixing states of the particles. More, a new set-up development coupling mass spectrometry (PTR-TOF-MS) and acoustic levitation allowed the gas phase analysis in the levitation cell. It was therefore possible to follow the modifications of the particulate and gaseous phases in real time in order to have a better understanding of the aerosol aging mechanisms. We particularly focused our study on evaporation processes and hygroscopic properties of SOA/salt mixture particles. We demonstrated the influence of the chemical composition and the mixing state of the particle on such processes. These results confirm that the chemical complexity of aerosol properties directly and indirectly influence global climate change.

Keywords: atmospheric chemistry, SOAs, acoustic levitation, evaporation, hygroscopicity

Table des matières

Introduction	15
Chapitre 1 : Etat de l'art	23
I. Contexte général : Chimie atmosphérique et aérosols	25
I.1. Composition chimique de l'atmosphère.....	25
I.2. L'aérosol atmosphérique : origines, sources et composition.....	27
I.3. Propriétés des aérosols (optiques, radiatives, CCN).....	34
I.4. Impacts environnementaux et sanitaires des aérosols	36
II. L'aérosol organique secondaire	39
II.1. Précurseur d'AOS	40
II.2. Formation des aérosols organiques secondaires suite à des processus d'oxydation	42
II.3. Transfert entre les phases gazeuse et particulaire	47
II.4. Vieillessement de l'aérosol organique secondaire	51
III. Les processus à l'échelle de la particule individuelle.....	53
III.1. Intérêt de l'étude à l'échelle de la particule individuelle	54
III.2. Réactivité à l'échelle de la particule unique	57
III.3. Propriétés physico-chimiques à l'échelle de la particule unique	58
IV. Motivation de l'étude	61
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	65
I. Principe de fonctionnement de la lévitation	67
I.1. Balance électrodynamique	67
I.2. Lévitation optique	68
I.3. Lévitation acoustique.....	68
II. Génération d'une goutte	74
II.1. Injection à la microseringue.....	74
II.2. Injection par microinjection piézoélectrique.....	74
III. Génération d'atmosphères contrôlées	76
III.1. LCU (Liquid calibration unit).....	77
III.2. Banc d'humidité	78
IV. Couplage avec la microspectrométrie Raman.....	78
IV.1. Principe de la diffusion Raman	78
IV.2. Principe de la microspectrométrie Raman	79
IV.3. Description du dispositif de lévitation couplé à la microspectrométrie Raman confocale	80
V. Spectrométrie de masse à temps de vol par transfert protonique.....	82

V.1. Fonctionnement	82
V.2. Description du couplage	83
VI. Analyse et traitement de données	85
VI.1. Traitement des spectres de masse	85
VI.2. Détermination des tailles de particules.....	86
VI.3. Traitement des spectres Raman	88
VI.4. Détermination expérimentale de l'hygroscopicité des particules	88
VI.5. Modèles théoriques d'hygroscopicité (AIOMFAC et E-AIM)	94
VII. Propriété d'évaporation d'une goutte - La loi en d^2	95
VII.1. Description des écoulements acoustiques	95
VII.2. La loi en d^2	100

Chapitre 3 : Développement méthodologique pour l'étude de l'évaporation d'une goutte en lévitation par spectrométrie de masse à temps de vol par transfert protonique (PTR-TOF-MS)..... 107

I. Caractérisation de la phase gazeuse.....	109
I.1. Choix des composés	110
I.2. Etalonnage et validation	111
II. Caractérisation et validation du couplage expérimental pour l'étude de l'évaporation d'une gouttelette unique en lévitation.....	120
II.1. Evolution de la taille des particules	121
II.2. Evolution de la concentration d'éthanol en phase gazeuse	128
III. Conclusion	134

Chapitre 4 : Etude de l'évaporation de particules de mélanges de sels inorganiques et de composés organiques 137

I. Choix des composés	139
II. Analyse des composés organiques par spectrométrie Raman	141
II.1. MBTCA.....	141
II.2. Acide pinonique	145
III. Evaporation de gouttelettes de solutions aqueuses de sels inorganiques	145
III.1. Conditions expérimentales	145
III.2. Processus d'évaporation de gouttelettes de sels inorganiques	146
IV. Evaporation de gouttelettes de composés organiques en solution.....	152
IV.1. Evolution de la taille des particules	152
IV.2. Evolution des concentrations en linalool en phase gazeuse	157
V. Evaporation de particules de mélanges de sels inorganiques et de composés organiques ...	159
V.1. Conditions expérimentales	159
V.2. Processus d'évaporation.....	161

VI. Conclusion.....	170
Chapitre 5 : Hygroscopicité de mélanges complexes de composés organiques et de sels inorganiques	173
I. Hygroscopicité de traceurs d'AOS.....	175
I.1. Hygroscopicité de l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA).....	175
I.2. Propriétés d'hygroscopicité de particules d'acide pinonique en solution	181
II. Hygroscopicité de particules composées de mélanges MBTCA / sels inorganiques en solution	182
II.1. Mélanges MBTCA / chlorure de sodium (NaCl)	183
II.2. Mélange MBTCA / sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	201
III. Hygroscopicité de particules constituées de mélanges acide pinonique / sels inorganiques	210
III.1. Mélange acide pinonique / chlorure de sodium (NaCl).....	210
III.2. Mélange acide pinonique / sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	212
IV. Conclusion	218
Conclusions et perspectives	221
Références bibliographiques	229
Annexes	265

Introduction

La qualité de l'air représente un enjeu majeur de notre société. Elle peut être dégradée selon les concentrations en certains polluants d'origine naturelle ou anthropique. Malgré l'amélioration de nos connaissances des sources de pollution atmosphérique, l'abaissement régulier des seuils de concentrations limites recommandés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'amélioration globale de la qualité de l'air ces dernières années, ces valeurs ne sont toujours pas respectées. Selon l'OMS, plus de 99% de la population mondiale respire un air dont les concentrations en au moins un polluant dépassent les limites recommandées (**OMS, 2022**). Les effets de la pollution de l'air sur notre santé sont multiples (maladies cardiovasculaires et respiratoires, cancers, diabète, etc.) et entraînent chaque année le décès de 9 millions de personnes au niveau mondial (**Fuller et al., 2022**). Certains polluants atmosphériques, tels que les suies ou l'ozone troposphérique, participent également au changement climatique. En effet, il est aujourd'hui reconnu que les activités anthropiques ont déjà provoqué une augmentation globale des températures de l'ordre de 1°C par rapport au début de l'ère préindustrielle (par rapport à la période entre 1850 et 1900). À ce rythme et selon différents scénarios, les climatologues prévoient une augmentation des températures de plus de 1,5°C d'ici 2100, impactant non seulement la vie de l'Homme mais aussi l'ensemble des écosystèmes (**IPCC, 2021**).

En raison d'une augmentation du nombre d'évènements météorologiques extrêmes (tempêtes, inondation, etc.) ainsi que d'une hausse observée de la mortalité en lien direct avec une mauvaise qualité de l'air, les prises de conscience se sont développées au niveau international afin de limiter ces impacts. Ainsi, les seuils de références proposés par l'OMS ont été réévalués. Dans le cas des particules fines (PM_{2.5}), les concentrations moyennes à respecter ont par exemple été réévaluées de 10 à 5 µg m⁻³ sur 24 h (**OMS, 2021**).

Les particules atmosphériques sont au centre des préoccupations, dues aux nombreuses incertitudes pesant encore sur leurs impacts climatiques et sanitaires. En effet, les particules fines ont des effets directs sur la santé en impactant les systèmes respiratoires et cardio-vasculaires, causant dans le monde le décès prématuré de 4,23 millions de personnes annuellement (**Chowdhury et al., 2022**). Elles ont également des effets directs et indirects sur le climat (notamment sur le bilan radiatif terrestre et la formation de noyaux de condensation de nuage) qui sont dépendants de leur composition chimique, de leur état microphysique et donc des propriétés physico-chimiques de surface qui y sont associées.

Depuis 30 ans, de nombreuses études se sont focalisées sur la formation et le vieillissement des aérosols atmosphériques et notamment des aérosols organiques secondaires (AOS). En effet, contrairement aux aérosols anthropiques d'origine primaire, les AOS ne peuvent être facilement

réglementés à l'émission, étant formés in situ dans l'atmosphère par l'oxydation en phase gazeuse de composés organiques volatils (COV), tant anthropiques que biogéniques (comme le toluène, l' α -pinène, etc.) par les principaux oxydants atmosphériques (ozone, radicaux OH et NO₃). Une fois formés, les AOS peuvent réagir avec de nombreuses espèces présentes en phase gazeuse au cours de leur transport par les masses d'air et interagir avec le rayonnement solaire (photolyse) mais aussi avec la vapeur d'eau, permettant la formation de noyaux de condensation puis de nuages. Afin de mieux caractériser les impacts des aérosols, une meilleure compréhension de leurs formation, devenir et de leur propriétés physico-chimiques apparaît indispensable.

Pour étudier l'évolution des propriétés de surface des particules atmosphériques suite à leur vieillissement, plusieurs méthodologies sont couramment utilisées : les études de réactivité en laboratoire, que ce soit en chambre de simulation atmosphérique ou à l'aide de réacteurs chimiques quasi-statiques ou à écoulement, et les études menées lors de campagnes de mesure sur le terrain. Cependant, la complexité de la composition chimique des aérosols et de leur état microphysique rend difficile la bonne compréhension des mécanismes réactionnels de leur formation puis de leur vieillissement à l'échelle moléculaire. Depuis quelques années, de nouvelles méthodologies instrumentales permettant d'étudier des particules uniques à l'état isolé ont été développées afin de pallier en partie ces difficultés, en s'affranchissant notamment de tout contact avec un support pouvant influencer sur leur comportement. Ces techniques, comme la lévitation, proposent d'étudier, à l'échelle d'une particule individuelle, les processus physico-chimiques opérant sur la particule dans des conditions environnementales contrôlées (humidité relative, température, etc.) sur une large gamme d'échelle de temps (**Krieger et al., 2012**). En les couplant à différentes méthodologies analytiques (spectroscopie Raman, diffusion neutronique ou bien spectroscopie électronique,.), les techniques de lévitation permettent d'apporter des informations sur la morphologie, la taille, la composition chimique d'une particule et son état microphysique (**Pfrang et al., 2017; Combe et al., 2017; Cohen et al., 2020 ; Liang et al., 2022**). Ces informations sont indispensables pour mieux appréhender in fine l'impact des aérosols sur le changement climatique et sur la santé. C'est dans ce cadre que s'inscrivent les objectifs de cette thèse.

L'objectif de ce travail a été de documenter les processus d'évolution et de vieillissement de molécules - traceurs organiques modèles, en lien avec la problématique des aérosols organiques secondaires, à l'échelle de la particule unique. Deux approches complémentaires ont été utilisées afin de mener à bien ce projet, impliquant (1) le maintien en suspension de particules d'intérêt atmosphérique à l'aide d'un dispositif de lévitation acoustique et (2) l'analyse des phases gazeuse et particulaire de l'aérosol, par spectrométrie de masse à temps de vol par transfert protonique (PTR-TOF-MS) et par spectrométrie Raman.

Le développement instrumental du couplage entre la lévitation acoustique et la spectrométrie de masse nous a permis d'obtenir de premières informations (en ligne) sur la composition chimique de la phase gazeuse de l'aérosol, dans des conditions contrôlées de température et d'humidité relative. L'optimisation du couplage de la spectrométrie Raman avec un lévificateur acoustique a permis parallèlement une analyse de la composition chimique de la phase particulaire et des états de mélange. In fine, nous avons pu suivre les modifications des phases particulaire et gazeuse en temps réel afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement de l'aérosol. Dans ce travail, initié dans le cadre d'une première collaboration entre mes deux laboratoires d'accueil (ISM et EPOC), nous nous sommes particulièrement intéressés aux processus d'évaporation et aux propriétés d'hygroscopicité de particules de mélange AOS/sels.

Ce manuscrit de thèse est composé de cinq parties principales:

Le premier chapitre présente les problématiques environnementales en lien avec les aérosols atmosphériques et plus précisément avec l'aérosol organique secondaire. Cet état de l'art présente notamment les différentes propriétés physico-chimiques d'une particule à l'échelle individuelle.

La seconde partie de ce manuscrit décrit les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ce travail ainsi que les analyses et traitements de données effectués.

La troisième partie est dédiée au développement du couplage entre un lévificateur acoustique et un spectromètre de masse à temps de vol par transfert protonique pour l'étude en ligne des processus d'évaporation. Une première partie de ce chapitre décrit la caractérisation de la phase gazeuse par spectrométrie de masse au sein de la cellule environnementale dans différentes conditions contrôlées. La deuxième partie de ce chapitre décrit les processus d'évaporation de gouttelettes d'éthanol en lévitation, validant le montage expérimental développé.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les processus d'évaporation de composés organiques d'intérêt atmosphérique, seuls, ou en mélange avec des sels inorganiques à différentes concentrations.

Enfin, le dernier chapitre décrit les résultats obtenus sur les propriétés d'hygroscopicité de traceurs particulaires de la formation des AOS en présence ou non de sels inorganiques, par couplage entre la lévitation acoustique et la spectrométrie Raman. Cette dernière partie a notamment fait l'objet d'une

collaboration avec Chul Un Ro de l'Université d'Inha, dans le cadre du Programme bilatéral PHC STAR avec la Corée du Sud.

Une conclusion générale reprend les éléments principaux de ce travail ainsi que le lien avec les questions prioritaires définies par l'ADEME et présente les perspectives envisagées.

Cette thèse a été co-financée par l'ADEME (Agence de la Transition Ecologique) et par l'Université de Bordeaux. Elle a été conduite sous la direction de Sophie Sobanska du groupe de spectroscopie moléculaire (GSM) de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) et de Eric Villenave et Emilie Perraudin (co-encadrante) au sein de l'équipe de physico et toxico-chimie de l'environnement (LPTC) du laboratoire EPOC (Environnements et Paléo-environnements Océaniques et Continentaux) à l'Université de Bordeaux.

Chapitre 1 : Etat de l'art

I. Contexte général : Chimie atmosphérique et aérosols

I.1. Composition chimique de l'atmosphère

L'atmosphère est un compartiment terrestre complexe, essentiellement composé de gaz mais aussi de particules solides ou liquides en suspension. Sa composition, tout comme la pression atmosphérique et la température, varie avec l'altitude, la latitude et la longitude mais est également dépendante du temps. Au niveau de la mer, l'air sec se compose principalement de diazote (N_2) à 78,09 % ; de dioxygène (O_2) à 20,95 % et d'argon (Ar) à 0,93 % (**Tableau 1-1 ; Delmas et al., 2005; Borduas et Donahue, 2018; Reichardt et Timm, 2020**). Malgré la prédominance de ces composés, de nombreuses autres espèces à l'état de trace sont également présentes dans l'atmosphère terrestre, telles que : la vapeur d'eau (H_2O), le néon (Ne), le xénon (Xe), le méthane (CH_4), le krypton (Kr), le dihydrogène (H_2), les oxydes de carbone (CO, CO_2), les oxydes d'azote (NO_x , N_2O), l'ozone (O_3), l'ammoniac (NH_3), des composés organiques (saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés, nitrés et soufrés, etc.) et également des espèces instables tels que les radicaux hydroxyles (OH), hydroperoxydes (HO_2), peroxydes (RO_2), etc. Malgré leur faible concentration (**Tableau 1-1**), certains de ces composés sont délétères pour l'environnement et pour l'Homme et sont directement responsables de la pollution atmosphérique ou participent à des processus de photo- et/ou physico-chimiques entraînant une dégradation de la qualité de l'air (**Borduas et Donahue, 2018**), tandis que d'autres comme CO_2 , N_2O , O_3 et CH_4 sont des gaz à effet de serre reconnus comme étant principalement responsables du changement climatique (**IPCC, 2021**). Malgré la mise en place de nombreux programmes d'évaluation des impacts sanitaires, socio-économiques de la pollution de l'air et du changement climatique (voir par exemple : Plan d'actions européen contre la pollution mis en place en 2021 : « *Towards Zero Pollution for Air, Water and Soil* », https://environment.ec.europa.eu/strategy/zero-pollution-action-plan_en) et de nombreuses réglementations permettant de limiter la dégradation de la qualité de l'air (voir par exemple : « Une énergie propre pour tous les Européens », 2019, https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-strategy/clean-energy-all-europeans-package_en) aux échelles nationales, européenne et/ou mondiale, la concentration de ces espèces n'a cessé d'augmenter dans la troposphère, notamment depuis le début de l'ère industrielle. Leur temps de résidence dans l'atmosphère varie de quelques millisecondes pour les radicaux hydroxyles à plusieurs dizaines ou centaines d'années, pour des composés tels que le dioxyde de carbone (CO_2) ou le protoxyde d'azote (N_2O), ce qui leur confère un impact planétaire global.

Tableau 1-1: Concentrations et temps de vie moyen des principaux constituants gazeux dans l'atmosphère (d'après *Delmas et al., 2005*).

Constituant	Formule Chimique	% Volumique	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
Diazote	N_2	78,09	15×10^6 ans
Dioxygène	O_2	20,95	8×10^3 ans
Argon	Ar	0,93	Infini
Vapeur d'eau	H_2O	0-4	6 à 15 jours
Dioxyde de carbone	CO_2	> 0,04	> 100 ans
Néon	Ne	$1,81 \times 10^{-3}$	Infini
Hélium	He	$1,81 \times 10^{-3}$	Infini
Méthane	CH_4	$\approx 1,7 \times 10^{-4}$	9 ans
Hydrogène	H_2	$\approx 5,0 \times 10^{-5}$	10 ans
Protoxyde d'azote	N_2O	$\approx 3,1 \times 10^{-5}$	120-140 ans
Monoxyde de carbone	CO	$\approx 1,2 \times 10^{-5}$	2 mois
Ozone	O_3	$2 - 200 \times 10^{-6}$	Jours-semaines
Ammoniac	NH_3	$\approx 0,1 - 1 \times 10^{-6}$	20 jours
Dioxyde d'azote	NO_2	$\approx 1 \times 10^{-7}$	heures-jours
COVs	$C_xH_yO_z$	$\approx 0,1 - 1 \times 10^{-6}$	heures-jours
Dioxyde de soufre	SO_2	$\approx 2 \times 10^{-8}$	1 jour
Sulfure d'hydrogène	H_2S	$\approx 2 \times 10^{-8}$	1 jour

L'atmosphère contient aussi des composés en phase condensée, répartis entre les nuages et les aérosols atmosphériques. Ces derniers sont depuis quelques années au centre des débats sociétaux en raison de leurs impacts sur le changement climatique (**IPCC, 2021**), sur les écosystèmes et la santé humaine (**Donahue, 2018**). On définit un aérosol atmosphérique comme une particule solide ou liquide en suspension dans l'air. Il est à noter que les hydrométéores (gouttelettes d'eau de nuages et cristaux de glaces) ne sont pas considérés comme des aérosols car ils ne restent pas en suspension dans l'atmosphère et se déposent rapidement sur le sol. Les aérosols sont de composition, d'origine, de source et de taille variée et jouent un rôle important dans de nombreux processus atmosphériques en évoluant au cours de leur transport dans l'atmosphère (**Borduas et Donahue, 2018**). Ainsi, de nombreuses études ont porté depuis 20 ans sur la compréhension de leur formation et de leur vieillissement, faisant de la problématique des aérosols un sujet de très grande actualité.

I.2. L'aérosol atmosphérique : origines, sources et composition

I.2.1. Origines et sources

L'origine des aérosols peut être primaire ou secondaire. Les aérosols dits primaires sont ceux directement émis dans l'atmosphère en phase condensée (solide ou liquide) suite à leur mise en suspension par l'action du vent (pollen, poussières minérales), des vagues (embruns), des processus de combustion (chauffage, feux de biomasse, de combustibles fossiles et émissions véhiculaires), l'activité volcanique, les émissions industrielles (fonderies, usine d'incinération, ...) etc.

Les aérosols dits secondaires sont formés *in situ* dans l'atmosphère suite à divers processus physico-chimiques impliquant la phase gazeuse, en présence ou non de rayonnement. Ces processus sont résumés **Figure 1-1**.

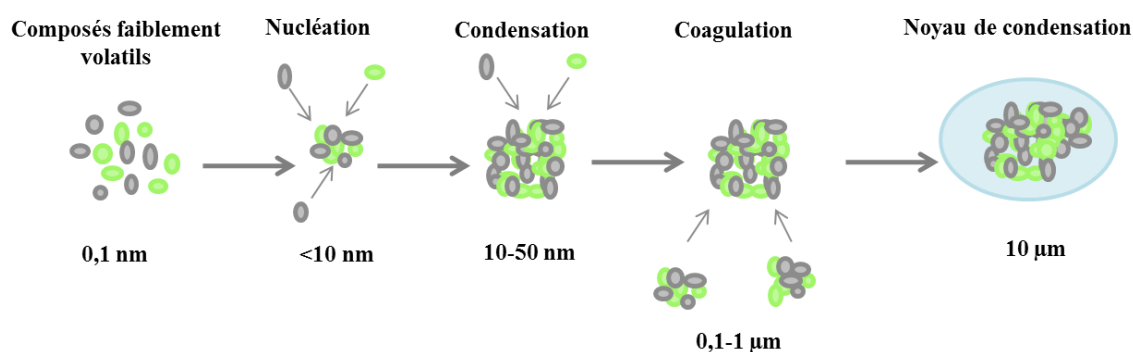


Figure 1-1: Schéma résumant les processus de formation de l'aérosol secondaire. « ● » correspond à un gaz A et « • » à un gaz B. Le halo bleu correspond à de la vapeur d'eau condensée formant un noyau de condensation. (d'après *Delmas et al., 2005*).

La formation de nouvelles particules dans l'atmosphère se décrit souvent comme un processus à deux étapes :

1^{ère} étape : Formation d'un embryon thermodynamiquement stable de l'ordre de 1 nm à partir du transfert de précurseurs gazeux par nucléation homogène. La nucléation est un premier processus permettant aux espèces semi-volatiles présentes dans l'air de changer de phase, suite à un abaissement de leur pression de vapeur saturante. Les particules ainsi formées ont typiquement une taille comprise entre 0,1 et 1 nm (*Kulmala et al., 2006, 2014; Sellegri et Boulon, 2016*).

2^{ème} étape : Stabilisation et grossissement des embryons ou clusters ayant atteint une taille critique (~ 1,5 nm) au-delà de laquelle leur croissance par nucléation hétérogène et condensation est spontanée. Cette deuxième étape appelée théorie de l'activation s'effectue préférentiellement à la nucléation homogène lorsque l'atmosphère est chargée en particules préexistantes. (*Kulmala et al., 2006, 2014;*

Semeniuk et Dastoor 2018). La condensation est un processus qui intervient après la nucléation et qui permet d'augmenter la masse et la taille des particules sans modifier leur nombre (**Delmas et al., 2005; Sellegri et Boulon, 2016**). Cette étape importante permet de stabiliser les embryons particulaires issus de la nucléation et ainsi d'augmenter leur temps de vie (**Kulmala et al., 2014**). Lors de cette étape, les composés gazeux vont être transférés vers la phase particulaire par des processus d'adsorption ou d'absorption (selon leur phase) sur un aérosol préexistant. Les mécanismes opérants sont assimilables à ceux mis en jeu lors de la nucléation hétérogène.

Enfin, un dernier processus physique participant à la formation de particules secondaires est la coagulation. Elle consiste en l'agglomération entre elles, de plusieurs particules préexistantes, conduisant à une augmentation de leurs tailles et à une diminution de leur nombre (**Sellegri et Boulon, 2016**). Ce dernier processus met en jeu des forces d'interactions (non covalentes) de type Van der Waals, liaisons hydrogènes, etc., des forces d'origine thermique (mouvement brownien), dynamique (turbulence), ou des forces issues d'un champ électrique ou magnétique.

L'ensemble de ces processus dépend de plusieurs paramètres environnementaux tels que la température, la pression, l'humidité relative ainsi que les concentrations initiales en composés et en particules préexistantes (**Kulmala et al., 2014; Han et al., 2019**).

Les sources des particules atmosphériques peuvent être naturelles ou anthropiques (d'origine humaine). Le **Tableau 1-2** résume les quantités annuelles émises à l'échelle globale.

Avec des émissions annuelles comprises entre 1400 et 6800 Tg, les aérosols d'origine marine, (i.e. les embruns), sont la principale source naturelle d'aérosols (**IPCC 2013**) au niveau global. Ils représentent environ 50% de la masse des aérosols naturels émis annuellement et jouent donc un rôle important sur le climat, la météorologie et la chimie de l'atmosphère (**Brooks et Thornton, 2018; Horowitz et al., 2020**). De nombreux écarts existent sur les taux d'émission mesurés ou calculés entre les différents sites de mesure ; ceux-ci sont dus à des émissions spatialement et temporellement hétérogènes, qui dépendent de la vitesse des vents, de la température de l'eau - qui peut notamment varier entre -2°C dans les régions polaires et +35°C environ dans les régions équatoriales - et de la biomasse phyto-planctonique (**Cochran et al., 2017; Forestieri et al., 2018; Christiansen et al., 2019**). Les embruns marins sont principalement produits par l'action du vent sur la surface des océans et le déferlement des vagues (**Brooks et Thornton, 2018; Chingin et al., 2018; Deike et Melville, 2018**). Ces processus nécessitent une vitesse de vent minimale de 10 m s⁻¹, ce qui induit des émissions spatialement hétérogènes. Une partie des aérosols organiques marins est issue d'un processus

secondaire de conversion de gaz d'origine biogénique, émis à la surface des mers et des océans par des organismes marins tels que des micro-algues et les phytoplanctons (**Brooks et Thornton, 2018**).

Tableau 1-2 : Sources annuelles globales d'aérosols atmosphériques en Tg an⁻¹.

Sources d'aérosols	Emissions globales en Tg an⁻¹
Sources naturelles	
<i>Aérosols d'origine marine</i>	1400-6800
<i>Aérosols secondaires d'origine biogénique</i>	23.9-39.6
<i>Aérosols primaires d'origine biogénique</i>	15-70
<i>Aérosols d'origine terrigène</i>	1000-2150
<i>Aérosols d'origine volcanique</i>	4-150
Sources anthropiques	
<i>Combustion de biomasse</i>	54
<i>Combustibles fossiles (organiques)</i>	28.4
<i>Suie</i>	8-14
<i>Poussières industrielles</i>	40-130
<i>Sulfates</i>	≈122
<i>Nitrates</i>	14-71
<i>Composés organiques volatils anthropiques</i>	≈24.6

Avec plus de 1000 Tg an⁻¹, les particules d'origine terrigène sont la seconde source naturelle d'aérosols dans l'atmosphère (**Andreae et al., 2008 ; Tomasi et Lupi, 2016**). Elles sont émises par l'érosion éolienne des sols et des roches et sont de composition principalement minérale (oxydes métalliques, silicates, aluminosilicates). Les émissions de particules d'origine terrigène sont spatialement et temporellement très hétérogènes. Leur mise en suspension dans l'atmosphère se produit lorsque la vitesse de vent de frottement est supérieure à une valeur seuil qui dépend des propriétés du sol telles que sa rugosité, son humidité ou encore la taille des grains considérés, etc. (**Tomasi et Lupi, 2016**). Une fois émises, les particules minérales peuvent être transportées par les vents sur de longues distances (**Tomasi et Lupi, 2016; Lamancusa et Wagstrom, 2019**). Selon le lieu où ces particules seront déposées, elles pourront également devenir une source importante d'éléments traces (phosphore, fer, aluminium...), alimentant les cycles biogéochimiques en lien avec les écosystèmes, tels que la forêt Amazonienne (**Middleton, 2017 ; Dam et al., 2021 ; Nogueira et al., 2021 ; Prospero et al., 2021**). Le Sahara est la principale source globale d'aérosols d'origine terrigène. On estime que la moitié des particules minérales naturelles provient de cette région et qu'environ 12 % d'entre elles atteignent l'Europe (**Engelstaedter et al., 2006**).

Le volcanisme est aussi une source naturelle importante, mais très définie spatialement et temporellement, d'aérosols primaires et secondaires. En moyenne, entre 4 et 150 Tg d'aérosols d'origine volcanique sont émis annuellement avec une moyenne de 30 Tg par an (**Tomasi et Lupi, 2016**). Lors d'une éruption volcanique, la majorité des composés émis sont, d'une part, sous forme gazeuse, tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le sulfure d'hydrogène (H₂S), le dioxyde de soufre (SO₂) etc., pouvant potentiellement participer, in fine, à la formation d'aérosols secondaires. D'autre part, les volcans émettent aussi en grande quantité des aérosols primaires tels que des silicates, etc. (**Tomasi et Lupi, 2016; Roberts et al., 2018; Sahyoun et al., 2019**). Enfin, les panaches de fumée contiennent, en plus faibles proportions, des espèces halogénées sous la forme d'hydracides tels que les chlorure et bromure d'hydrogène (HCl, HBr). Ces espèces, très solubles dans l'eau, pourront rapidement être lessivées vers les sols. Cependant, en présence de particules sulfatées, elles pourront aussi réagir avec des oxydants atmosphériques pour former des espèces chimiques moins solubles tels que le monoxyde de brome (BrO) et ainsi être transportées sur de plus longues distances et participer à la destruction de l'ozone (**Roberts et al., 2018**).

Les particules d'origine biogénique et biotique, émises directement par la biosphère (pollens, bactéries, virus, débris végétaux) ou formées *in situ* dans l'atmosphère par oxydation de composés organiques volatils biogéniques représentent aussi une source naturelle importante d'aérosols (**Tomasi et Lupi, 2016**). Avec 44 Tg émis annuellement (**Tanarhte et al., 2018**) et principalement au printemps (**Manninen et al., 2014**).

Les flux annuels d'aérosols organiques secondaires (AOS) formés par l'oxydation de composés organiques volatils (COV) émis par la végétation (dont les plus abondants sont l'isoprène puis les monoterpènes) sont estimés entre 23,9 et 39,6 Tg an⁻¹ (**Kelly et al., 2018**). La formation des aérosols secondaires biogéniques est donc fortement dépendante des émissions de COV par la végétation. Cependant, divers facteurs de stress abiotiques et biotiques en lien avec une augmentation des concentrations en ozone, le niveau de température ambiante, ainsi que des attaques induites par des insectes peuvent entraîner une modification importante des émissions de COV par les plantes. Par conséquent, cette augmentation du stress chez les végétaux, notamment dans le contexte du changement climatique, peut influencer la formation des AOS, en modifiant les taux d'émissions de différents COV biogéniques (**Faiola et al., 2019**).

Les sources d'aérosols anthropiques sont très diverses et plusieurs activités peuvent être impactantes telles que les trafics routier, aérien et maritime, le chauffage domestique, l'agriculture, l'incinération de déchets, les activités industrielles, etc. (**Mellouki et al., 2015 ; Gligorovski et Abbatt, 2018;**

McDonald et al., 2018). Selon leurs sources, les particules émises sont composées - dans des quantités variables - de sulfate, d'ammonium, de nitrate, d'éléments traces métalliques et de matériels carbonés, avec des tailles variables allant de quelques nanomètres à plusieurs microns (**Tomasi et Lupi, 2016**). Par exemple, en raison de l'urbanisation croissante, les émissions véhiculaires représentent d'importantes sources de polluants atmosphériques et notamment de suie, émise lors de la combustion incomplète de carburants fossiles. Parmi ces particules, le « Black Carbon » (BC) ou carbone suie, a fait l'objet de nombreuses études (**Kirrane et al., 2019 ; Modak et Bala, 2019 ; Rabito et al., 2020**) car il contribue de manière significative au réchauffement climatique en plus de ses effets nocifs sur la santé.

L'ensemble de ces sources sont spatialement et temporellement variables. Elles peuvent être homogènes (i.e. un seul type de source pour un site à un temps donné) ou hétérogènes (plusieurs sources sur le même site) ce qui explique les différences de concentrations en particules et la grande variabilité de taille et de composition chimique des particules, observée en fonction du site de prélèvement (**Bressi et al., 2014 ; Wonaschütz et al., 2015**), que nous allons détailler plus loin.

1.2.2. Composition chimique

De par les grandes variabilités spatiales et temporelles de ses sources, la composition chimique de l'aérosol atmosphérique est complexe. Les espèces chimiques qui composent l'aérosol sont soit inorganiques (fraction inorganique) soit organiques (fraction organique). La proportion de ces fractions varie en fonction de l'origine de l'aérosol, de son évolution (transformations (photo)-chimiques, etc.), de son lieu de prélèvement, de la saisonnalité, des conditions météorologiques, etc. (**Figure 1-2**).

La fraction organique de l'aérosol atmosphérique peut être composée de plusieurs milliers de molécules différentes (**Johnston et al., 2019**), ce qui lui confère des propriétés physico-chimiques très diverses et complexes. Sa composition chimique dépend de ses nombreuses sources d'émission mais aussi de son évolution lors de son transport dans l'atmosphère où elle peut subir différents processus réactifs (photochimie, etc.). En zone urbaine, la fraction organique est généralement majoritaire et représente jusqu'à 90% de la masse de particules fines. Elle peut être classée en deux composantes : le carbone-suie et le carbone organique.

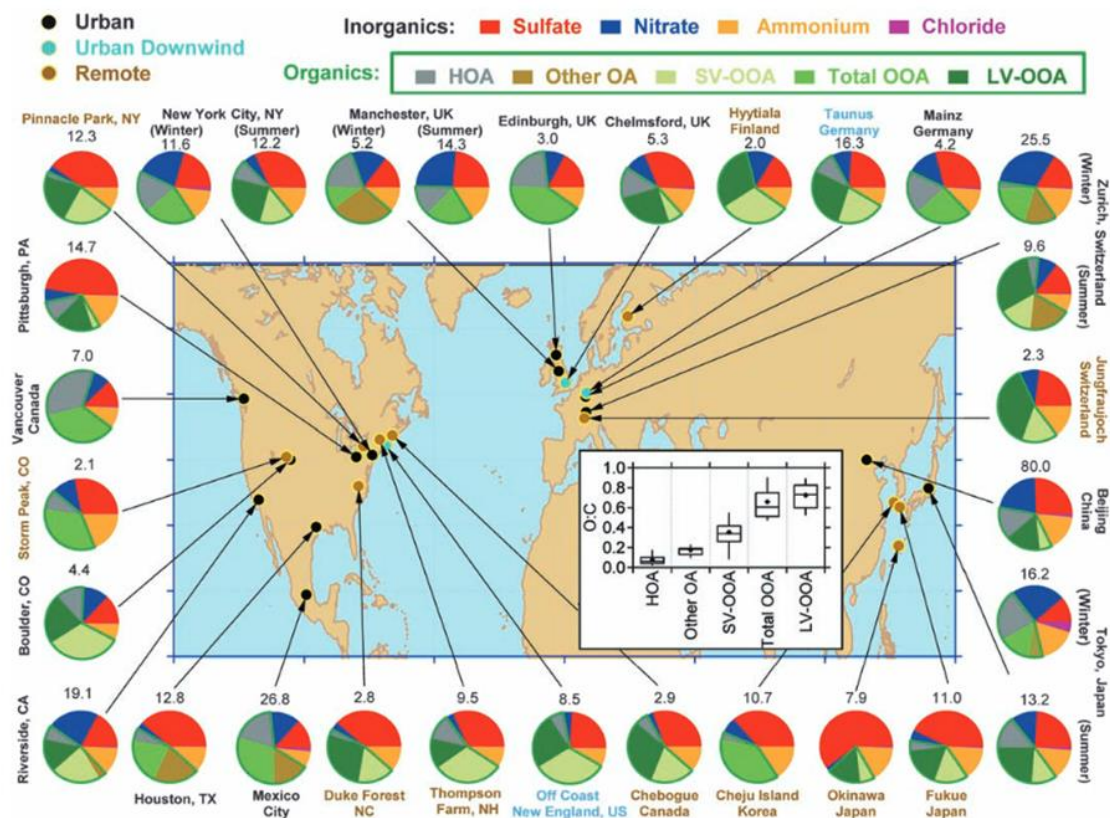


Figure 1-2: Concentration massique ($\mu\text{g m}^{-3}$) en aérosol ; composition chimique et proportion des différentes fractions de l'aérosol en fonction du lieu de prélèvement et de la saison. HOA : « Hydrocarbon-like organic aerosol » ; SV-OOA : « Semi-volatile oxygenated organic aerosol » ; LV-OOA : « Low volatile oxygenated organic aerosol » (Jimenez et al., 2009).

Carbone-suie

Le carbone-suie, souvent identifié comme noir de carbone (« Black Carbon » ou BC) représente une fraction des particules fines constituées d'atomes de carbone peu fonctionnalisés. Il est composé de molécules hautement polymérisées qui confèrent une couleur noire aux particules (Liu et al., 2020). Il est généralement de source anthropique et émis suite à la combustion incomplète de combustibles fossiles, des biocarburants ou de la biomasse. Ses émissions annuelles globales sont très variables temporellement et spatialement (Rana et al., 2019; Chen et al., 2020).

Le carbone-suie constitue la principale espèce particulaire absorbant le rayonnement lumineux et réfractaire dans l'atmosphère même à très haute température. Par conséquent, il est possible d'estimer sa concentration à l'aide de ses propriétés optiques et thermiques. Le carbone élémentaire (EC) représente la partie réfractaire du carbone-suie (jusqu'à 600-800°C selon le taux d'oxygène) en raison de sa résistance aux hautes températures tandis que le noir de carbone (BC) se réfère plutôt à la fraction la plus absorbante (Liu et al., 2020). Les suies sont généralement insolubles dans l'eau et sont très peu réactives. Par conséquent, leur temps de vie dans l'atmosphère est relativement élevé (quelques semaines).

Carbone organique

La fraction de carbone organique (Organic Carbon, OC) de l'aérosol se réfère à toutes les molécules carbonées fonctionnalisées (**European Environmental Agency : Technical Report, 2013**). Les aérosols organiques directement émis dans l'atmosphère à partir de sources primaires sont définis comme des Aérosols Organiques Primaires (AOP), et secondaires (AOS) lorsqu'ils sont formés par transfert de la phase gazeuse vers la phase condensée. La majorité des molécules composant l'aérosol organique contiennent des groupements polaires (fonctions carbonyle, hydroxyle ou carboxyle) influant sur les propriétés de l'aérosol (**Ditto et al., 2020**). Ainsi, l'identification de la composition de l'aérosol organique, en lien avec ses sources d'émission est d'une grande préoccupation, afin d'évaluer au mieux son impact potentiel sur la santé et le climat. Ceci est d'autant plus vrai qu'elle peut évoluer tout le long de son transport dans l'atmosphère par réaction avec les oxydants atmosphériques ou suite à des processus photochimiques. Par conséquent, il est nécessaire de disposer de relations structure-réactivité (ou « SAR ») permettant de prédire au mieux l'évolution des principales familles de molécules composant la particule, ainsi que ses propriétés.

Des études récentes ont montré qu'une fraction de l'aérosol organique, appelée « Brown Carbon » (BrC), possédait des propriétés d'absorption de la lumière et notamment du rayonnement UV proche (rayonnement solaire) non négligeables (**Laskin et al., 2015**). Cette fraction de l'aérosol, composée notamment d'énols, de composés carbonylés, d'organonitrates, etc. qui lui donnent sa couleur brunâtre, peut être d'origine multiple : combustion de biomasse ou de combustibles fossiles, vieillissement de l'AOS, etc. (**Laskin et al., 2015; Cappa et al., 2019; Jiang et al., 2019; Fleming et al., 2020**).

La fraction inorganique de l'aérosol représente entre 30% et 70% de la masse sèche de l'aérosol. Les particules inorganiques peuvent être formées à partir de processus primaires ou secondaires et peuvent être d'origine anthropique (transport, chauffage, agriculture, etc.) ou naturelle (volcanique, marine, biogénique et terrigène).

Les aérosols inorganiques primaires, i.e. directement émis dans l'atmosphère, peuvent être composés d'éléments traces métalliques (Cd, Zn, Pb ...) provenant d'émissions industrielles (**Zhi et al., 2021**), de minéraux (aluminosilicates, etc) issus de la remise en suspension de poussières diverses ou de sels de mer (chlorure de sodium par exemple).

Les particules inorganiques secondaires sont principalement composées de sulfates et de nitrates des sels formés par condensation de gaz contenant du soufre et de l'azote (**Tomasi et Lupi, 2016; Wang et al., 2019b**) ou de la réaction de composés inorganiques avec des gaz soufrés ou nitrés

(transformation de la calcite en nitrate de calcium, ou en sulfate de calcium, du sel de mer (NaCl) en NaNO_3 , etc.). La formation des aérosols inorganiques secondaires dépend de plusieurs facteurs, dont les concentrations en précurseurs gazeux et en oxydants atmosphériques, les caractéristiques physico-chimiques des aérosols préexistants (pH, concentrations...), la température, l'humidité relative ainsi que la saisonnalité (périodes de traitement des cultures etc. (Wang et al., 2019a)).

I.3. Propriétés des aérosols (optiques, radiatives, CCN)

Le rayonnement solaire est une onde électromagnétique. En interaction avec une particule atmosphérique, la lumière peut être : réfléchi, diffracté, réfracté, absorbé ou diffusé, en fonction de la taille et de la composition chimique de la particule (Figure 1-3).

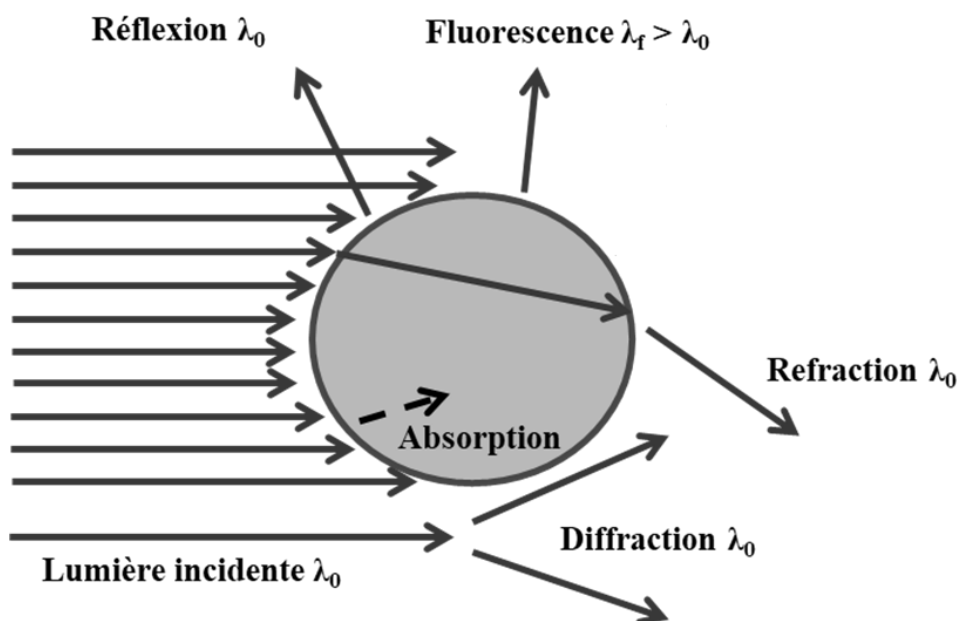


Figure 1-3 : Processus d'interaction entre le rayonnement lumineux incident et une particule (d'après Redmond et al., 2010).

Les propriétés optiques des aérosols définissent leurs propriétés radiatives : une variation de la concentration en aérosols et de leur composition entraîne une modification du bilan radiatif terrestre appelée forçage radiatif. Par définition, le forçage radiatif est le changement net du bilan énergétique du système terrestre en raison d'une perturbation imposée (Figure 1-4). Il est exprimé en watts m^{-2} et est calculé sur une période de temps donnée.

Le coefficient d'absorption massique (MAC ou « mass normalized cross sections ») permet d'établir un lien entre les concentrations atmosphériques de certaines espèces tel que le carbone suie et leur impact sur le bilan radiatif terrestre (Conrad et Johnson, 2019; Liu et al., 2020).

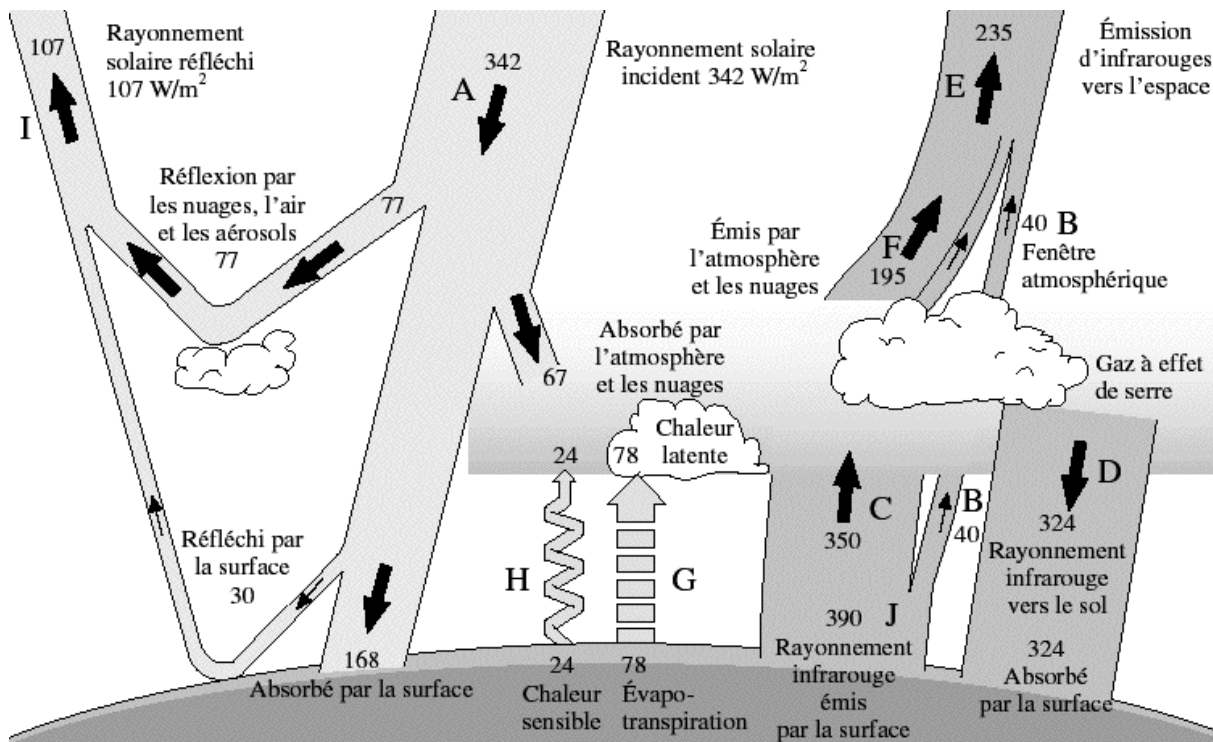


Figure 1-4: Diagramme du bilan énergétique de la Terre. Les chiffres représentant la valeur moyenne, temporelle (sur l'année) et géographique (sur la surface de la planète) en Watts m⁻², de chaque flux d'énergie représenté (d'après Jancovici, 2003).

Les particules atmosphériques peuvent jouer un rôle dans la formation des gouttelettes de nuages en servant de noyaux de condensation (ou « Cloud Condensation Nuclei », CCN) (Fanourgakis et al., 2019; Williamson et al., 2019). Ces derniers sont des particules solides ou liquides généralement de très petites tailles (de l'ordre de quelques dizaines à centaines de nm) et sur lesquelles peut condenser la vapeur d'eau pouvant amener à la formation de gouttelettes d'eau. La capacité d'une particule à former un noyau de condensation dépend de sa taille, de sa composition chimique, de ses propriétés d'hygroscopicité ainsi que du niveau de sursaturation en vapeur d'eau de l'air ambiant. (Pöhlker et al., 2016; Kim et al., 2018; Liu et al., 2019). Ces propriétés des aérosols sont d'une grande importance car elles vont régir principalement leurs impacts sur le changement climatique (IPCC, 2021).

I.4. Impacts environnementaux et sanitaires des aérosols

I.4.1. Impact sur le changement climatique

A ce jour, le réchauffement induit par les activités humaines a atteint 1°C depuis 1750 et augmente d'environ 0,2°C par décennie. A ce rythme, les modèles de projection climatique annoncent une augmentation des températures de 1,5°C à 2°C d'ici une cinquantaine d'années, ce qui impacterait non seulement la vie de l'Homme mais aussi l'ensemble des écosystèmes (**IPCC 2018, IPCC 2019**). Ces modifications du climat sont principalement induites par une augmentation des émissions de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone ou le méthane mais aussi dans une moindre mesure par une augmentation de la concentration en particules dans l'air ambiant.

Le forçage radiatif direct des aérosols est lié à leurs propriétés optiques. Globalement, le forçage radiatif des aérosols varie entre -0,45 et -0,05 W m⁻² (**Bellouin et al., 2019**) selon leur type et caractéristiques (**Figure 1-5**). Leur contribution globale affiche une valeur négative et ainsi conduit à un effet global de refroidissement de la Terre (**IPCC 2021**). Cependant, ce calcul de forçage est très dépendant de la taille, de la forme et de la composition chimique des particules. Par exemple, les particules composées de sulfates, de nitrates ou de composés organiques vont plutôt contribuer à un effet de refroidissement (-0,55 W m⁻²) tandis que les particules de carbone-suie induisent plutôt une hausse des températures avec un forçage de 0,23 W m⁻² (**Figure 1-5**) de par leurs propriétés d'absorption.

Les aérosols ont également un **effet indirect** sur les propriétés radiatives de l'atmosphère de par leur capacité à former des noyaux de condensation de nuage (CCN) (**Lohmann et Feichter, 2005; Pöschl, 2005; Lohmann, 2017; Liu et al., 2019; Fanourgakis et al., 2019**). En effet, une augmentation du nombre de CCN entraîne une hausse du nombre de gouttelettes et donc une diminution de leur diamètre global. On observe alors une modification des propriétés optiques des nuages qui sont principalement la réflexion, la diffusion et l'absorption du rayonnement solaire. De plus, l'augmentation du nombre de noyaux de condensation, et de leur diamètre augmente la durée de vie des nuages et donc la couverture nuageuse de la Terre. Enfin, en impactant le cycle de l'eau (par l'intermédiaire des nuages), la présence d'aérosols modifie potentiellement la durée et les zones de précipitations (**Rosenfeld et al., 2014; Rosenfeld, 2018; Liu et al., 2019, IPCC, 2021**).

Du fait de la grande variabilité spatiale et temporelle des aérosols (taille, composition chimique, concentration...), le forçage radiatif des aérosols est soumis à beaucoup plus d'incertitudes que celui des gaz à effet de serre et notamment sur la description des interactions aérosols-nuages-précipitations. (**IPCC, 2013; IPCC, 2021 ; Liu et al., 2019**).

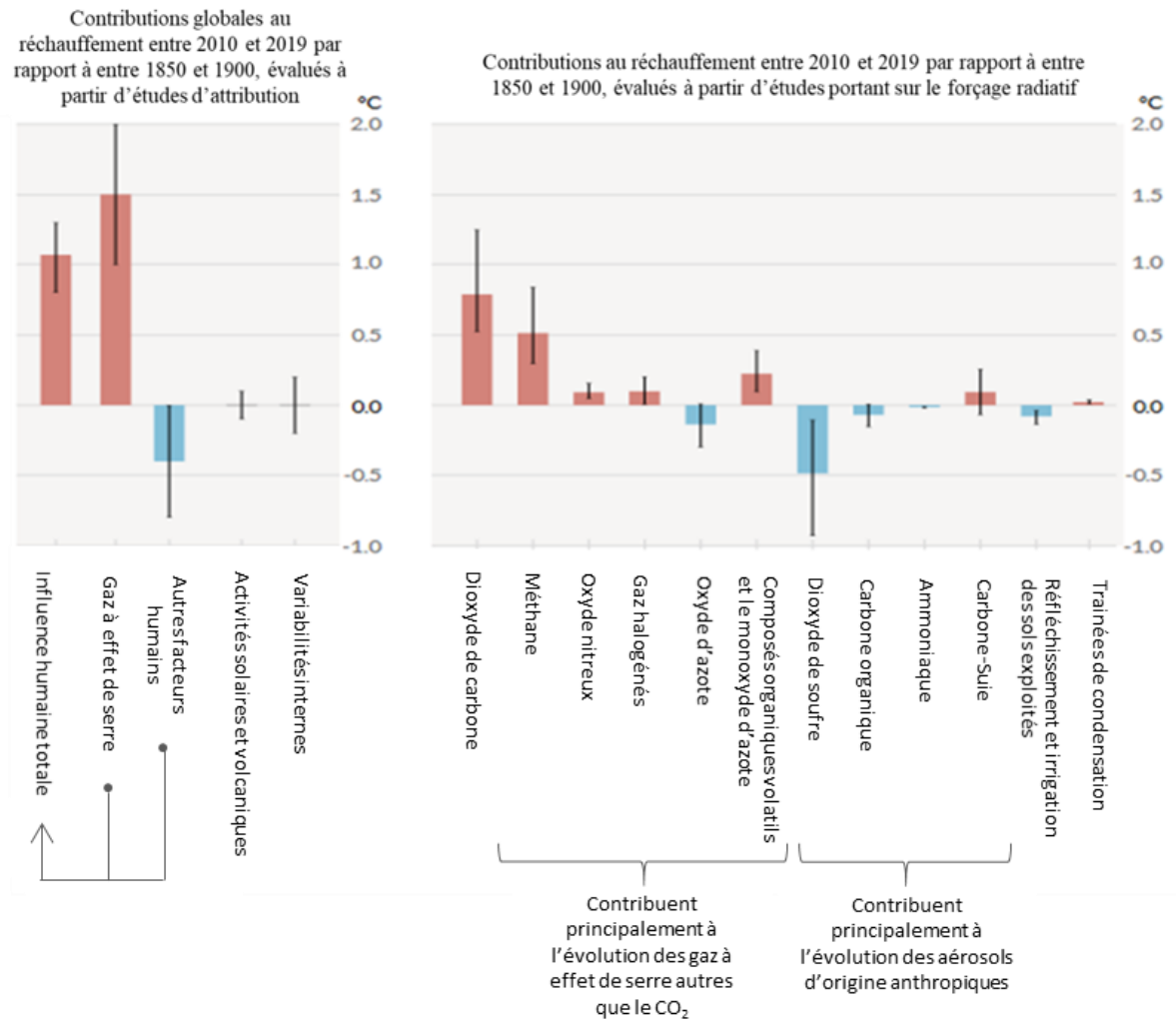


Figure 1-5: Contributions de différents paramètres et constituants (CH₄, CO₂, carbone suie ...) au réchauffement climatique entre 2010 et 2019 par rapport à entre 1850 et 1900 (IPCC, 2021).

1.4.2. Impact sur la santé

La mauvaise qualité de l'air a multiplié ces dernières années le nombre de maladies respiratoires ou cardio-vasculaires) associées directement aux fortes concentrations en aérosols, notamment en milieu urbain (IARC, 2013). La toxicité des particules inhalées dépend principalement de leur taille et de leur composition chimique. Selon une étude récente, les particules fines sont responsables annuellement d'environ 66 000 morts prématurés en France (Lelieveld et al., 2019), ce qui en fait une des toutes premières causes de mortalité.

La taille des particules va régir leur degré de pénétration dans l'organisme. En effet, plus la taille de la particule sera petite, plus elle va pénétrer profondément dans les voies respiratoires (Figure 1-6 ; Corsini et al., 2019 ; Seigneur, 2019).

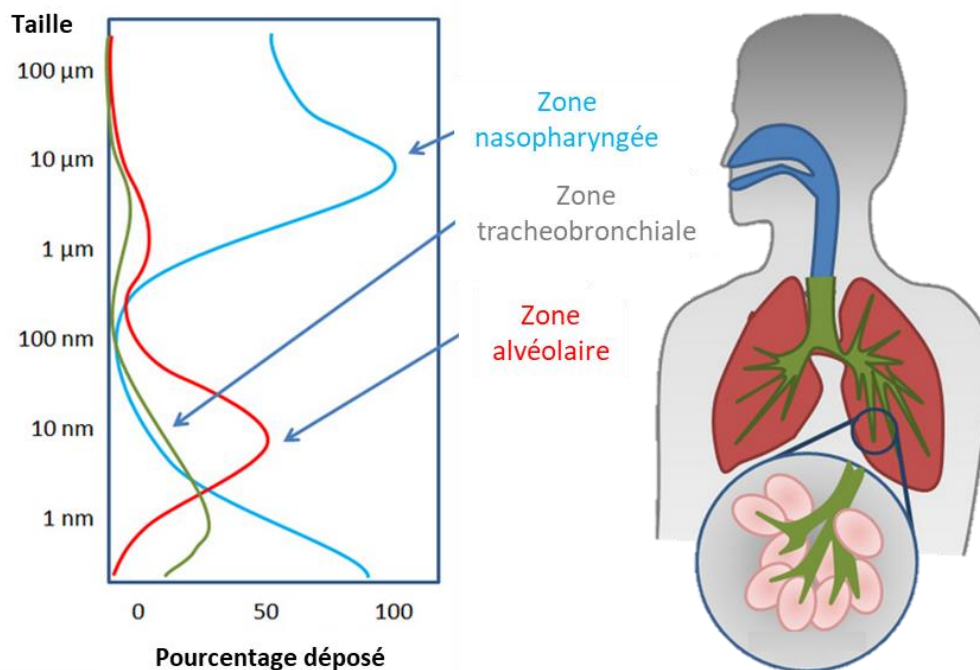


Figure 1-6: Pénétration des particules dans l'appareil respiratoire en fonction de leur taille (d'après Brostrøm et Mølhav, 2020).

Les particules les plus grossières (ou PM_{10}) seront généralement stoppées au niveau du nez et du larynx et éliminées par mouchage ou déglutition. Les particules intermédiaires, dont le diamètre est compris entre 3 et 10 μm (fraction inhalable), vont pouvoir pénétrer dans la zone trachéo-bronchiale puis être évacuées par la toux. Cependant, les particules de tailles inférieures à 3 μm (fraction alvéolaire) seront capables de franchir toutes les barrières respiratoires, d'atteindre les alvéoles pulmonaires et être redistribuées vers les autres organes par voie sanguine. Certaines espèces chimiques composant les particules inhalées alors transmises dans le sang vont être délétères pour l'organisme au-delà d'une certaine dose.

La toxicité des particules présentes dans les bronches est également liée à leur capacité à induire la production excessive d'espèces réactives oxygénées (« Reactive Oxygen Species », ROS). Les ROS sont des radicaux oxygénés ($O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet}) ou des molécules pouvant produire des radicaux libres oxygénés (H_2O_2). Ces espèces radicalaires sont naturellement présentes dans l'organisme, mais elles peuvent induire un stress oxydatif au-delà d'un certain seuil de concentration. En effet, les espèces radicalaires sont très réactives et vont réagir avec de nombreuses molécules biologiques telles que les protéines, l'ADN ou les lipides et entraîner des dommages cellulaires (Calas et al., 2019; Leni et al., 2020) pouvant conduire à des pathologies graves.

I.4.3. Autres impacts

Comme vu précédemment, les particules atmosphériques peuvent absorber et diffuser le rayonnement solaire. La combinaison de ces deux processus, nommée extinction particulaire ou épaisseur optique des aérosols (« Aerosol Optical Depth », AOD), permet d'expliquer le phénomène de diminution de la visibilité observé lors d'épisodes de forte pollution particulaire. (**Boers et al., 2015; Emetere Moses et al., 2017; Zhang et al., 2020**).

L'AOD dépend de la composition chimique des aérosols, de leurs concentrations, de l'humidité relative et des conditions météorologiques (**Bäumer et al., 2008; Emetere Moses et al., 2017**). Par exemple, la formation de particules de sulfates, de nitrates et de suie contribue fortement à une diminution de la visibilité tandis que les composés organiques en phase particulaire contribuent moins à l'extinction de la lumière (**Zhou et al., 2019**). Les épisodes de fortes concentrations en particules dans l'air ambiant peuvent aussi provoquer des impacts économiques en perturbant par exemple le trafic aérien ou l'activité touristique d'un pays.

Enfin, les aérosols ont aussi des impacts directs et indirects sur les écosystèmes et la santé humaine. En retombant sur le sol, les particules peuvent contaminer les plantes, les eaux, les sols et *in fine* les écosystèmes. Les plantes et animaux ayant été exposés aux polluants particuliers peuvent être consommés par l'Homme et avoir un impact sur sa santé. Ceci peut conduire à des implications fortes sur le développement socio-économique d'une région. C'est le cas, par exemple, dans les zones industrielles, où la présence de fonderies de métaux ferreux et non ferreux à proximité d'habitations induit une contamination de l'environnement et conduit les pouvoirs publics à limiter la consommation des plantes cultivées dans les zones de contamination.

Les bâtiments subissent également des dégradations liées aux aérosols atmosphériques. C'est par exemple le cas des bâtiments à proximité de la mer qui peuvent subir de nombreux types de réactions chimiques favorisées par la présence d'embruns marins, qui conduisent à la formation de cristallisations salines (**Morillas et al., 2016a ; Morillas et al., 2020**)

II. L'aérosol organique secondaire

Dans sa partie condensée, l'atmosphère terrestre est composée de particules d'origine primaire, telles que les suies ou les pollens par exemple et d'aérosols organiques secondaires (AOS), issus du transfert de composés émis en phase gazeuse vers la phase particulaire. Ces composés peuvent réagir avec les oxydants atmosphériques pour former des composés semi-volatils dont la pression de vapeur

saturante est plus faible que leurs précurseurs. Les AOS pourront, ensuite, lors de leur transport dans l'atmosphère, subir des processus de vieillissement amenant à l'évolution de leurs propriétés. De nombreuses questions subsistent encore sur les processus de formation et d'évolution des AOS dans l'atmosphère. Par conséquent, ils sont actuellement au centre de nombreux projets en chimie atmosphérique.

II.1. Précurseur d'AOS

La formation des aérosols organiques secondaires est initiée par l'oxydation de précurseurs organiques volatils d'origine biogénique et/ou anthropique que nous recensons ci-après :

II.1.1. Les précurseurs d'origine biogénique

Les composés organiques volatils biogéniques (COVB) sont émis par les organismes vivants tels que les plantes, les bactéries, les champignons et les animaux, souvent en réponse à un stress biotique ou abiotique. Chez les plantes, ils ont des fonctions multiples en lien avec la respiration, la photosynthèse, la régulation de la croissance et du développement de la plante.

Les plantes sont capables de synthétiser de nombreuses molécules mais seule une partie est émise dans l'atmosphère, en fonction de leur poids moléculaire. Les COVB se regroupent en plusieurs familles de composés dont les principales sont les terpénoïdes et les composés organiques volatils oxygénés (COVO). Les émissions globales de COVB sont estimées à environ 800 TgC/an (**Sindelarova et al., 2014**). Cependant, il existe de grandes incertitudes dues à la variabilité spatiale et à la saisonnalité de ces émissions.

Les terpénoïdes

Les terpénoïdes majoritaires mesurés dans l'atmosphère sont les hémiterpènes, les monoterpènes et les sesquiterpènes.

L'isoprène (C_5H_8 - **2-méthylbut-1,3-diène**) est un hémiterpène volatil émis en grande quantité (environ 500 TgC/an) par de nombreux arbres et plantes tels que les chênes, les pins, les peupliers, les légumineuses etc. (**Sindelarova et al., 2014; Messina et al., 2016**). Au niveau global, 70% des émissions totales de COVB sont attribuées à l'isoprène. Contrairement aux autres terpénoïdes, l'isoprène est directement libéré dans l'atmosphère après sa formation (**Copolovici et Niinemets, 2016**). Les taux d'émission de l'isoprène sont fortement dépendants de la luminosité (photosynthèse),

de la température et des concentrations en dioxyde de carbone (CO₂) (**Lantz et al., 2019**). Malgré les quantités importantes d'isoprène émises dans l'atmosphère, ce composé participe peu à la formation d'AOS, avec une production annuelle estimée à 19,6 Tg (**Kelly et al., 2018**).

Les monoterpènes (C₁₀H₁₆) correspondent à un groupe de terpénoïdes dont les principaux composés sont l'α-pinène, le β-pinène et le limonène (**Sindelarova et al., 2014**). Ce sont des hydrocarbures insaturés ou oxygénés (linalool, α-terpinéol, citral, etc.). Ils sont émis dans l'atmosphère en quantité importante (environ 100 Tg C an⁻¹ ; **Sindelarova et al., 2014**; **Messina et al., 2016**) et sont très réactifs vis-à-vis des oxydants atmosphériques de par leur insaturation. A la différence de l'isoprène, ils peuvent être stockés au sein de la plante dans des cavités dédiées. En fonction du composé considéré, ils ont des rendements de formation d'AOS importants. Par exemple, **Kelly et al., 2018** ont évalué que la production annuelle d'AOS à partir des monoterpènes était d'environ 19,9 Tg.

Enfin, les sesquiterpènes (C₁₅H₂₄) existent sous une grande variété de structures chimiques: linéaire, monocyclique, bicyclique, tricyclique. Ils forment le plus diversifié des trois groupes. Les émissions annuelles de sesquiterpènes dans l'atmosphère sont faibles (environ 25 TgC an⁻¹ ; **Sindelarova et al., 2014**; **Messina et al., 2016**). Même s'ils sont présents en faibles concentrations dans l'atmosphère, ils sont très réactifs vis-à-vis des oxydants atmosphériques, et participent donc à la formation des AOS (**Khan et al., 2017**). Le β-caryophyllène est l'un des plus abondants et réactifs. Les rendements de formation d'AOS à partir de l'oxydation du β-caryophyllène varient entre 5 et 70% et dépendent des conditions expérimentales (**Chen et al., 2012** ; **Tasoglou and Pandis, 2015** ; **Gao et al., 2022**).

Les COV oxygénés

Les composés organiques volatils oxygénés (COVBO) forment une deuxième classe importante de COVB. Celle-ci rassemble l'ensemble des composés qui possèdent au moins une fonction oxygénée tels les acides carboxyliques (- COOH), les carbonyles – CO – ou les alcools (- COH). Tout comme les terpénoïdes, les COVO biogéniques sont biosynthétisés majoritairement par les plantes en réponse à un stress biotique ou abiotique. Le méthanol (6% des émissions de COVB) et l'acétone (3% des émissions de COVB) sont les principaux COVO émis par les plantes (**Sindelarova et al., 2014**).

II.1.2. Les précurseurs d'origine anthropique

Les composés organiques précurseurs d'AOS peuvent également être d'origine anthropique. Ce sont principalement des alcanes à longues chaînes carbonées, des alcènes et des composés monoaromatiques tels que le benzène, le toluène (**Wu et al., 2017**), et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) les plus légers (naphtalène, méthylnaphtalène ; **Riva et al., 2015 ; Zhang et al., 2018 ; Lara et al., 2022**).

Globalement, ils sont moins abondants que les COVB et sont principalement des précurseurs d'AOS en milieu urbain et industriel (**Volkamer et al., 2006**). Annuellement, la production globale d'AOS à partir de composés volatils anthropiques est estimée à 24,6 Tg (**Kelly et al., 2018**).

II.2. Formation des aérosols organiques secondaires suite à des processus d'oxydation

Lors de leur transport dans l'atmosphère, les composés organiques volatils vont potentiellement subir de nombreux processus d'oxydation avec les principales espèces oxydantes telles que le radical hydroxyle (OH), l'ozone troposphérique (O₃), le radical nitrate (NO₃) et dans certaines conditions le chlore (Cl). Ces transformations vont entraîner une modification de la composition des phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère et amener notamment à la formation de nouvelles particules comme les aérosols secondaires (**Bianchi et al., 2019; Ramasamy et al., 2019 ; Garmash et al., 2020**). Outre l'implication de ces processus dans la formation et le vieillissement des aérosols, ceux-ci vont aussi modifier leurs propriétés. Il est donc primordial de mieux comprendre et décrire les mécanismes réactionnels de formation des AOS afin de mieux appréhender leurs impacts potentiels.

Certaines voies d'oxydation des COV vont être favorisées, en fonction de la structure de la molécule, mais aussi des conditions environnementales telles que la température, l'humidité relative, les concentrations des différentes espèces présentes (radicaux, COV, etc.) et la situation diurne ou nocturne. Ces processus vont mener à la formation de nouveaux composés plus oxydés, en général de plus faible volatilité, qui vont soit se condenser pour former des aérosols organiques secondaires (AOS), soit se fractionner et rester en phase gazeuse, et initier d'autres réactions.

Les mécanismes d'oxydation des COV sont très largement décrits dans la littérature (par exemple : **Atkinson et Arey, 2003; Winterhalter et al., 2003; Seinfeld et Pandis, 2006; Kroll et Seinfeld, 2008; Wang et al., 2017; Berndt et al., 2018; Bianchi et al., 2019; Ramasamy et al., 2019**) et se composent principalement de 3 étapes (**Figure 1-7**) :

La première étape d'initiation des processus d'oxydation d'un COV (RH) consiste en la formation d'un radical alkyl (R) - par exemple ici - suite à l'arrachement d'un atome d'hydrogène ou l'addition de différents oxydants (OH, O₃, NO₃, Cl, Br) sur une insaturation (**Figure 1-7**). Ces réactions d'initiation mènent à la formation de radicaux qui évoluent instantanément en présence de l'oxygène dans l'air en radicaux peroxy (RO₂). De façon similaire, les réactions par photolyse directe ($\lambda > 290$ nm) de composés photodégradables (comme les aldéhydes) peuvent potentiellement participer à la formation de radicaux analogues.

Dans le cas particulier de l'ozonolyse, la réaction d'addition de l'ozone sur une double liaison amène à la formation d'un ozonide instable puis d'un intermédiaire bi-radicalaire dit de Criegee. Ce dernier est ensuite soit stabilisé, soit se décompose pour former un radical alkyle qui évoluera en radical peroxy.

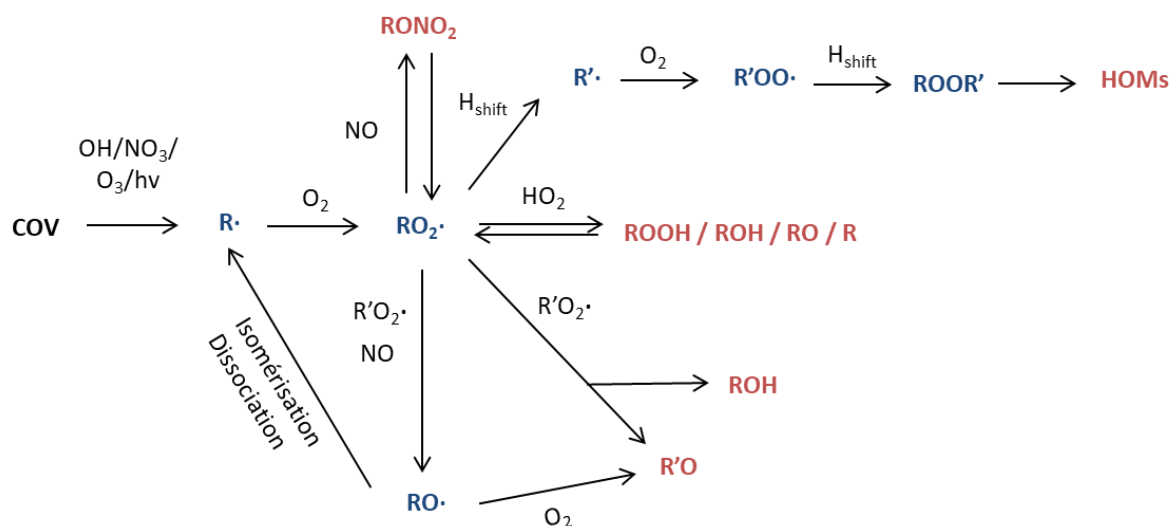


Figure 1-7: Schéma simplifié de l'oxydation des composés organiques volatils (d'après Ehn et al., 2017)

Pour les radicaux OH et NO₃, les deux voies d'initiation (arrachement/addition) sont en compétition, permettant la formation de radicaux alkyles, substitués ou non. Pour les composés insaturés, la réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical hydroxyle est souvent considérée comme une voie réactionnelle mineure par rapport à la réaction d'addition (Bloss et al., 2005; Wu et al., 2014; Molteni et al., 2018). Cependant, des études ont montré que pour certains composés terpéniques, comme le d-limonène ou le γ -terpinène, cette voie pouvait contribuer jusqu'à 30% de la réaction totale avec le radical OH (Rio et al., 2010).

Enfin, les radicaux Cl, très réactifs, vont majoritairement arracher un atome d'hydrogène aux COV pour former du chlorure d'hydrogène et des radicaux alkyles. Malgré le fait que ces réactions soient cinétiquement très favorables, elles sont souvent minoritaires dans l'atmosphère du fait que ces radicaux soient souvent en faible concentration dans l'air ambiant.

Une fois formés, les radicaux peroxydes (RO₂) pourront subir plusieurs voies de réactions en fonction de leur structure moléculaire, de la présence ou non de groupements substitués et de la concentration en oxydes d'azote (NO_x).

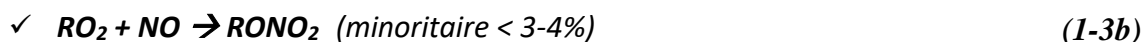
En présence de faibles concentrations en NO_x, il existe deux voies d'évolution principales des radicaux peroxydes (**Figure 1-7**) dans l'atmosphère. La réaction (1) avec le radical hydroperoxyde (HO₂) peut conduire à la formation d'hydroperoxydes (ROOH), d'alcools (ROH), de composés carbonylés (RO), etc. Selon leur volatilité, ses composés pourront contribuer directement ou indirectement à la formation d'AOS.



Les réactions (2a à 2c) de recombinaison entre radicaux peroxydes peuvent conduire à la formation d'alcools, de composés carbonylés qui vont se partager entre les phases gazeuse et condensées, de peroxydes (qui seront souvent photodissociés ou condenseront) mais aussi de radicaux alcoxydes (RO) dont les différentes voies d'évolution seront discutées par la suite.



En présence de fortes concentrations en oxydes d'azote (NO_x), les radicaux peroxydes vont majoritairement former des radicaux alcoxydes (RO) par réaction (3) avec NO ou former un peroxyde d'azote en réagissant avec le dioxyde d'azote (réaction (4), **Figure 1-7**).



Une autre voie de réaction possible des radicaux peroxydes (RO_2) est l'autooxydation (**équation 5a et 5b** ; Ehn et al., 2017 ; Rissanen, 2021) : le radical peroxyde subit une abstraction d'hydrogène intramoléculaire (déplacement d'un H), formant un radical alkyle (R) présentant un groupement fonctionnel hydroperoxyde (-OOH), qui réagit rapidement avec O_2 pour produire un nouveau radical peroxyde $\text{R}'\text{O}_2$. Ce processus peut se répéter plusieurs fois, conduisant à la formation de radicaux peroxydes fortement oxydés, qui peuvent se décomposer ou subir des réactions de propagation/terminaison avec des oxydes d'azote (NO_x), des radicaux hydroperoxydes (HO_2) ou d'autres radicaux peroxydes, pour former une large gamme de produits d'oxydation, comprenant des peroxydes ROOR' , à l'origine de la formation des molécules hautement oxydées (HOMs).



Dans l'atmosphère, les radicaux alcoxydes (RO) formés pourront évoluer selon trois voies principales (**Figure 1-7**):

- Une première voie est l'isomérisation, menant à la formation d'un nouveau radical alkyle fonctionnalisé, qui pourra à nouveau réagir avec O_2 pour former un radical peroxyde fonctionnalisé. À terme, les réactions d'isomérisation amènent à la formation de molécules polyfonctionnalisées à fort poids moléculaire et donc peu volatiles, qui pourront participer significativement à la formation d'AOS.

- La dissociation est une seconde voie de réaction des radicaux alcoxydes, menant à la rupture d'une liaison C-C et à la formation d'un radical alkyle souvent de plus faible poids moléculaire dont la réactivité se poursuit comme décrit précédemment. Ces réactions en chaîne conduisent in fine généralement à la formation de composés volatils et sont donc considérées comme négligeables dans la formation d'AOS.

- Enfin, la réaction des radicaux alcoyles avec O_2 conduit à l'arrachement d'un atome d'hydrogène pour former un radical hydroperoxy HO_2 et un composé carbonylé. Si cette réaction est souvent minoritaire dans le cas de grosses molécules à longues chaînes carbonées, elle est prédominante dans le cas de petites molécules, qui restent majoritaires dans l'atmosphère. Cette réaction mène à la formation de molécules polyfonctionnalisées qui pourront se partager entre les phases gazeuse et particulaire.

L'ensemble de ces voies de réaction dépend donc de la structure des radicaux formés et notamment de leur degré de substitution.

Pour illustrer ces différents mécanismes, l'oxydation de l'isoprène par différents oxydants atmosphériques est présentée **Figure 1-8**.

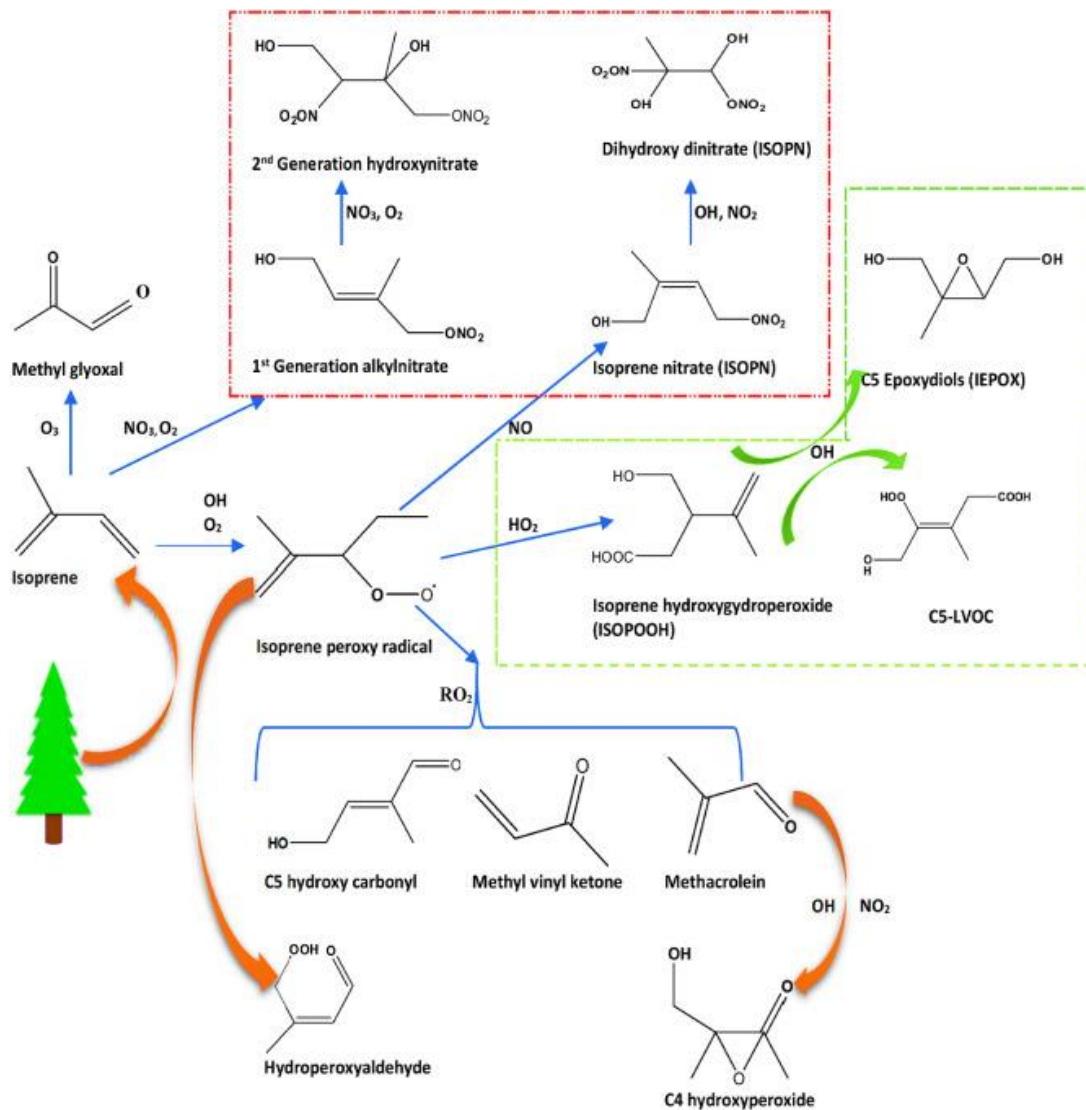


Figure 1-8: Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'isoprène par différents oxydants atmosphériques en phase gazeuse. (Mahilang et al., 2021)

Les réactions consécutives détaillées précédemment amènent à la formation de composés fonctionnalisés tels que le pinonaldéhyde, l'acide norpinique, l'acide pinonique, l'acide pinique (Winterhalter et al., 2003) ou encore le 3-méthyl-1,2,3-butenetricarboxylique (MBCTA) qui est largement utilisé comme traceur de l'oxydation de ce précurseur (Müller et al., 2012).

II.3. Transfert entre les phases gazeuse et particulaire

Un composé chimique présent dans l'atmosphère peut se présenter sous plusieurs phases : liquide, solide ou gazeuse, en fonction des conditions environnementales de température et de pression. La pression de vapeur saturante P_i^{vap} , décrite par la loi de Raoult (Equation 1-6), est la pression d'équilibre d'une substance entre sa phase gazeuse et sa phase condensée à une température donnée. Elle permet de décrire les transferts entre les phases notamment dans le cas de mélanges d'espèces non idéaux, où l'existence d'interactions intra- et intermoléculaires modifie le comportement des composés.

$$P_i = \gamma_i \times x_i \times P_i^{vap} \quad (1-6)$$

où P_i^{vap} est la pression partielle d'un composé i (en Pa) et x_i et γ_i représentent respectivement sa fraction molaire et son coefficient d'activité en phase condensée.

Dans l'atmosphère, le partage des composés dits semi-volatils entre les phases gazeuse et particulaire a notamment été décrit par Pankow (Pankow, 1994), qui a proposé une constante d'équilibre K_p adaptée des lois d'équilibre de la thermodynamique (Equation 1-7).

$$K_{p,i} = \frac{C_i^p}{C_i^g \times C_{AO}} \quad (1-7)$$

Où $K_{p,i}$ désigne la constante d'équilibre entre les phases gazeuse et particulaire ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$), C_i^p la concentration du composé en phase particulaire (ng m^{-3}), C_i^g la concentration du composé en phase gazeuse (ng m^{-3}), et C_{AO} la concentration en particules préexistantes ($\mu\text{g m}^{-3}$).

La répartition des composés entre les différentes phases peut être également décrite par la concentration de vapeur saturante C_i^* ($\mu\text{g m}^{-3}$) désignée comme l'inverse de la constante d'équilibre de Pankow K_p .

Cette répartition des espèces peu volatiles est régie par plusieurs paramètres physico-chimiques tels que la température, l'humidité relative, la pression, et les concentrations en phase gazeuse et condensées.

A partir de la constante d'équilibre de Pankow, il est possible de déterminer le coefficient de distribution ou de partage F_i (Equation 1-8) qui décrit la fraction des composés semi-volatils en phase condensée.

$$F_i = \frac{C_i^p}{C_i^p + C_i^g} = \frac{C_{AO} \times K_{p,i}}{1 + C_{AO} \times K_{p,i}} = \frac{1}{1 + \frac{C_i^*}{C_{AO}}} \quad (1-8)$$

Le coefficient de partage F_i est donc corrélé à la concentration totale en aérosols C_{AO} et inversement corrélé à la concentration de saturation C_i^* .

A proximité de concentrations importantes en particules, les composés majoritairement présents en phase gazeuse vont progressivement se condenser en phase particulaire. Quand les concentrations particulaires et de saturation du composé sont égales, la répartition de l'espèce entre les phases atteint alors 50 %.

La complexité de la composition chimique de l'aérosol et son vieillissement au cours de son transport atmosphérique ont nécessité la mise en place d'une approche basée sur la distribution de la volatilité des composés, ainsi que sur sa redistribution lors du vieillissement, à partir de plusieurs paramètres tels que la concentration de saturation C_i^* et le degré d'oxydation (rapport O:C ; Donahue et al., 2006; Jimenez et al., 2009; Donahue et al., 2011, Donahue et al., 2012). Cette méthodologie nommée « approche VBS » (Volatility Basis Set) permet de décrire les échanges entre les phases gazeuse et particulaire lors de la formation puis du vieillissement des aérosols (Chuang et Donahue, 2016; Krapf et al., 2016; Akherati et al., 2019; Schervish et Donahue, 2020). Elle a été successivement améliorée au fil de l'avancée des connaissances pour permettre une meilleure représentation des modèles vis-à-vis des conditions atmosphériques (Jimenez et al., 2009 ; Donahue et al., 2011, 2012; Koo et al., 2014; Krapf et al., 2016; Schervish et Donahue, 2020).

L'approche VBS se décline en 5 classes, selon la concentration de saturation des composés considérés (**Figure 1-9**) :

- ✓ Les composés non volatils, ou ELVOC « *Extremely Low Volatil Organic Compounds* » : Leur concentration de saturation C_i^* est inférieure à $3 \times 10^{-4} \mu\text{g m}^{-3}$.
- ✓ Les composés organiques peu volatils, ou LVOC « *Low Volatile Organic Compounds* » : La concentration de saturation C_i^* de ces composés est comprise entre 3×10^{-4} et $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$. Ils sont majoritairement en phase condensée.
- ✓ Les composés semi-volatils, ou SVOC « *Semi-Volatile Organic Compounds* » : C_i^* est comprise entre $0,3$ et $300 \mu\text{g m}^{-3}$. La majorité des espèces se trouve à l'interface entre les phases gazeuse et condensées.
- ✓ Les composés organiques de volatilité intermédiaire, ou IVOC « *Intermediate Volatility Organic Compounds* » : C_i^* est comprise entre 300 et $3 \times 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$. Ces composés sont majoritairement en phase gazeuse.
- ✓ Les composés volatils, ou VOC « *Volatile Organic Compounds* » : C_i^* est supérieure à $3 \times 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$.

Les composés peuvent aussi être classés en fonction de leur degré d'oxydation \overline{OS}_c en lien avec le rapport O:C (**Figure 1-9**). Le degré d'oxydation (\overline{OS}_c) du carbone est défini comme la charge que prendrait un atome de carbone s'il perdait tous les électrons dans ses liaisons avec des atomes plus électronégatifs, mais gagnait tous les électrons dans celles avec des atomes moins électronégatifs.

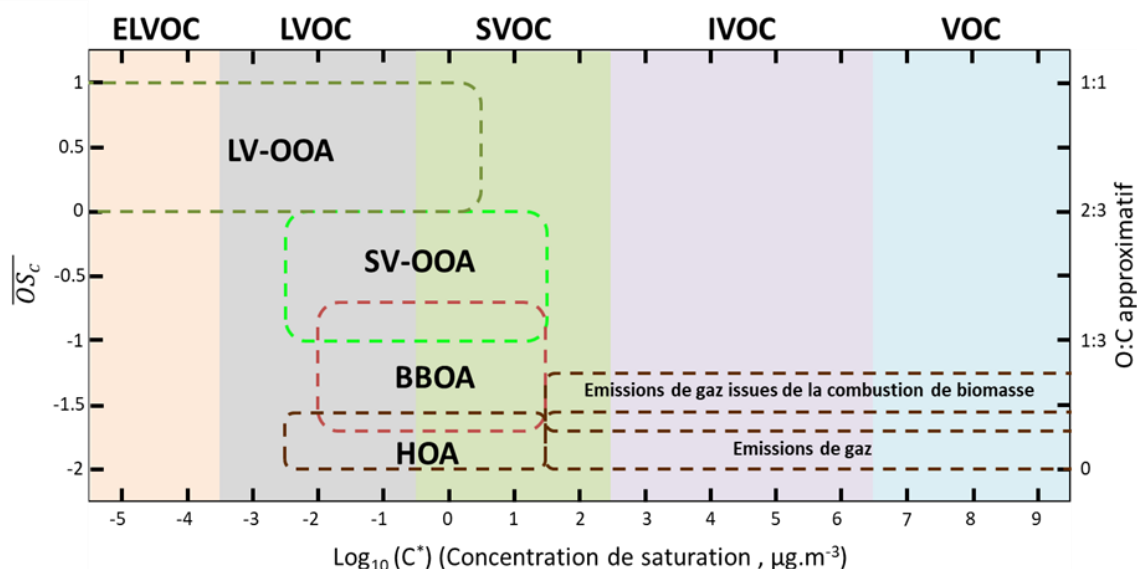


Figure 1-9: Schéma représentatif de la volatilité et de l'état d'oxydation d'espèces organiques d'intérêt atmosphérique, classées selon l'approche VBS (Volatility Basis Set). Les classes de volatilité sont indiquées par des bandes colorées : ELVOC (rose), LVOC (gris), SVOC (vert), IVOC (violet) et VOC (bleu). Les classes de composés oxydés sont représentées par des bandes pointillées en couleur : LV-OOA (vert foncé), SV-OOA (vert clair), BBOA (rouge), HOA (marron). Les plages pour les émissions primaires sont indiquées par des bandes longues en pointillé dans la région basse de l'espace (d'après *Donahue et al., 2012*).

Ce classement est notamment très utilisé par les utilisateurs de spectromètres de masse à aérosols (AMS « aerosol mass spectrometry », ACSM « Aerosol Chemical Speciation Monitor ») et se base essentiellement sur 5 catégories :

- ✓ Les aérosols organiques de type hydrocarbures, HOA « *Hydrocarbon-like Organic Aerosol* » dont le rapport O:C est compris entre 0 et 0,17.
- ✓ Les aérosols en lien avec les activités culinaires dont les concentrations de saturation sont compris entre 0,01 et 100 $\mu\text{g m}^{-3}$.
- ✓ Les aérosols organiques en lien avec la combustion de biomasse, BBOA « *Biomass-Burning Organics Aerosols* » dont le rapport O:C est compris entre 0,07 et 0,42. Le rapport O:C étant inversement proportionnel à la volatilité, ce groupe de composé est moins volatil que le précédent.
- ✓ Les aérosols organiques oxydés semi-volatils, SV-OOA « *Semi-Volatile Oxidized Organic Aerosol* » ont un rapport O:C compris entre 0,33 et 0,67 tandis que les aérosols organiques oxydés faiblement volatils, LV-OOA « *Low Volatile Oxidized Organic Aerosol* » ont un rapport compris entre 0,67 et 1.
- ✓ Les composés primaires issus de la combustion de biomasse ou non sont généralement très peu oxydés avec un rapport O:C inférieur à 0,3 et sont très volatils avec des concentrations de saturation supérieures à 30 $\mu\text{g m}^{-3}$.

En se basant, à la fois sur la volatilité des composés et leur oxygénation, les approches VBS en plusieurs dimensions (comme présentées sur la **Figure 1-9**) sont une première étape donnant lieu à une meilleure description des propriétés des particules et notamment des transferts entre les phases gazeuse et particulaire au cours de la formation puis du vieillissement des aérosols. Cependant, des composés de volatilité similaire peuvent avoir des propriétés et des réactivités très différentes.

II.4. Vieillissement de l'aérosol organique secondaire

Au cours de son transport dans l'atmosphère, l'aérosol organique secondaire va potentiellement évoluer selon plusieurs processus physico-chimiques appelés vieillissement. Les processus de vieillissement de l'AOS sont semblables à ceux décrits lors de sa formation et regroupent l'ensemble des processus photochimiques, oxydatifs ou non, participant à une modification des propriétés physico-chimiques de l'aérosol. Etudier le vieillissement des aérosols organiques secondaires est essentiel afin de mieux identifier leurs sources mais également de mieux évaluer leurs impacts tant sanitaires que climatiques.

II.4.1. Interaction gaz/surface

Comme vu plus haut, les réactions de fonctionnalisation des composés en phase gazeuse peuvent initier des transferts des composés de la phase gazeuse vers la phase particulaire par adsorption et absorption, participant ainsi au vieillissement des particules atmosphériques. Cependant, ces interactions entre les phases gazeuse et condensée impliquent d'autres processus tels que des réactions hétérogènes. Les composés en phase condensée peuvent être oxydés par l'absorption hétérogène d'oxydants atmosphériques (**Figure 1-10**) tels que l'ozone, les radicaux hydroxyles, les radicaux nitrates ou des halogènes (**Chen et al., 2020; King et al., 2020**).

Le coefficient d'accommodation (**Figure 1-10**) traduit l'efficacité de transfert d'un composé de la phase gazeuse vers la phase condensée par collision. Il dépend de la nature et de l'état de la surface de la particule, ainsi que de la composition et de la pression de vapeur du mélange de gaz dans l'environnement.

Dans une première approche, les réactions hétérogènes (de type gaz-surface de la particule) peuvent être décrites par les mécanismes de Langmir-Hinshelwood ou Eley-Rideal. Le mécanisme de Langmir-Hinshelwood a été décrit par Irving Langmuir en 1921. Il décrit la réaction entre deux

molécules adsorbées sur une surface (par exemple d'une particule) et dont le produit de réaction sera in fine transféré vers la phase gazeuse. Le mécanisme d'Eley-Rideal a été proposé par Dan Eley et Eric Rideal en 1938. Lors de ce mécanisme réactionnel, une molécule A est adsorbée sur une surface tandis qu'une molécule B se trouve en phase gazeuse. Cette dernière va réagir avec la molécule A sans s'adsorber sur la surface particulière ; les produits de réactions formés sont alors transférés vers la phase gazeuse.

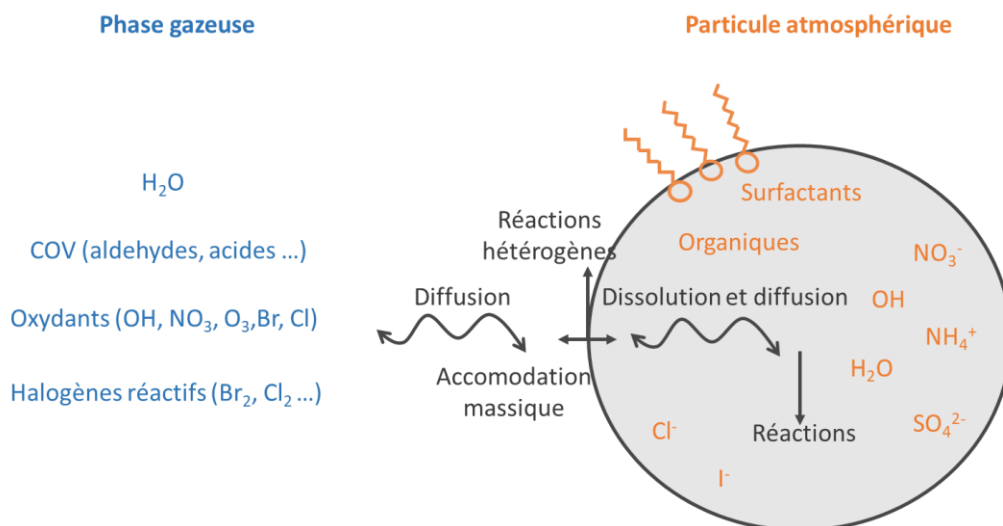


Figure 1-10: Processus de vieillissement de l'aérosol organique secondaire (d'après George et al., 2010).

Il a été montré dans la littérature (Arangio et al., 2015 ; Lai et al., 2015 ; Wang et al., 2020 ; Xu et al., 2020) que le type de mécanisme privilégié dépend des molécules/radicaux étudiés, des réactions considérées, de l'ensemble des paramètres environnementaux, ainsi que de la nature et des caractéristiques de la surface étudiée. Arangio et al., (2015) ont par exemple étudié les effets des paramètres environnementaux (humidité relative et température) sur la réactivité hétérogène de traceurs et marqueurs d'aérosol issus de la combustion de biomasse montrant que leur temps de vie pouvait varier entre 1 jour et 1 mois. Une étude réalisée par George et al., (2010) suggère que la présence d'une surface organique solide peut accélérer significativement les vitesses de réaction. Une meilleure compréhension des processus chimiques à l'interface entre les phases gazeuses et particulaire conduirait à une meilleure estimation de la contribution des COV à la formation d'AOS.

II.4.2. Réactivité en phase condensée et réactivité multiphasique

De nombreux gaz à l'état de traces dans l'atmosphère peuvent se dissoudre dans la phase aqueuse de l'aérosol en fonction des constantes de Henry. Beaucoup de ces composés inorganiques et organiques

se dissocient dans la solution aqueuse pour former des ions. Ces diverses espèces sont impliquées dans le vieillissement de l'aérosol organique secondaire telles que les composés halogénés d'origine marine (Cl^- , I^-) ou les radicaux issus de l'érosion des sols ou de l'agriculture (les nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-), l'ammonium (NH_4^+) etc.).

Yao et al., (2019) ont par exemple montré une réaction multiphasique entre des AOS issus de la photodégradation de l' α -pinène et du dioxyde de soufre (SO_2) absorbé dans la particule conduisant à une production efficace de sulfates inorganiques et d'organosulfates.

En phase liquide, les réactions les plus importantes sont souvent différentes de celles observées en phase gazeuse, du fait de la présence de solvant (très logiquement de l'eau majoritairement ici) pouvant influencer sur la vitesse de diffusion des molécules ou encore sur la formation de complexes pouvant influencer les cinétiques de réactions (**Akimoto et al., 2020**). Deux effets peuvent alors être décrits : l'effet de cage et l'effet solvant. L'effet cage du solvant suggère que des espèces réactives peuvent être isolées pendant une courte période de temps, empêchant ainsi leurs interactions avec les autres molécules. L'effet cage dépend de la taille du radical et de la viscosité du solvant et devient prépondérant lorsque la taille du radical et la viscosité du solvant augmente. En solution, les molécules de solvant et de soluté peuvent interagir entre elles par des liaisons inter moléculaires (liaisons hydrogènes, Van der Waals...) pour former une couche de solvant autour de la molécule appelée solvation. L'effet solvant peut provoquer in fine des modifications des voies et des vitesses de réactions des composés d'intérêts en phase liquide. La présence d'ions en phase aqueuse peut également affecter ces réactions multiphasiques des composés organiques. Certains ions favorisent l'absorption des gaz non électrolytes (« salting in ») et d'autres la diminue par rapport à l'eau pure (« salting out »). Aussi, la viscosité et le pH sont des paramètres pouvant influencer sur les cinétiques de réactions (**Reid et al., 2018 ; Akimoto et al., 2020**).

III. Les processus à l'échelle de la particule individuelle

Afin d'étudier la formation et le vieillissement des particules atmosphériques, trois méthodologies sont traditionnellement utilisées : les études déployées lors de campagnes de mesure sur le terrain, les chambres de simulation atmosphérique et les réacteurs à écoulement rapide ou quasi-statique.

La complexité des processus de vieillissement des aérosols à l'interface entre les phases gazeuse et condensée rend difficile une bonne compréhension de leurs mécanismes réactionnels à l'échelle moléculaire.

Des études réalisées sur des particules atmosphériques uniques, ont permis une nouvelle approche expérimentale permettant une meilleure compréhension de ces processus (Enami et al., 2007 ; Krieger et al., 2012 ; O'Brien et al., 2015 ; Combe et al., 2017 ; Krieger et al., 2018 ; Seng et al., 2018 ; Birdsall et al., 2019, Maruyama et al., 2020 ; Wu et al., 2020).

III.1. Intérêt de l'étude à l'échelle de la particule individuelle

Comme détaillé précédemment, l'aérosol atmosphérique est une entité complexe, composée d'espèces chimiques de natures variées (organiques et/ou inorganiques) solides et/ou liquides avec des morphologies et des tailles différentes (Figure 1-11). Ces caractéristiques propres à la particule individuelle sont décrites par l'état de mélange de la particule (Krieger et al., 2012 ; Riemer et al., 2013 ; Ault et al., 2016 ; Riemer et al., 2019 ; Stevens et al., 2019). Celui-ci représente la distribution des différentes espèces au sein d'un groupe d'aérosol et le degré de mélange entre les différents composés de la particule (Figure 1-12).

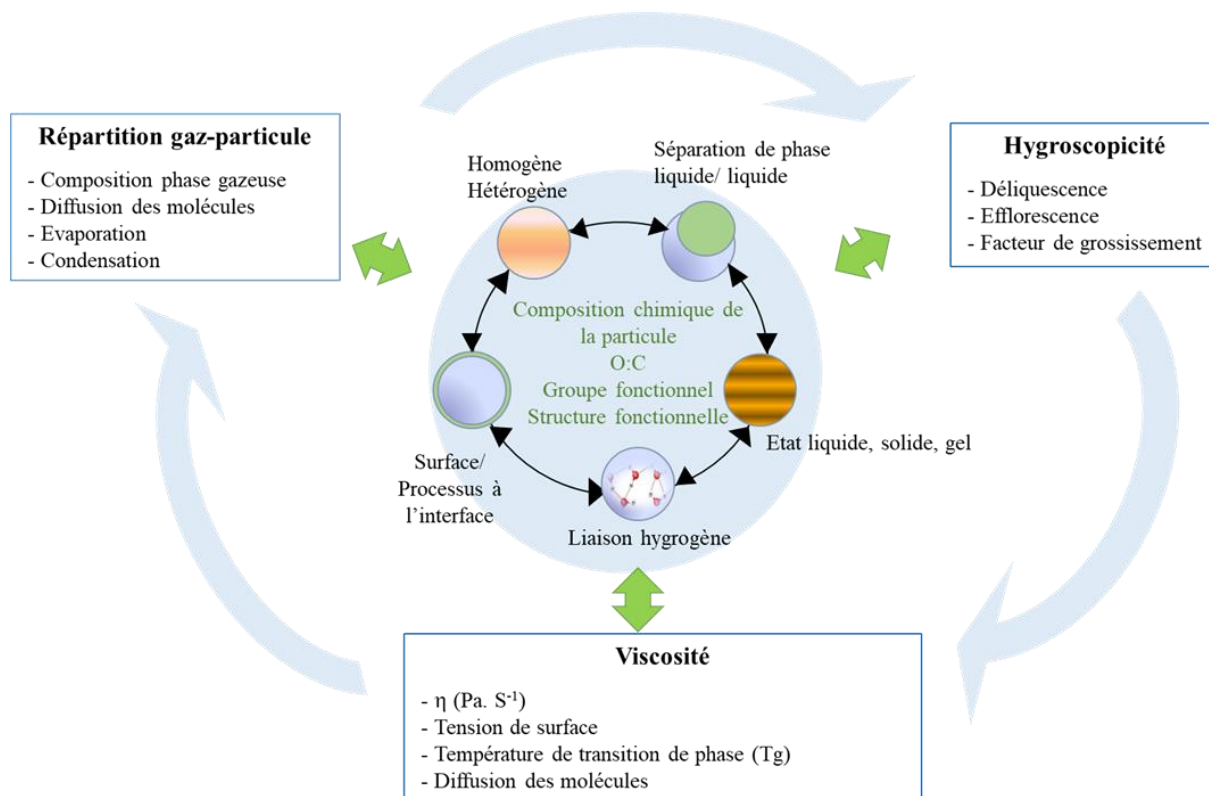


Figure 1-11: Schéma représentant la complexité de la particule individuelle (d'après Krieger et al., 2012)

Un mélange externe correspond à un groupe de particules de compositions différentes, ces particules étant surtout observées près des sources d'émissions. Un mélange interne est un groupe de particules où chacune contient des quantités similaires de chaque composé. Le vieillissement des particules lors de leur transport par interactions avec les différents composés présents en phases gazeuse et

condensée va modifier leur composition chimique, les particules perdant alors progressivement leur composition d'origine pour atteindre la même composition de fond. Théoriquement, ces types de particules sont plutôt observés loin des sources d'émission ou de formation.

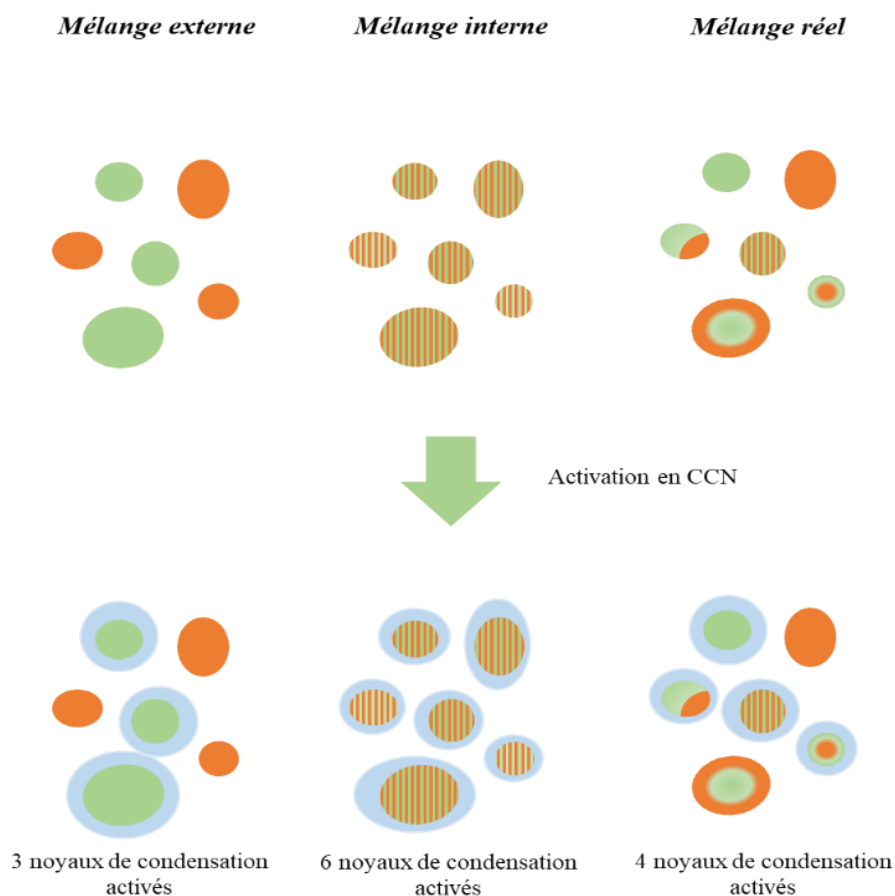


Figure 1-12: Etat de mélange des particules et impact sur l'activation des noyaux de condensation et donc la formation de gouttelettes de nuages. Pour chacun des trois exemples (mélange interne, mélange externe et mélange réel), les six particules se composent d'un sel hydrophile du type sulfate d'ammonium (vert) et/ou d'un composé organique hydrophobe (orange). Les particules avec des rayures vertes et oranges sont composées d'un mélange à 50 % / 50 % des deux composants uniformément répartis au sein de la particule. (d'après **Riemer et al., 2019**).

Généralement, les particules atmosphériques ne peuvent pas être catégorisées simplement en mélanges externes ou internes, mais présentent plutôt des états de mélange complexes, qui peuvent varier en fonction de la taille des particules et de leur vieillissement (**Krieger et al., 2012 ; Riemer et al., 2019 ; Stevens et al., 2019**). Il est de facto d'autant plus important d'étudier cet état de mélange des particules individuelles car la répartition des espèces chimiques présentes au sein de la particule va influencer son état microphysique et ses propriétés physico-chimiques (**Nahar Lata et al., 2021 ; Yao et al., 2022**). L'état de mélange des particules aura notamment un impact sur leur capacité à former des noyaux de condensation de nuage et par conséquent des gouttelettes associées (**Figure 1-12**).

Une particule peut exister à l'état liquide, solide cristallin et/ou amorphe monophasé ou se composer de phases séparées. On parle par exemple de séparation liquide/liquide (**Figure 1-11**) lorsque dans certaines conditions thermodynamiques et environnementales, les particules liquides subissent une séparation de phase liquide-liquide (**Freedman, 2019**). Cette séparation se produit lorsque les composés sont peu miscibles, selon la polarité des composés présents, leur coefficient d'activité ainsi que celui de l'eau.

Les particules biphasiques peuvent être soit (i) sous la forme d'un cœur-coquille et dans ce cas seule la partie extérieure de la particule est en contact direct avec la phase gazeuse, soit (ii) avoir une phase partiellement incorporée dans l'autre. Dans ce dernier cas, les deux phases sont en contact avec la phase gazeuse. Lors d'un mélange entre des composés organiques et inorganiques, la séparation de phase se produit à cause d'un effet dit de relargage ou « salting-out effect » qui entraîne une diminution de la solubilité des composés organiques. Le coefficient d'activité de l'eau variant en fonction de l'humidité relative, on peut dans certains cas observer une séparation de phase lors d'une diminution de l'humidité relative. **Ki Lam et al., 2021** ont par exemple montré une séparation de phase sur leurs particules composées de sulfate d'ammonium et d'acide méthylglutarique dès 75 % d'humidité relative.

Lors d'un mélange entre des composés organiques primaires pas ou peu oxygénés et des composés secondaires fortement oxygénés (comme les HOMs ou « Highly Oxygenated Organic Molecules »), on observe une séparation de phase sur toute la gamme de RH, due à leur forte différence de polarité.

La complexité de la composition chimique de l'aérosol et par conséquent de son état microphysique va impacter les propriétés de la particule et par conséquent les processus physico-chimiques de son vieillissement. Afin de mieux comprendre les propriétés des aérosols et les processus opérant à l'échelle de la particule individuelle, plusieurs techniques ont été développées ces dernières années : la spectrométrie de masse par électronébulisation, la lévitation optique, la balance électrodynamique, la lévitation acoustique et le dépôt de particules sur des surfaces (**Laskin et al., 2006 ; Enami et al., 2007 ; Liu et al., 2007 ; Liu et al., 2008 ; Davies et al., 2012 ; Krieger et al., 2012 ; Combe et al., 2017 ; Pfrang et al., 2017 ; Craig et al., 2018 ; Seng et al., 2018 ; Wu et al., 2020**).

Les mesures effectuées sur des particules uniques (par balance électrodynamique (EDB), lévitation optique, acoustique ou déposées sur une surface) permettent d'étudier, à l'échelle de la particule individuelle, les processus physico-chimiques opérant sur la particule dans des conditions contrôlées sur une large gamme d'échelle de temps (**Krieger et al., 2012**). Les techniques de lévitation ont l'avantage de permettre l'étude de particules individuelles sans aucun contact de la particule avec un support, qui pourrait modifier à la fois ses propriétés et sa réactivité. En effet, la lévitation permet d'obtenir un rapport surface/ volume relativement élevé permettant d'étudier les interactions

multiphasiques. De plus, ces techniques permettent de maintenir en lévitation des particules sur des échelles de temps compatibles avec leur durée de vie atmosphérique (jusqu'à plusieurs jours) et donc d'étudier des processus sur de longues durées.

Ces techniques donnent également la possibilité de simplifier le système (phase gazeuse inerte par exemple) et donc d'isoler ou réduire les processus étudiés.

Enfin, ces techniques de lévitation peuvent être couplées avec des techniques analytiques permettant d'apporter des informations sur la taille, la composition chimique de la particule, sa morphologie et son état microphysique. Par conséquent, l'utilisation de la lévitation est apparue essentielle dans ce travail pour étudier les propriétés de l'aérosol et les processus opérant à l'échelle moléculaire.

III.2. Réactivité à l'échelle de la particule unique

L'amélioration de nos connaissances sur les processus de vieillissement des aérosols est indispensable afin de mieux comprendre leurs sources et leurs impacts sanitaires et environnementaux. Les études du vieillissement des aérosols sont généralement réalisées en chambre atmosphérique. Même si ces études sont très pertinentes puisqu'elles proposent d'étudier le vieillissement des particules dans des conditions (concentrations en oxydants et en particules, distributions, etc.) cohérentes avec les valeurs atmosphériques, il est parfois complexe de déployer cette méthodologie pour étudier les processus élémentaires à l'échelle moléculaire. Les études de vieillissement de particules uniques permettent de travailler à des concentrations en oxydants pertinentes pour l'atmosphère. La formation de produits et les cinétiques de réaction associées peuvent être étudiées grâce à des techniques analytiques non intrusives telles que la microspectrométrie Raman ou les spectrométries UV-Visible et infra-rouge, etc. (**Krieger et al., 2012, Ault et al., 2017**). Les techniques d'étude à l'échelle de la particule unique permettent également de maintenir en suspension des particules pendant plusieurs jours, elles offrent la possibilité d'étudier des cinétiques réactionnelles pendant des temps longs telles que des réactions par ozonolyse ou certaines réactions photochimiques (**Laskin et al., 2006 ; Krieger et al., 2012 ; Pfrang et al., 2017 ; Seng et al., 2018 ; Parmentier et al., 2021**). **Laskin et al., 2006** ont par exemple étudié la réactivité hétérogène de particules de chlorure de sodium déposées sur un substrat avec le radical hydroxyle. **Seng et al., 2018** ont étudié l'influence de la photodégradation de particules de nitrate de sodium en lévitation sur leur comportement de déliquescence.

En parallèle, il est aussi possible de suivre l'évolution du diamètre de la particule observée, l'évolution de la composition chimique de l'aérosol, ainsi que sa morphologie par imagerie dans des conditions contrôlées de température, d'humidité relative et de concentration en oxydant. En effet, des études (**Zhao et al., 2017 ; Akimoto et al., 2020**) ont montré que la variation de la concentration

en eau dans un aérosol pouvait modifier le comportement cinétique des réactions étudiées (modification des constantes de diffusion, changement d'état, modification de la morphologie (séparation liquide-liquide), changement du rapport surface/volume, etc.).

III.3. Propriétés physico-chimiques à l'échelle de la particule unique

III.3.1. Tension de surface des particules atmosphérique à l'échelle individuelle

La tension de surface d'un matériau est une force par unité de longueur qui caractérise la cohésion de sa surface. Cette cohésion résulte des interactions moléculaires à sa surface.

L'activation des gouttelettes de nuage (CCN) est fortement influencée par la tension superficielle des gouttelettes. Elle dépend de la concentration des composés en solution et de la présence de mélanges aqueux complexes dans les aérosols (solutés organiques tensioactifs et des électrolytes inorganiques ; **Facchini et al., 2000 ; Nozière et al., 2014 ; Boyer et al., 2017 ; Lee et al., 2021**). Les sels inorganiques (tels que NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) vont par exemple conduire à une augmentation de la tension de surface des aérosols (**Ozdemir et al., 2009 ; Aumann et al., 2010**) ; tandis que certains composés organiques d'intérêt atmosphérique vont entraîner sa diminution. **Hyvärinen et al., (2006)** ont par exemple montré une diminution de la tension de surface de l'eau en présence d'acide oxalique, d'acide succinique ou encore d'acide maléique.

Les mesures de tension de surface des aérosols restent cependant délicates du fait de la faible taille des aérosols. Récemment, des techniques ont été développées afin de mesurer la tension de surface de particules individuelles à l'échelle microscopique dans des conditions contrôlées d'humidité relative et de température (**Morris et al., 2015 ; Bzdek et al., 2016 ; Bzdek et al., 2020**).

III.3.2. Potentiel hydrogène (pH) des aérosols à l'échelle de la particule unique

Le pH d'une particule est une deuxième propriété importante qui détermine notamment les réactions hétérogènes et condensées ainsi que leurs cinétiques (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Freedman, 2019 ; Ault, 2020 ; Pye et al., 2020**).

Les particules atmosphériques présentent une large gamme d'acidité (entre -1 et 5 ; **Pye et al., 2020**). Cependant, compte tenue de la complexité de l'aérosol atmosphérique (composition chimique, taille etc.) et malgré l'importance du pH sur la formation et le vieillissement des aérosols, sa mesure de manière traditionnelle est délicate. Récemment, des techniques d'étude à l'échelle de la particule unique ont été développées afin de sonder l'évolution du pH d'aérosols de taille micrométrique au cours de leur vieillissement (**Craig et al., 2018 ; Ault, 2020 ; Cohen et al., 2020**). **Ault, (2020)** propose par exemple d'utiliser la microspectrométrie Raman pour sonder un acide (HSO_4^-) et sa base

conjuguée (SO_4^{2-}) dans des particules individuelles de taille micrométrique. **Craig et al., (2018)** ont également développé une méthode facile pour mesurer directement l'acidité des aérosols en fonction de leur taille par dépôt sur du papier indicateur de pH. Enfin, **Cohen et al., (2020)** propose de mesurer directement le pH de particules en lévitation acoustique par spectroscopie d'absorption en dissolvant dans la goutte un indicateur de pH coloré.

III.3.3. Viscosité

La viscosité dynamique (η , Pa s) d'une particule est une autre propriété importante de l'aérosol, liée à son état physique. Elle peut varier en fonction de l'humidité relative, de la température, et de la composition chimique de la particule (**Song et al., 2021 ; Jeong et al., 2022, Tong et al., 2022**). Généralement, la viscosité d'une particule liquide est inférieure à 10^2 Pa s ; celle d'une particule semi-solide est comprise entre 10^2 et 10^{12} Pa s et celle d'une particule solide est supérieure à 10^{12} Pa s (**Reid et al., 2018**). Cette propriété joue un rôle important car elle peut déterminer la capacité des espèces chimiques à diffuser au sein de la particule. Ainsi, une particule faiblement visqueuse (par exemple liquide) permettra des temps de diffusion relativement faibles et donc de plus fortes interactions avec les composés en phase gazeuse (processus d'absorption/de revolatilisation), perte ou absorption d'eau en réponse aux variations d'humidité relative et de température. A contrario, une particule visqueuse (semi-solide ou solide) va favoriser des interactions plus lentes entre les deux phases, surtout à faible humidité relative, du fait notamment de l'effet plastifiant de l'eau. En raison de la faible diffusion des molécules, on observe alors des gradients de concentrations à l'intérieur des particules visqueuses, amenant à des structures de type « core-shell » (**Bastelberger et al., 2017, Bastleberger et al., 2018**). Une forte viscosité des particules peut ainsi inhiber le taux de réactions multiphasiques, comme l'ont par exemple montré **Liu et al., (2018)** sur le brunissement des aérosols ou encore **Li et al., (2021)** sur les processus d'oxydation du radical hydroxyle.

III.3.4. Hygroscopicité des particules

L'hygroscopicité peut être définie comme la capacité des particules à capturer des molécules d'eau et à induire des transitions solides-liquides réversibles. Elle varie en fonction de l'humidité relative, de la taille initiale et de la composition de la particule (**Fitzgerald, 1973 ; Seinfeld et Pandis, 1997 ; Berg et al., 1998 ; Finlayson-Pitts et Pitts., 2000 ; Seinfeld and Pandis, 2016 ; Tang et al., 2019**). L'hygroscopicité joue un rôle majeur dans la capacité des particules à former des noyaux de condensation, à diffuser la lumière et a aussi un impact sur leur taille, leur temps de vie et leur réactivité (**IPCC, 2021**).

Cette propriété est d'autant plus importante pour les aérosols marins qui sont essentiellement composés de sels inorganiques solubles qui ont une grande affinité avec l'eau (Zieger et al., 2017). Les aérosols composés d'espèces organiques peuvent avoir des propriétés d'hygroscopicité contrastées et présenter un comportement hydrophile ou hydrophobe. Les particules étant souvent composées d'un mélange de sels inorganiques et de molécules organiques, ces dernières peuvent modifier les propriétés d'hygroscopicité de la particule selon leur caractère hydrophile (Asadzadeh et al., 2021 ; Li et al., 2021). La composition ainsi que la répartition des composés au sein de la particule jouent donc un rôle important dans les propriétés d'hygroscopicité des aérosols (Koop et al., 2011 ; Freedman, 2017). La combustion de biomasse ou d'énergies fossiles conduit majoritairement à la formation de particules carbonées à caractère hydrophobe, qui tend à diminuer avec le vieillissement des masses d'air (Zhang et al., 2022), augmentant ainsi l'hygroscopicité des particules. L'étude à l'échelle de la particule unique de ces évolutions est donc utile pour mieux comprendre les processus microphysiques et notamment la variation des propriétés d'hygroscopicité de l'aérosol, qui reste encore mal documentée dans le cas de mélanges complexes (Parsons et al., 2004; Butler et al., 2008 ; Pope et al., 2010 ; Ghorai et al., 2014 ; Tang et al., 2019). Parsons et al., (2004) ont par exemple utilisé un réacteur à écoulement couplé à un microscope optique pour étudier les transitions de phase de particules individuelles (mélanges entre du sulfate d'ammonium et des composés organiques) déposées sur un support. Pope et al., (2010) ont étudié les propriétés d'hygroscopicité de particule individuelle en lévitation (par EDB) contenant du chlorure de sodium en mélange avec différents composés organiques.

III.3.5. Partage gaz-particule à l'échelle de la particule unique

L'étude des échanges entre les phases condensée et gazeuse d'un aérosol est essentielle pour notamment mieux comprendre la formation des noyaux de condensation de nuage ou le vieillissement des aérosols. Par exemple, l'adsorption d'espèces chimiques oxydantes par les particules contribue aux réactions hétérogènes de l'aérosol lors de son transport dans l'atmosphère ; l'adsorption de l'eau par les noyaux de condensation de nuage permet la formation de gouttelettes de nuages et les taux et cinétiques d'évaporation influencent la structure et la morphologie des particules. Par conséquent, les incertitudes sur les cinétiques d'évaporation et de condensation de l'eau par les aérosols atmosphériques contribuent fortement aux incertitudes sur les effets indirects des aérosols sur le changement climatique.

Les processus d'évaporation et de condensation peuvent se décliner en 3 étapes : la diffusion des composés en phase condensée, le transfert interfaciale et la diffusion en phase gazeuse. On peut identifier plusieurs régimes d'écoulement dans lesquels ces processus d'évaporation et de

condensation sont limités par l'une de ces étapes (**Krieger et al., 2012**). Le nombre de Knudsen représente le rapport entre le libre parcours moyen des molécules et le rayon de la particule et permet de déterminer ces régimes d'écoulement. Le régime est considéré comme continu lorsque le rayon de la particule est grand par rapport au libre parcours moyen des molécules qui s'évaporent. Dans ce cas, le taux d'évaporation est régi par la diffusion des molécules en phase gazeuse, en supposant que les concentrations en phase gazeuse à proximité de la particule soient en équilibre avec la phase particulaire. Si le nombre de Knudsen est supérieur à 1 et donc que le libre parcours moyen des molécules en phase gazeuse est largement supérieur au rayon de la particule, on se retrouve dans un régime de molécules libres où la théorie cinétique des gaz peut être appliquée avec une dépendance linéaire du rayon en fonction du temps. Les processus d'évaporation et de condensation sont dépendants à la fois des concentrations en phase particulaire mais aussi de la nature et concentration des composés présents en phase gazeuse (**Figure 1-11**).

L'impact de la présence de composés très hydrophiles - tels que des sels inorganiques - sur les processus d'évaporation de l'eau a été étudié à de nombreuses reprises (**Davies et al., 2012 ; Combe et al., 2017 ; Maruyama et al., 2020**) et permet globalement une meilleure rétention de l'eau au sein de la particule et une diminution des cinétiques d'évaporation. L'effet de la présence de composés organiques peu ou non volatils sur les cinétiques d'évaporation et sur la stabilité de la particule dans le temps reste encore sujet à de nombreuses incertitudes et dépend fortement des composés considérés (**Shulman et al., 1997 ; Davies et al., 2012 ; Hasegawa et al., 2016**).

IV. Motivation de l'étude

L'étude de la formation et du vieillissement des aérosols secondaires est un enjeu majeur de la recherche actuelle en chimie atmosphérique. Afin de mieux évaluer leurs impacts sur le changement climatique et la santé publique il est nécessaire de mieux comprendre leurs processus de formations et de transformations dans l'atmosphère, leur composition chimique et leur état microphysique. Ces dernières années, nos connaissances dans la description macroscopique de la formation et du vieillissement des aérosols organiques secondaires ont grandement évoluées. Cependant, des questions subsistent due à la complexité de leur composition chimique et de leurs états microphysiques qui impactent directement leurs propriétés physico-chimiques. Il y a donc une nécessité de documenter ces processus à l'échelle moléculaire.

Face à ces problématiques, l'objectif de ce travail de thèse est de développer et optimiser de nouvelles méthodologies afin d'étudier la formation et le vieillissement de l'aérosol secondaire à l'échelle de la particule unique. L'étude de ses processus nécessite la conjonction de 3 compétences :

l'immobilisation d'une particule unique à l'aide d'un système de lévitation acoustique, la spectroscopie vibrationnelle et la spectrométrie de masse.

De ce fait, ce travail de thèse s'est articulé en 3 objectifs :

- Une première partie de ce travail concerne le développement et l'optimisation de couplages inédits permettant d'étudier de manière non destructive les processus physico-chimiques à l'échelle d'une particule unique d'intérêt atmosphérique. Un premier couplage entre un lévificateur acoustique et un spectromètre de masse à temps de vol par transfert protonique a été développé afin de caractériser la phase gazeuse de l'aérosol. Un deuxième couplage entre un lévificateur acoustique et un spectromètre Raman a été optimisé afin de caractériser la phase particulaire d'une particule unique en temps réel.
- Une deuxième partie de ce travail a consisté en l'étude des processus d'évaporation de traceurs de la formation de l'aérosol secondaire en mélange avec des sels inorganiques avec comme objectif de mieux comprendre les interactions de ses composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire.
- Une troisième partie de ce travail concerne l'étude des propriétés d'hygroscopicité de ces traceurs de la formation des AOS afin de mieux comprendre l'influence des composés organiques en phase particulaire sur la formation des noyaux de condensation et des nuages.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Ce 2^{ème} chapitre, divisé en 6 parties, décrit les différentes techniques expérimentales et outils employés lors de ces travaux de thèse. En particulier, nous avons utilisé deux montages expérimentaux consistant en (i) le couplage entre un lévitateur acoustique et un microspectromètre Raman et (ii) le couplage entre un lévitateur acoustique et un spectromètre de masse à transfert protonique. Outre la description des principes de la lévitation acoustique, de la spectrométrie Raman et de la spectrométrie de masse, la technique de génération d'une goutte unique et la génération d'une atmosphère contrôlée, points clés de nos expériences, sont décrits en détail dans ce chapitre.

I. Principe de fonctionnement de la lévitation

I.1. Balance électrodynamique

La balance électrodynamique (EDB) est constituée d'électrodes permettant la génération de champs électriques alternatif (AC) et continu (DC), qui conduisent à la mise en suspension de particules chargées (**James Davies et al., 1990 ; James Davies, 2011**). Il existe de nombreuses configurations d'électrodes selon le type d'études effectuées. Dans toutes les configurations, le champ alternatif exerce des forces radiales et verticales périodiques, proportionnelles à la distance du point nul (centre de la balance) et qui disparaissent au point nul. Ce courant permet le piégeage de la particule chargée au point nul de la balance. Lorsque le champ continu équilibre la résultante de la force gravitationnelle et de toute autre force verticale sur la particule, un état stable est alors atteint, selon l'équation suivante :

$$-mg = q \times C_0 \times \frac{V_{dc}^*}{z_0} \quad (2-1)$$

Où m est la masse de la particule (en kg), g accélération de la pesanteur (en N kg^{-1}), q la charge coulombienne (en C), V_{dc}^* le potentiel du courant continu (DC, en V), C_0 est la constante d'équilibre du courant continu qui dépend de la configuration des électrodes pour l'EDB (généralement $C_0 < 1$) et z_0 qui correspond à la distance entre l'électrode du champ continu et celle du champ alternatif (en m).

La balance électrodynamique permet de maintenir en lévitation des particules ayant une taille comprise entre 1 et 150 μm avec une bonne stabilité temporelle et spatiale. Les principaux inconvénients de cette technique sont que (1) les particules doivent être obligatoirement chargées, ce qui peut éventuellement modifier les processus de vieillissement de la particule, (2) les forces électriques peuvent déformer la particule.

I.2. Lévitiation optique

La lévitation optique a été développée par Arthur Ashkin dans les années 70 (**Ashkin et al., 1975**). Le principe de cette technique repose sur la mise en suspension de particules dans l'eau ou l'air à l'aide de faisceau laser.

Un piège optique est formé en focalisant un faisceau laser avec une lentille ou un objectif à grande ouverture numérique sur l'objet. L'utilisation de ses lentilles convergentes à grande ouverture numérique permet de maintenir la particule dans un état d'équilibre stable par des forces de diffusion des photons par la particule (dF_z). Des objets de petites tailles ($< 60 \mu\text{m}$) peuvent ensuite être manipuler par compensation de leur gravité par la force de diffusion (dF_z) selon l'équation suivante (**Benabid et al., 2002**) :

$$dF_z = n \frac{P_0}{c} I(r, z) dA \quad (2-2)$$

Avec dF_z , la force de diffusion par unité de surface, n , l'indice de réfraction de la particule, P_0 , la puissance incidente totale, c , la vitesse de la lumière, dA , la surface des particules et $I(r, z)$ le profil transversal normalisé du faisceau laser (faisceau gaussien)

$$I(r, z) = \left(\frac{2}{\pi \omega_0^2} \right) \times \exp[-2(r/\omega_0)^2] \quad (2-3)$$

La lévitation optique présente comme avantage de permettre le maintien en lévitation de particules ayant des diamètres, compris entre 1 et $60 \mu\text{m}$. Les principaux inconvénients de cette technique sont liés aux propriétés optiques de la particule qui doit être transparente et non absorbante. De plus, le piégeage optique des particules peut entraîner une photodégradation des composés présents ainsi qu'un échauffement local de la particule.

I.3. Lévitiation acoustique

La lévitation acoustique tire parti des forces de radiation acoustique pour faire léviter des petits objets. Une onde sonore est une vibration qui se propage grâce aux particules de matière du milieu en créant des zones de compression et de raréfaction. Elle est caractérisée par sa fréquence (Hz). Les fréquences des ondes sonores perceptibles par l'oreille humaine se situent approximativement entre 20 Hz et 20 kHz. Au-dessus de ses valeurs se situent le domaine des ultrasons. Ce sont ces fréquences qui sont utilisées pour faire léviter des objets.

Le dispositif de lévitation acoustique (APOS BA 10, Tec5, Germany – 100 kHz) (**Figure 2-1**) est constitué :

- > d'un transducteur permettant, par vibration, la génération d'une onde sonore longitudinale dans le domaine des ultrasons, qui déforme le milieu dans lequel elle se propage dans la même direction que sa propagation.
- > d'un réflecteur où l'onde sonore est réfléchiée à un angle égal à son angle incident.
- > d'une vis micrométrique permettant de modifier la distance entre le transducteur et le réflecteur.

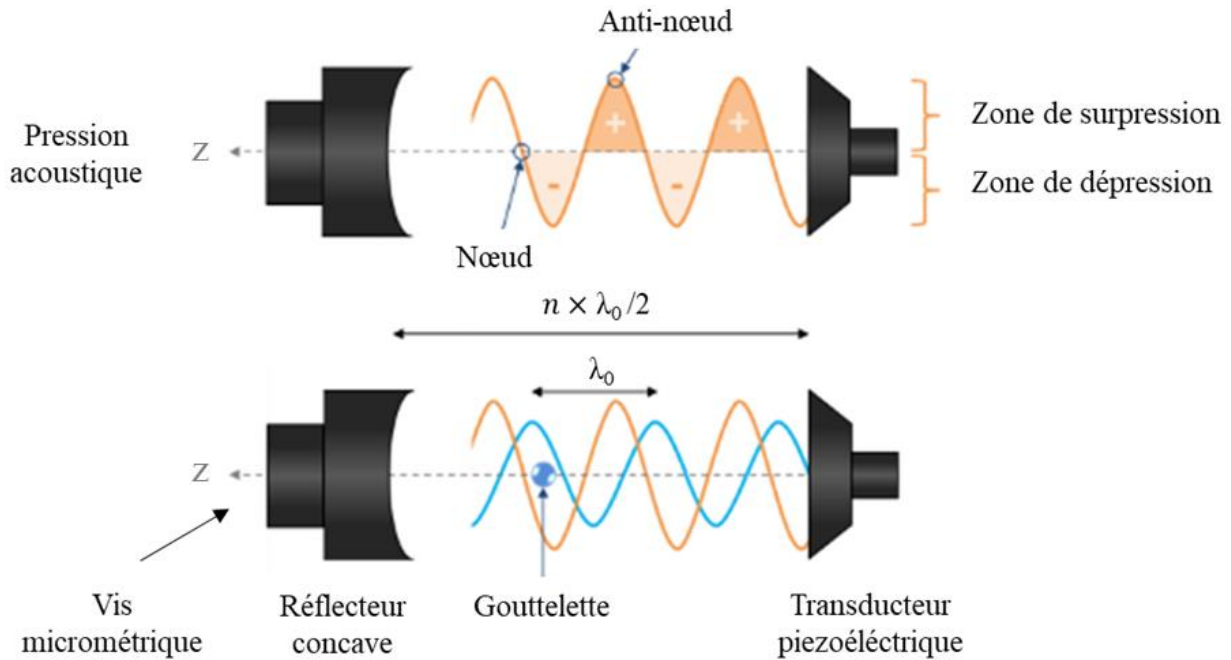


Figure 2-1 : Principe de fonctionnement de la lévitation acoustique (*Samantha Seng, 2017*).

Lorsqu'une onde sonore se réfléchit sur une surface, l'interaction entre l'onde émise et l'onde réfléchiée génère des interférences. Parfois, ces interférences conduisent à la formation d'une onde stationnaire. La pression acoustique (P_{ac}) générée par le transducteur s'exprime de la manière suivante :

$$P_{ac} = P_0 \times \cos(kz) \times \sin(\omega t) \quad (2-4)$$

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (2-5)$$

Avec P_{ac} , la pression acoustique en Pa, P_0 , la pression de référence ($2 \cdot 10^{-5}$ Pa), k , le nombre d'onde (cm^{-1}), ω , est la fréquence angulaire (rad s^{-1}) et z la distance entre le transducteur et le réflecteur (cm).

La fréquence angulaire d'une onde sonore (ω) correspond au déplacement angulaire de l'onde par unité de temps. On a donc :

$$\omega = 2 \times \pi \times f \quad (2-6)$$

Où f est la fréquence de l'onde ultrasonore en Hz. Dans nos expériences, la fréquence de l'onde ultrasonore était de 100 kHz et donc ω vaut 628318 rad s⁻¹.

Les ondes sonores stationnaires ont des nœuds définis, ou zones de pression minimale, et des ventres de pression, ou zones de pression maximale (**Figure 2-1**).

L'onde stationnaire est formée lorsque le réflecteur est placé à une distance $n \times \frac{\lambda}{2}$ du transducteur, où n est le nombre de ventre et λ la longueur d'onde sonore.

La pression de radiation P_r résulte de l'interaction entre l'onde ultra-sonore, qui se caractérise par sa pression acoustique (P_{ac}), et un objet. La pression de radiation peut être définie comme suit :

$$P_r = \frac{1}{\rho_{gaz} \times c^2} \times \langle P_{ac}^2 \rangle - \frac{1}{2} \times \rho_0 \times \langle v_{ac}^2 \rangle \quad (2-7)$$

Avec ρ_{gaz} , la densité de l'air, P_{ac} , la pression acoustique (en Pa) et v_{ac} la vitesse acoustique (vitesse de propagation de l'onde ultrasonore dans le milieu).

Les particules ne peuvent être maintenues au niveau des anti-nœuds où la pression est plus élevée et où l'on observe une action répulsive sur les particules. Elles sont piégées près des nœuds de pression où la force de radiation (F_r) compense la force de pesanteur selon l'équation suivante (**King, 1934 ; Zhao et al., 2011**):

$$F_r = -\rho_{gaz} \times \frac{|P_{ac}|^2}{\rho_{gaz}^2 \times \omega^2} \times \frac{5\Pi}{6} \times (k \times r_s)^3 \times \sin(2kz) = -V \times \rho_l \times g \quad (2-8)$$

$$|A|^2 = \frac{|P_{ac}|^2}{\rho_{gaz}^2 \times \omega^2} \quad (2-9)$$

Avec k , le nombre d'onde (m⁻¹), c , la vitesse du son dans le milieu (m s⁻¹), P_{ac} , la pression acoustique (en Pa) avec $|P_{ac}|$ qui représente l'amplitude de pression de l'onde acoustique, ρ_{gaz} , la densité de

l'air, r_s , le rayon de la particule (en m), V , son volume (en m^3), ρ_l , sa masse volumique ($g\ m^{-3}$), g la constante gravitationnelle ($N\ kg^{-1}$), z , la distance entre le transducteur piézoélectrique et la particule (en m), ω , est la fréquence angulaire ($rad\ s^{-1}$) et $|A|$ l'amplitude du potentiel de vitesse.

Cette équation est valable pour les particules sphériques, rigides et incompressibles (**King et al., 1934**).

L'amplitude de pression du champ acoustique ($|P_{ac}|$) va dépendre de la propagation de l'onde ultrasonore et peut-être décrite de la façon suivante :

$$|P_{ac}| = 10 \times P_0 \times 10^{\frac{SPL}{20}} \quad (2-10)$$

Où P_0 est la valeur de référence pour les niveaux de pression acoustique (égale à $2 \times 10^{-5}\ Pa$) et SPL (Sound Pressure Level) est le niveau de pression sonore (dB) spécifique au dispositif de génération de l'onde sonore utilisé (ici **Tec5 ultrasonic levitator**). On obtient alors :

$$SPL = 147,5 + 10 \times \log(\rho_l \times \lambda_z \times \phi_s \times \left(1 + 0,6 \times \left(\frac{\pi \times d}{\lambda_z}\right)^{2,36}\right)) \quad (2-11)$$

Avec ρ_l , la masse volumique de la particule en $g\ cm^{-3}$, d le diamètre de la particule en mm, λ_z la longueur d'onde de l'onde ultrasonore en mm et Φ_s le facteur de sécurité représentant le rapport entre la force axiale et le poids de la particule. Dans nos expériences $SPL \approx 155\ dB$.

La propagation de l'onde stationnaire n'étant pas parfaitement linéaire, une pression radiale peut s'exercer sur les particules et influencer leur maintien en suspension. Cette force radiale est plus faible que la force axiale mais peut atteindre, pour une distance transducteur-rélecteur optimale, jusqu'à 30% de la force axiale (**Tec5 ultrasonic levitator**). Cet effet est optimisé par la forme convexe du réflecteur du dispositif pour stabiliser la particule en lévitation.

Le diamètre optimal des particules pouvant être mis en lévitation est égal au tiers de la longueur d'onde et ne doit pas être supérieur à $2 \times \frac{\lambda}{3}$ pour que les particules soient stables.

L'onde acoustique peut être à l'origine de plusieurs phénomènes s'exerçant sur la particule (**Zhang et al., 2020**) induisant des déformations et modifiant sa position dans les nœuds de pression. À pression atmosphérique, des gouttes soumises à la gravité sont de forme sphérique, ce qui s'explique par leur tension de surface (σ).

Lorsqu'une goutte est soumise à une onde acoustique sa forme à l'équilibre dépend de sa tension de surface mais également de la pression de radiation sonore (P_r) et de la pression interne de la goutte (P_i ; **Tian et al., 1993 ; Zhang et al., 2020**) comme décrit dans l'équation 2-12 :

$$P_i - P_r = \sigma \times \nabla \cdot n \quad (2-12)$$

Avec P_i , la pression interne de la gouttelette (Pa), P_r , la pression de radiation sonore (Pa), σ la tension de surface de la gouttelette (J m^{-2}) et $\nabla \cdot n$ représente la courbure totale de la gouttelette (m^{-1}).

Les déformations de la goutte se produisent lorsque la distribution de la pression de radiation (P_r) à la surface de la goutte n'est pas homogène et supérieure à la valeur de la tension de surface. La **Figure 2-2** présente les déformations possibles d'une goutte soumise à une pression sonore croissante. Initialement de forme sphérique, la gouttelette va progressivement s'aplatir lors de l'augmentation de la pression sonore.

Par ailleurs, des forces axiales et radiales non équilibrées peuvent provoquer une oscillation de la gouttelette autour de sa position d'équilibre. Dès lors que la goutte est légèrement déviée de sa position de lévitation initiale, elle oscille autour de sa position d'équilibre.

En plus de cette oscillation dite de translation, la gouttelette est également sujette à une oscillation de forme induite par la variation de force de radiation lors de son changement de position. Ces oscillations dépendent du rayon de la particule, de sa viscosité mais également de la fréquence sonore de l'onde acoustique. La taille de la goutte ainsi que sa viscosité peuvent permettre un amortissement de ces oscillations (**Zhang et al., 2020**).

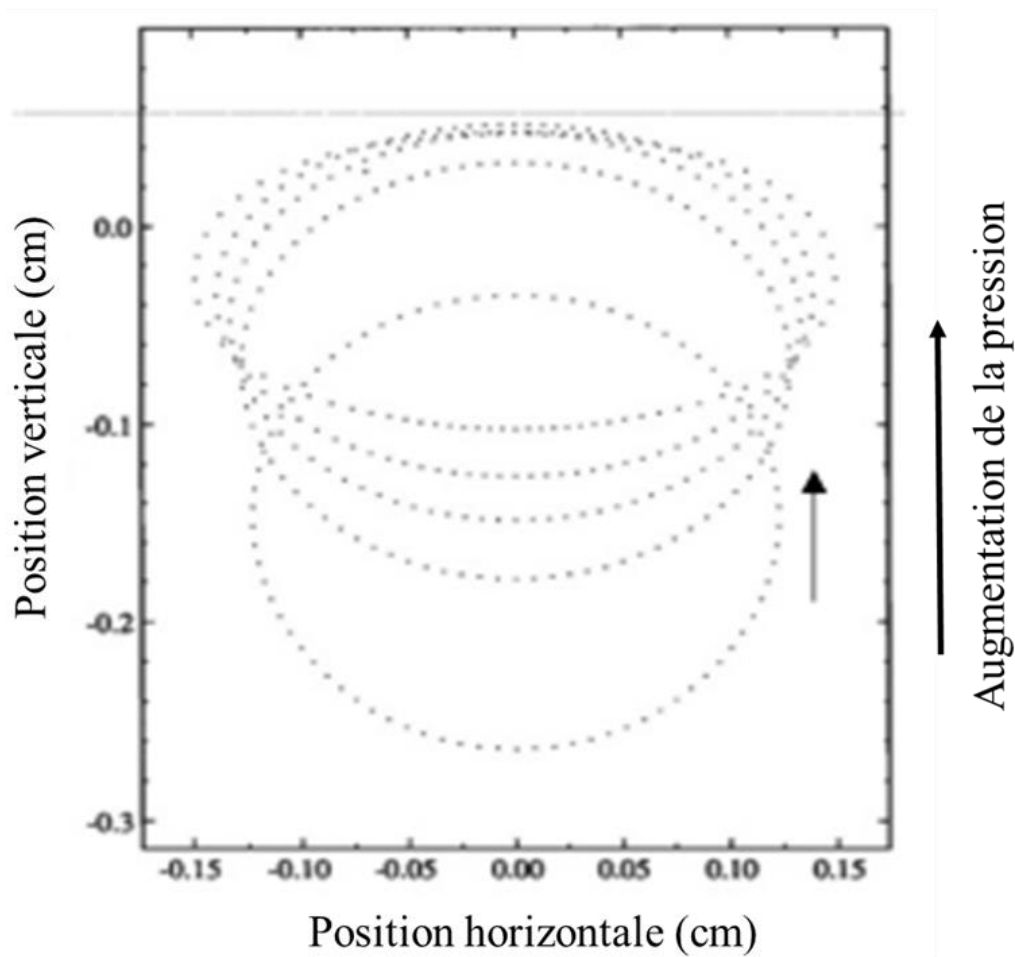


Figure 2-2: Profil de forme de goutte, dans un lévitateur acoustique, lors d'une augmentation de la pression acoustique. (d'après **Tian et al., 1993**)

Enfin, lorsqu'un fluide compressible subit une oscillation induite par une onde sonore, l'interaction provoque un flux continu appelé écoulement acoustique (**Yarin et al., 1999 ; Suh et al., 2008 ; Hasegawa, 2020; Wei, 2020**) qui sera décrit en **Section VII**.

Cet écoulement acoustique a pour effet de provoquer un mouvement de rotation des particules en lévitation (**Lighthill, 1978**).

Le **Tableau 2-1** récapitule l'ensemble des points forts et faibles des différentes techniques de lévitation. La lévitation acoustique offre des avantages importants et permet notamment d'étudier toutes les particules sans les modifier, ce qui nous a permis de la sélectionner dans le cadre de ce projet.

Tableau 2-1: Récapitulatif des avantages et des inconvénients des trois techniques de lévitation.

Techniques de lévitation	Avantages	Inconvénients
Balance électrodynamique	Taille des particules étudiées : 1-150 μm Bonnes stabilités temporelle et spatiale	Particules chargées Déformation de la particule
Lévitation optique	Taille des particules étudiées : 1-60 μm Bonne stabilité	Transparence des particules Photodégradation des composés Possible échauffement local
Lévitation acoustique	Pas de propriété physico-chimiques spécifiques à la mise en lévitation Bonne stabilité temporelle	Taille des particules étudiées : 20 μm – 2 mm Ecoulement acoustique Déformation et oscillation des particules

II. Génération d'une goutte

Deux méthodes ont été utilisées pour générer les gouttes : (1) une microseringue et (2) un microinjecteur piézoélectrique.

II.1. Injection à la microseringue

Une goutte d'1 μL est déposée manuellement sur le transducteur piézoélectrique dans le lévificateur. L'explosion de la goutte, induite par les vibrations du transducteur, conduit à la formation d'un nuage de microgouttes qui vont ensuite s'agglomérer en plusieurs gouttes au niveau des nœuds de pression du lévificateur.

Cette technique permet de former des gouttes ayant des tailles comprises entre 50 et 250 μm . Les deux principaux inconvénients de cette méthode sont (1) la difficulté de contrôler la taille des gouttes générées et (2) la formation du nuage de microgouttes qui entraîne le dépôt potentiel des composés en solution sur les parois de la cellule. Elle est cependant facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas le déploiement d'autres matériels ou instruments.

II.2. Injection par microinjection piézoélectrique

Un microinjecteur piézoélectrique (Ink-Jet Microdispensing, MicroFab Technologies) a été couplé à la cellule environnementale entourant le lévificateur, permettant la mise en lévitation d'une seule goutte directement au niveau d'un nœud de vibration.

Le microinjecteur est composé d'un élément piézoélectrique collé à un tube en verre, d'un orifice de 130 μm ainsi que d'un raccord permettant l'injection de liquides (**Figure 2-3**). Un champ électrique est généré entre les électrodes interne et externe, entraînant une déformation de l'élément piézoélectrique. Le signal consiste en une forme trapézoïdale (**Figure 2-4**) appliquée à une électrode tandis que la seconde est électriquement connectée à la terre. La déformation de l'élément piézoélectrique se produit pendant les périodes de montée et de descente et cesse pendant la période d'attente (t_{attente} , **Figure 2-4**).

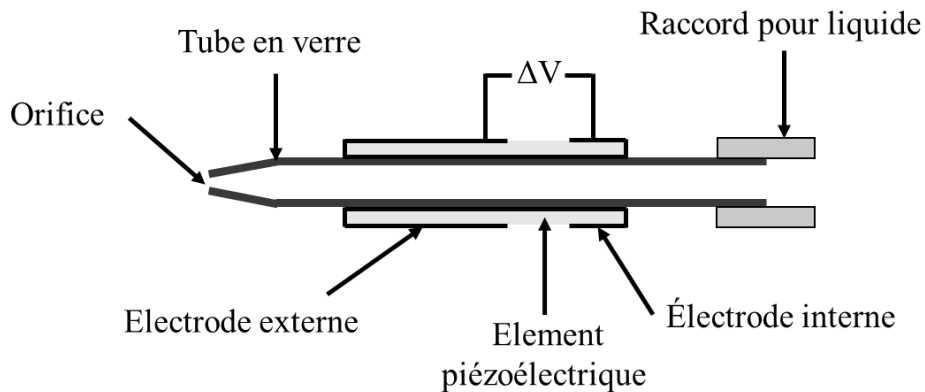


Figure 2-3: Schéma du principe de l'injecteur piézoélectrique (Ink-Jet Microdispensing, MicroFab Technologies).

Cette déformation rapide est transmise au tube en verre et entraîne un mouvement vers l'extérieur de la surface interne du verre. Une onde acoustique d'expansion est alors produite et se déplace dans le fluide le long du tube à la fois vers l'orifice et vers le raccord pour liquide à l'autre extrémité de l'injecteur. L'onde acoustique est réfléchiée à l'extrémité de l'injecteur comme une onde de compression et revient vers l'orifice. Cet enchaînement d'événements conduit à la formation d'une goutte au niveau de l'orifice :

- (1) Au repos, le fluide se trouve à la sortie de l'orifice
- (2) L'arrivée de l'onde d'expansion entraîne un retrait du liquide par rapport à la position d'équilibre
- (3) L'arrivée de l'onde de compression à l'orifice provoque l'émergence du fluide de l'orifice
- (4) La deuxième onde d'expansion atteignant l'orifice permet à la goutte de se détacher et de quitter l'orifice.

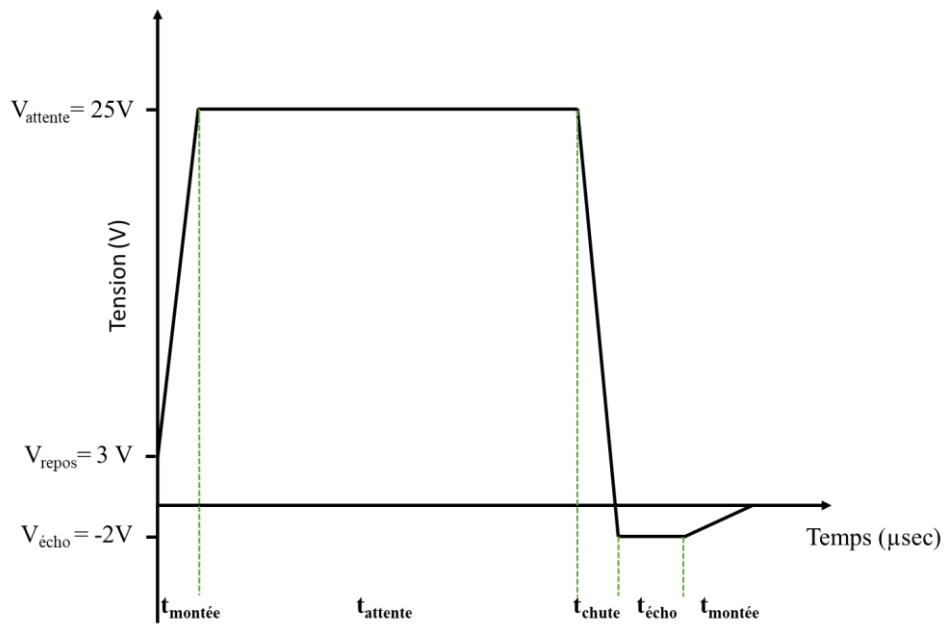


Figure 2-4: Profil du signal trapézoïdale pour la chute d'une goutte obtenue par microinjection piézoélectrique

Lors de ce travail, les paramètres de l'onde ont été optimisés pour augmenter la stabilité de la génération de la goutte en limitant la génération de gouttes satellites, ou la formation d'un faisceau de goutte non linéaire. Les valeurs des paramètres finalement utilisés sont présentées dans le **Tableau 2-2**.

Tableau 2-2: Paramètres optimisés pour la formation d'un seul jet de gouttes stable et linéaire par microinjection piézoélectrique.

Temps de montée 1	Temps d'attente	Temps de chute	Temps d'écho	Temps de montée 2	Tension de repos	Tension d'attente	Tension d'écho
3 µsec	28 µsec	3 µsec	5 µsec	5 µsec	3 V	25 V	-2 V

III. Génération d'atmosphères contrôlées

Pour générer des atmosphères contrôlées dans la cellule environnementale, deux instruments ont été utilisés dans ce travail : (1) un LCU (« Liquid calibration unit ») et (2) un banc d'humidité. Leurs principes de fonctionnement sont détaillés dans cette partie.

III.1. LCU (Liquid calibration unit)

Le LCU (Liquid calibration unit, IONICON) (**Figure 2-5**) est un instrument permettant la calibration d'échantillons en phase gazeuse par la génération d'atmosphères contrôlées. Un flux de gaz (typiquement N₂) est mélangé avec un ou deux liquides (selon le mélange étudié) nébulisés dans une chambre d'évaporation dont la température est supérieure à 110°C. Des contrôleurs de débit de liquides et du gaz permettent de modifier la concentration d'un composé en phase gazeuse, selon l'équation suivante :

$$[C_{Composé\ A}]_{ppb} = C_L \times \frac{F_{Liquide}}{F_{Liquide} + F_{Gaz}} \quad (2-13)$$

Avec $[C_{composé\ A}]_{ppb}$, la concentration du composé d'intérêt en phase gazeuse (ppb), C_L , la concentration du composé d'intérêt en phase liquide (ppb), $F_{Liquide}$ et F_{Gaz} les flux gazeux en composé d'intérêt et en gaz (sccm).

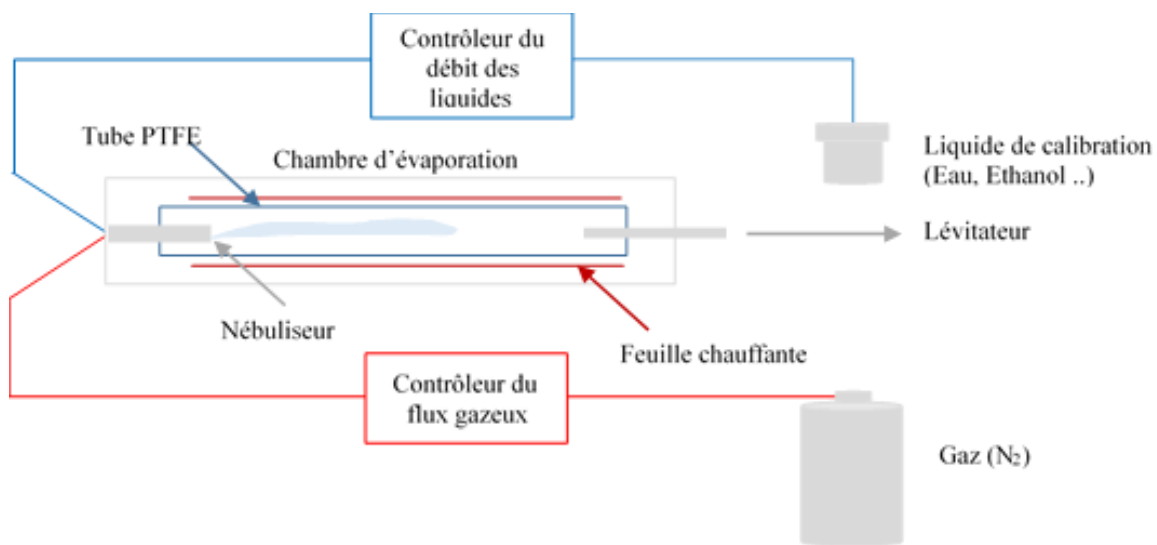


Figure 2-5: Schéma du principe de l'unité de calibration de mélanges LCU.

Lors de ce travail, la température du four a été fixée à 110°C, le flux de gaz (N₂) était de 500 mL min⁻¹ et les débits de liquide ont varié entre 0 et 30 µL min⁻¹. Le gaz sortant est directement prélevé dans le four puis chauffé à 85°C afin d'éviter les points froids avant l'injection dans la cellule environnementale.

III.2. Banc d'humidité

Le deuxième système utilisé pour générer une atmosphère contrôlée est un banc d'humidité de la marque Bronkhorst (**Figure 2-6**). Il est composé de 3 éléments :

- (1) Un débitmètre gazeux calibré pour l'azote, permettant la génération de débits gazeux entre 16 et 800 mL min⁻¹.
- (2) Un débitmètre liquide permettant de générer des débits liquides entre 0,2 et 20 g h⁻¹
- (3) Une vanne de mélange et d'évaporation (CEM, « Controlled Evaporator and Mixer », Bronkhorst) qui permet le mélange des flux gazeux et liquide. Cette partie du système peut être chauffée entre 20 et 200°C pour faciliter l'évaporation des composés liquides. Dans cette étude, la vanne a été chauffée à 110°C (tout comme le four du LCU).

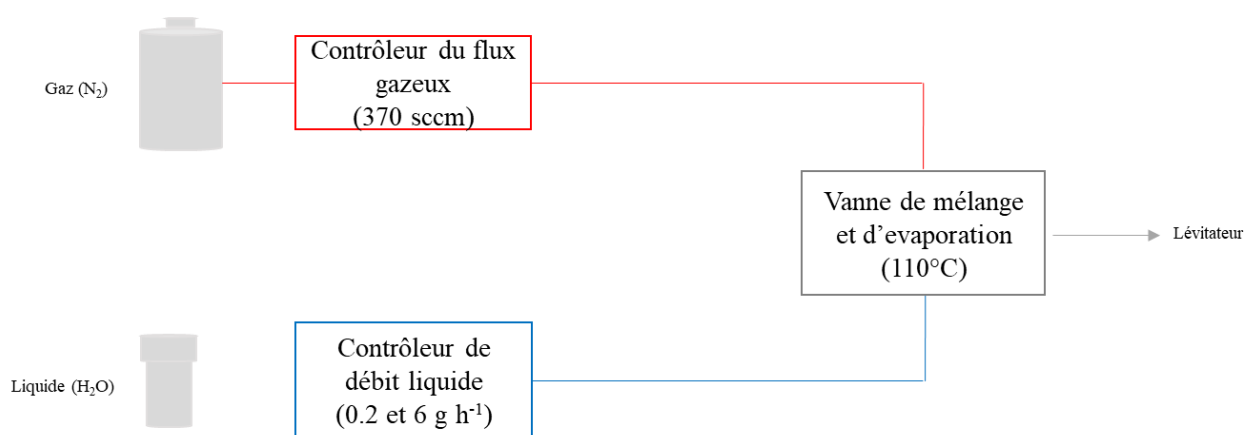


Figure 2-6: Schéma du principe de fonctionnement du CEM.

Le flux humidifié sortant est ensuite transféré dans la cellule environnementale par un tube chauffé à 50°C. Une calibration de l'humidité relative en fonction des débits en eau a été préalablement réalisée. L'ensemble du système est géré par un logiciel développé au laboratoire sous Labview par Frédéric Adamietz (ISM).

IV. Couplage avec la microspectrométrie Raman

IV.1. Principe de la diffusion Raman

La spectroscopie Raman consiste à exciter un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence ν_0 . Lors de l'irradiation d'un échantillon par une source laser, allant de l'UV au proche IR, des photons sont émis suite à 2 phénomènes de diffusion :

- Un rayonnement diffusé élastiquement : La lumière diffusée contient en majorité des photons dits de Rayleigh (conservation de l'énergie) dont l'énergie $h\nu$ est égale à celle de l'excitation (**Figure 2-9**).
- Un rayonnement diffusé inélastiquement : La lumière est diffusée avec une longueur d'onde différente de celle du faisceau incident, la diffusion est alors inélastique

Le rayonnement diffusé inélastiquement se compose de deux contributions : la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. La fréquence des photons diffusés est décalée par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de $(-\nu_{\text{vib}})$ pour la diffusion Raman Stokes et de $(+\nu_{\text{vib}})$ pour la diffusion Raman anti-Stokes (**Figure 2-9**). La différence entre les énergies incidente et celle du milieu diffusant correspond alors à la transition énergétique. En spectroscopie Raman, les modes actifs sont ceux pour lesquels la variation de polarisabilité est non nulle.

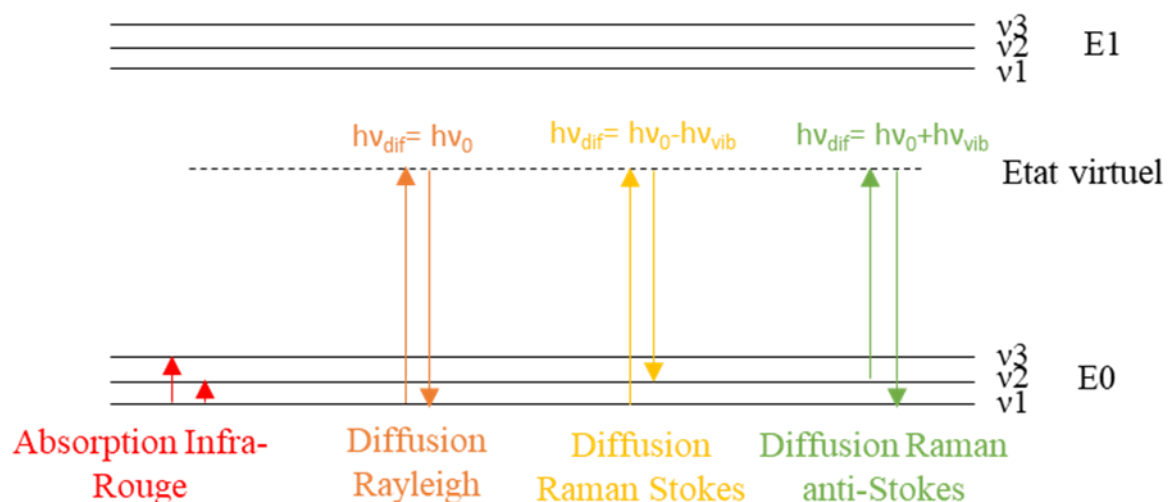


Figure 2-9: Diagramme d'énergie représentant le principe de la diffusion Raman, comparée à la diffusion Rayleigh et à l'absorption IR.

IV.2. Principe de la microspectrométrie Raman

La microspectrométrie Raman est une technique de microscopie utilisant la spectroscopie de diffusion non destructive de la lumière et développée dans les années 1970 (**Delhaye et Dhamelincourt, 1975**). La microspectrométrie Raman consiste à focaliser un laser sur un échantillon par un objectif de microscope et de collecter la lumière par ce même objectif.

Dans ce travail, la composition moléculaire des particules en lévitation a été déterminée à l'aide d'un microspectromètre Raman confocal HR800 (Horiba / Jobin Yvon), avec comme source laser d'excitation un laser solide (Nd:YAG) émettant une lumière monochromatique à 532 nm. Le spectromètre Raman est couplé à un microscope optique Olympus équipé de différents objectifs de

grossissement variant de $\times 20$ à $\times 100$ permettant l'analyse d'objets de taille micrométrique avec une résolution spatiale de l'ordre du μm^3 . Le microscope est équipé d'une table motorisée en XYZ (Märzhäuser Wetzlar), autorisant des déplacements allant jusqu'à $0.1\mu\text{m}$ en X et Y afin de réaliser des cartographies.

La puissance du laser et le temps d'acquisition ont été choisis pour obtenir le meilleur rapport signal / bruit.

IV.3. Description du dispositif de lévitation couplé à la microspectrométrie Raman confocale

La **Figure 2-7** présente une photographie du système de lévitation utilisé, couplé à un microspectromètre Raman confocal. L'adaptation de la cellule de lévitation au microspectromètre Raman a consisté à fixer la cellule de lévitation sur la platine automatisée XYZ, permettant le déplacement de la cellule dans les trois directions de l'espace. Un coude de 90° a été adapté sur la tour des objectifs afin de dévier le faisceau laser. Le coude est équipé d'un tube et d'un objectif $\times 20$ d'ouverture numérique 0,35. L'ouverture numérique (NA) de l'objectif caractérise la plage d'angles sur laquelle il peut collecter ou émettre de la lumière.

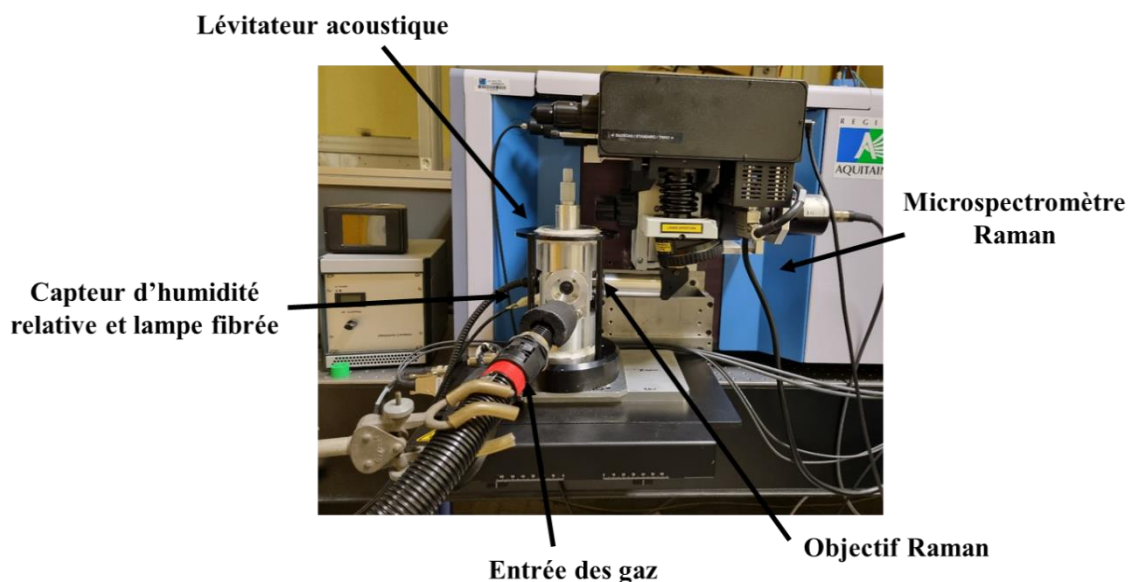


Figure 2-7: Photographie du dispositif de lévitation acoustique couplé à un microspectromètre Raman.

La résolution spatiale d'un microspectromètre Raman se compose d'une contribution radiale (latérale) et d'une contribution axiale (en profondeur). La résolution latérale est déterminée dans le plan XY de l'échantillon tandis que la résolution axiale est déterminée dans la direction Z, orthogonale au plan

XY de l'échantillon. Les résolutions latérale (d_{min} , **équation 2-14**) et axiale (z_{min} , **équation 2-16**) de l'instrument peuvent se calculer comme suit :

$$d_{min} = \frac{0.44 \lambda_0}{NA} \quad (2-14)$$

$$z_{min} = \frac{1.5 n \lambda_0}{NA^2} \quad (2-15)$$

Avec λ_0 , la longueur d'onde du laser d'excitation (en μm), NA, l'ouverture numérique de l'objectif et n l'indice de réfraction de l'objet.

Dans le cadre de ce travail, λ_0 est égale à 0,532 μm , NA à 0,35 et n (indice de réfraction de l'eau) à 1,333.

La résolution latérale de l'instrument est alors de 0,67 μm et la résolution axiale de 8,7 μm .

La cellule environnementale est équipée de deux vannes pour l'entrée et la sortie des gaz en circulation. Le débit de gaz entrant était typiquement de 370 mL min⁻¹. La ligne en amont de la cellule a été légèrement chauffée (50-85°C) pour minimiser toute condensation potentielle d'eau sur les parois.

La cellule environnementale est également dotée de trois fenêtres en quartz permettant (1) l'acquisition de spectres Raman (2) l'observation par microscope optique des particules atmosphériques en lévitation (3) l'éclairage de la cellule. L'introduction des gouttelettes dans la cellule de lévitation s'effectue à l'aide d'une microsiringue par une ouverture située sur la partie opposée à l'objectif Raman. Cette ouverture permet également le positionnement d'une lampe fibrée pour éclairer la particule pendant les manipulations au microscope. Le contrôle de l'humidité relative est assuré par un capteur d'humidité (Sensirion SHT85) placé à proximité (quelques centimètres) des particules en lévitation. Il permet de mesurer des valeurs d'humidité relative entre 0 et 100 % et des températures comprises entre -40 et 125 °C, avec des précisions respectives de $\pm 1,5\%$ et $\pm 0,1$ °C.

La visualisation et l'enregistrement des spectres Raman et des images ont été effectués avec le logiciel LabSpec6.

V. Spectrométrie de masse à temps de vol par transfert protonique

V.1. Fonctionnement

Au cours de ce travail, un spectromètre de masse à temps de vol à transfert protonique (PTR-TOF-MS Serie II, Kore Technology) a été utilisé pour suivre l'évolution temporelle de la composition chimique de la phase gazeuse dans le lévitateur. Un schéma du principe de fonctionnement du PTR-TOF-MS est présenté **Figure 2-8**.

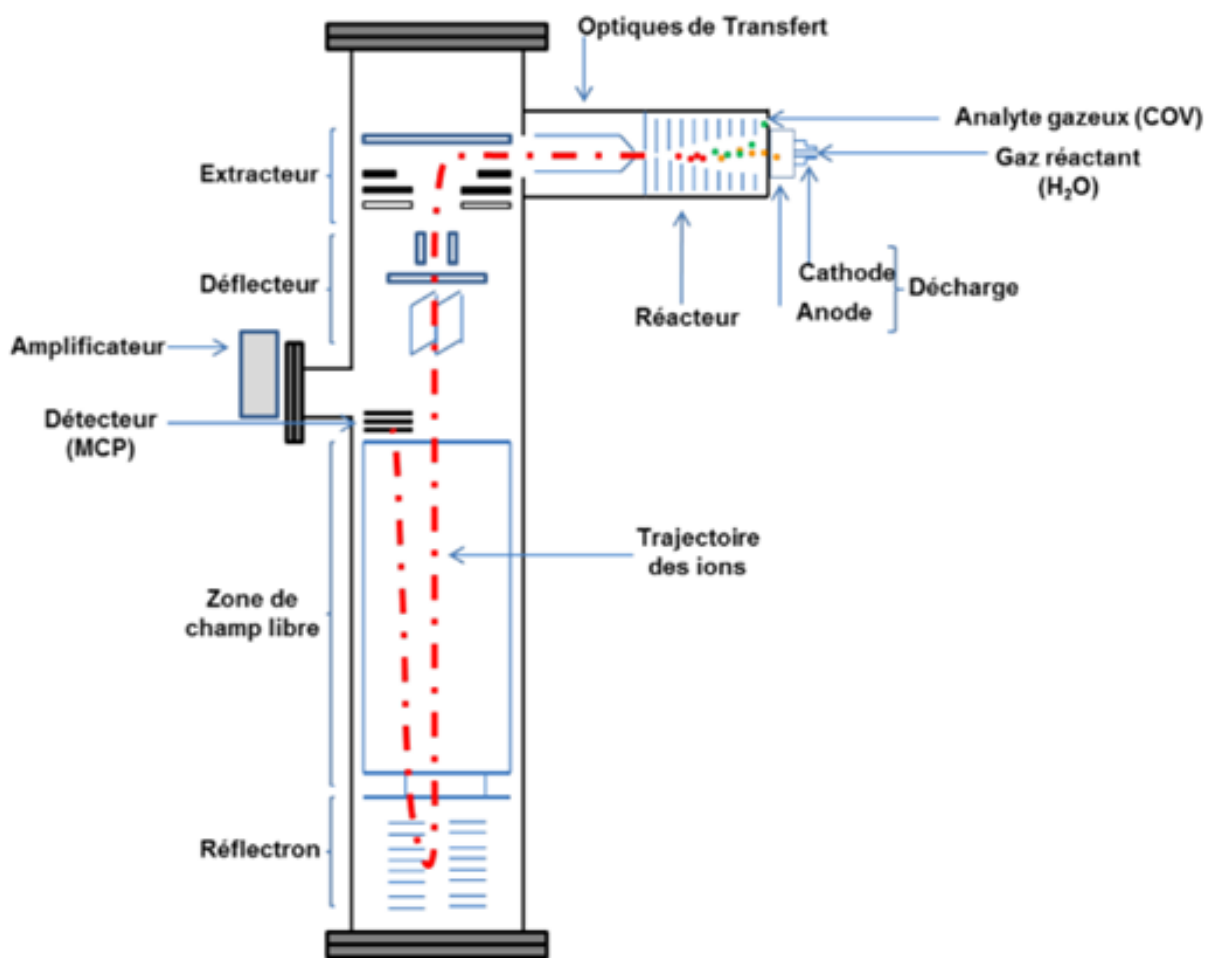


Figure 2-8: Schéma du PTR-TOF-MS utilisé dans le cadre de la thèse (Duporte, 2014)

La spectrométrie de masse à transfert protonique est une technique d'analyse permettant de suivre en temps réel la composition chimique d'un milieu gazeux par ionisation chimique. Le principe repose sur le transfert d'un proton entre un ion hydronium (H_3O^+) et un composé organique volatil. Cette protonation dépend de l'affinité du composé avec l'eau qui ne doit pas être inférieure à celle de l'eau ($166,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) pour que les composés soient détectés. Cette technique d'ionisation dite « douce » permet de limiter la fragmentation des composés et donc de faciliter la lecture des spectres de masse de mélanges complexes de COV.

Le PTR-TOF-MS est composé d'une source d'ion hydronium (H_3O^+), d'un réacteur (tube de drift) où le transfert de proton s'effectue, d'une zone de champs libre où les ions RH-H^+ sont séparés par temps de vol et d'un détecteur de type MCP (plaques à microcanaux, **Figure 2-8**). Les ions H_3O^+ sont formés à partir d'eau milliQ par application d'une haute tension (600 V) entre une cathode et une anode. La quantité d'eau injectée dans la décharge peut être ajustée grâce à une micro-vanne (de type Millimite). Au cours des expériences, la pression dans la décharge était d'approximativement 1,020 Torr. Les ions hydroniums sont ensuite transférés dans le tube de drift dans lequel se déroule le transfert de proton vers les COV. La présence d'un gradient de tension formé grâce à des anneaux concentriques disposés sur l'ensemble de la longueur du réacteur permet l'accélération des COV protonés. La quantité d'analyte injecté est également ajustable grâce à une vanne.

Au cours de ce travail, la pression dans le réacteur était d'approximativement 0,950 Torr. La valeur E/n , où E est le gradient de tension par cm dans le réacteur et n le nombre de molécules par cm^3 à l'intérieur de celui-ci, était d'approximativement 130 Townsend, valeur idéale pour éviter des collisions énergétiques trop importantes, qui amèneraient à une fragmentation des molécules et donc à une complexification du spectre (et pour éviter la formation de cluster de l'eau).

Les COV protonés sont ensuite transférés dans l'optique de transfert, où la pression d'environ 10^{-4} torr permet d'obtenir une pression intermédiaire avant la zone de champs libre où la pression est d'approximativement 2×10^{-7} torr. Les ions arrivent ensuite à l'entrée du tube de vol sur l'extracteur composé d'une succession de plaques réglées à différents potentiels, permettant l'extraction pulsée d'un paquet d'ions. Ces derniers sont guidés dans le tube de vol par deux paires de plaques défectrices. Leur réglage est important pour améliorer la quantité d'ions détectés et donc la sensibilité de l'instrument. Un réflectron constitué de miroirs électrostatiques permet de réfléchir les ions en direction du détecteur et donc d'augmenter leur temps de vol. Le détecteur est constitué de MCP permettant d'obtenir une haute sensibilité. Les ions sont détectés consécutivement en fonction de leur temps de vol qui dépend directement de leur vitesse et donc du rapport m/z . Le PTR-TOF-MS permet de quantifier des COV avec une bonne résolution temporelle (quelques microsecondes) et en masse ($m/\Delta m = 1500$) et donc de suivre des modifications de composition chimique sur des échelles de temps très courtes.

V.2. Description du couplage

Les **Figure 2-9** et **Figure 2-10** présentent le couplage entre le lévitateur acoustique et le PTR-TOF-MS.

La cellule de lévitation est dans la même configuration que dans le montage précédent, avec trois fenêtres utilisées pour la visualisation des particules et l'éclairage. Les mélanges à étudier sont

produits grâce à un générateur d'atmosphères contrôlées de type LCU (Liquid Calibration Unit, Ionicon). Comme précédemment, l'humidité relative et la température ont été contrôlées ou suivies au cours des expériences par un capteur spécifique. Le flux gazeux entrant dans la cellule environnementale était de 370 mL min^{-1} et chauffé à 85°C pour minimiser toute condensation potentielle sur les parois.

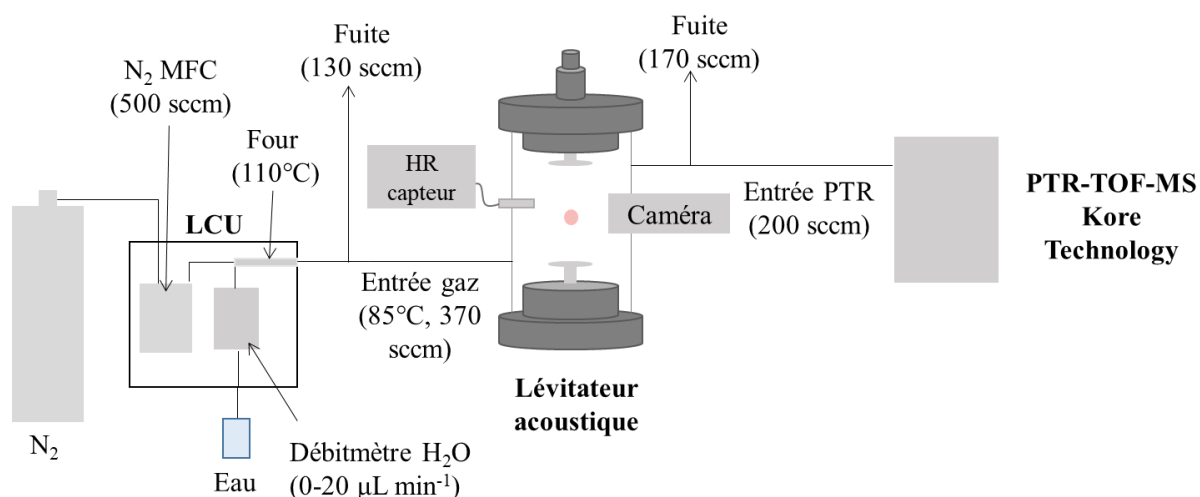


Figure 2-9: Schéma du couplage entre un générateur d'atmosphère contrôlée (LCU), un lévitateur acoustique et un PTR-TOF-MS.

La sortie du lévitateur était chauffée à plus de 50°C pour éviter la condensation des composés étudiés avant d'atteindre l'entrée du PTR-TOF-MS. Notons que seule une partie du flux gazeux (i.e. 200 mL min^{-1}) est analysée.

Selon les expériences, les particules ont été injectées dans le lévitateur soit à l'aide d'une microsiringue (au travers d'un septum), soit à partir d'un injecteur piézoélectrique qui a été introduit dans la cellule à proximité de l'onde ultrasonore, permettant la mise en lévitation d'une gouttelette directement au niveau d'un nœud.

Le LCU et le lévitateur ont été placés sur une plateforme en hauteur (**Figure 2-10**) afin de minimiser les trajets vers l'entrée du PTR-TOF-MS. L'enregistrement des images des particules a été effectué avec une caméra optique (RSPPro).

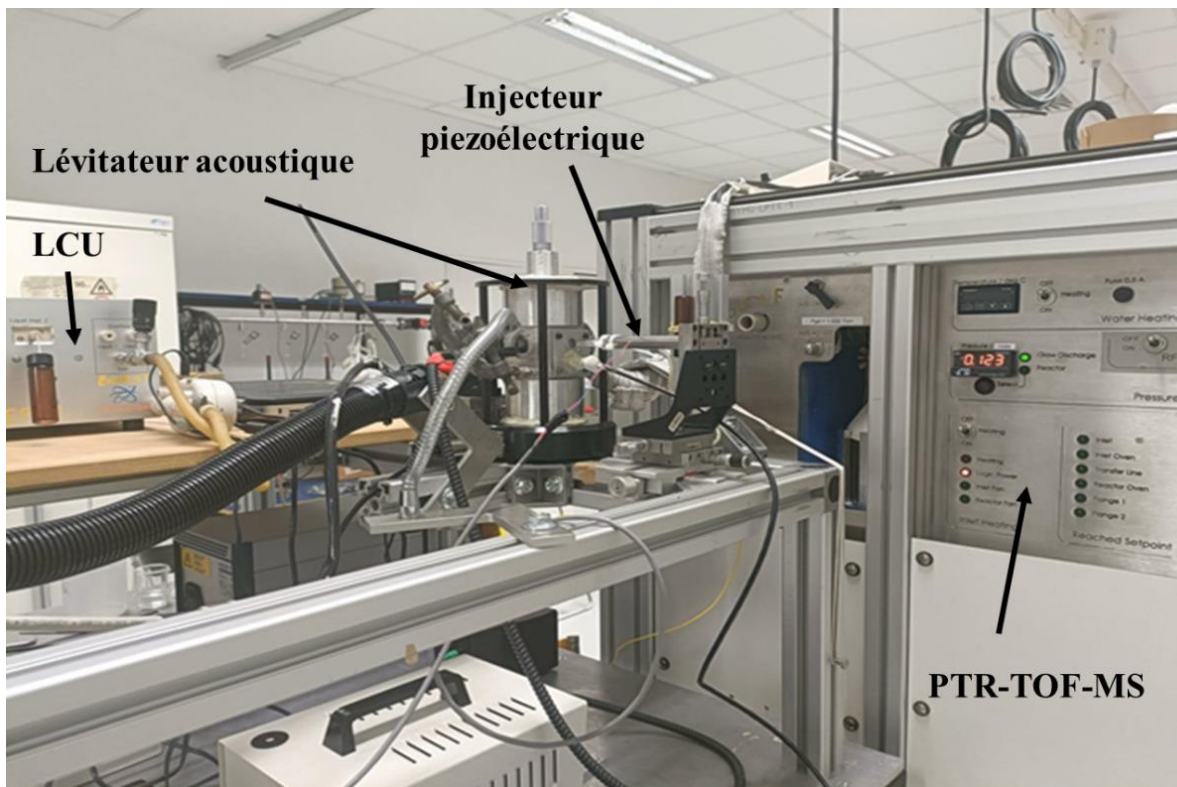


Figure 2-10: Photographie du couplage entre le LCU, la cellule de lévitation et le PTR-TOF-MS.

VI. Analyse et traitement de données

VI.1. Traitement des spectres de masse

Au cours de cette étude, l'évolution temporelle des concentrations des composés organiques volatils a été suivie par l'acquisition de leurs spectres de masses brutes à l'échelle de la microseconde. La **Figure 2-11** présente le spectre de masse au temps t d'une atmosphère composée d'azote et de vapeur d'eau en sortie de la cellule de lévitation. Les signaux de l'eau protonée, de ses isotopes et de ses clusters sont visibles notamment en suivant les rapports $m/z = 21, 37$ et 39 ($H_3^{(18)}O^+$; $H_3O^+(H_2O)$ et $H_3^{(18)}O^+(H_2O)$ respectivement). A partir d'un logiciel développé à EPOC par Pierre-Marie Flaud, les masses (rapports m/z) d'intérêt sont extraites et les différents pics intégrés. Il est ensuite possible de suivre en temps réel l'évolution de ces masses au cours des différentes expériences (**Figure 2-11**). La **Figure 2-11** présente l'évolution du signal à $m/z = 38$ lors d'une modification de l'humidité relative entre 9 et 89%. Les résultats mettent en évidence plusieurs paliers correspondant chacun à une humidité relative donnée. La masse $m/z = 39$ nous permet, donc de vérifier la stabilité de la décharge de l'instrument (production des ions H_3O^+) mais également de suivre l'évolution de l'humidité relative dans la cellule de lévitation.

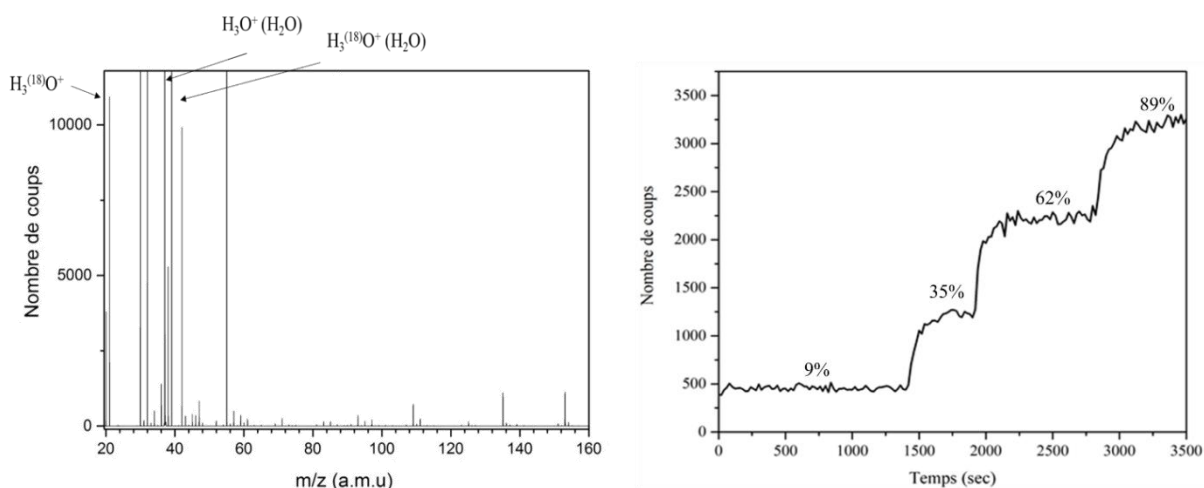


Figure 2-11: Spectre de masse de la phase gazeuse en sortie de la cellule de lévitation, composée d'eau et d'azote ainsi que l'évolution du signal à la masse $m/z = 39$ ($H_3^{(18)}O^+$) H_2O lors d'un changement d'humidité relative dans la cellule environnementale.

Une des premières étapes de ce travail a été de valider le montage expérimental en effectuant des droites d'étalonnages pour chaque composé gazeux étudié (**Chapitre 3- Section I**), afin de s'assurer de la linéarité du PTR-TOF-MS dans la gamme de concentration étudiée et de l'étanchéité du couplage expérimental. Dans un second temps, un des objectifs a été de mesurer les transferts des composés entre la phase particulaire de l'aérosol en suspension et sa phase gazeuse. Les évolutions des signaux obtenus lors de l'injection des gouttelettes ont été intégrés à l'aide du logiciel Origin (OriginLab) et ont ensuite été corrélés aux différents paramètres expérimentaux (taille initiale de la gouttelette, humidité relative, concentrations, etc.). Dans ce travail de thèse, le suivi des concentrations en phase gazeuse de différents composés organiques volatils ou semi volatils a été réalisé et est présenté dans les **Chapitres 3 – Section II et 4 – Section IV**.

VI.2. Détermination des tailles de particules

Dans cette étude, l'évolution du diamètre des particules en lévitation (d/d_0) (avec d le diamètre de la particule au temps t et d_0 son diamètre initial) a été mesurée afin de déterminer leurs propriétés d'hygroscopicité et d'étudier les processus d'évaporation. Deux caméras ont été utilisées pour déterminer le diamètre des particules : une caméra optique (RSPro) qui a été adaptée sur le lévitateur acoustique dans le couplage avec le PTR-TOF-MS et un microscope optique intégré dans le spectromètre Raman (Horiba).

De ce fait, deux logiciels spécifiques ont été utilisés pour déterminer le diamètre des particules : Labpec6 (Horiba) et un logiciel développé sous Labview par Pierre-Marie Flaud à EPOC.

Les images traitées sous LabSpec 6 ont été enregistrées grâce au microscope optique du microspectromètre Raman de l'ISM. Le diamètre des particules est déterminé à partir des photographies et de l'outil règle du logiciel. Un exemple de photographie d'une particule de diamètre 142 μm est présentée sur la **Figure 2-12**.

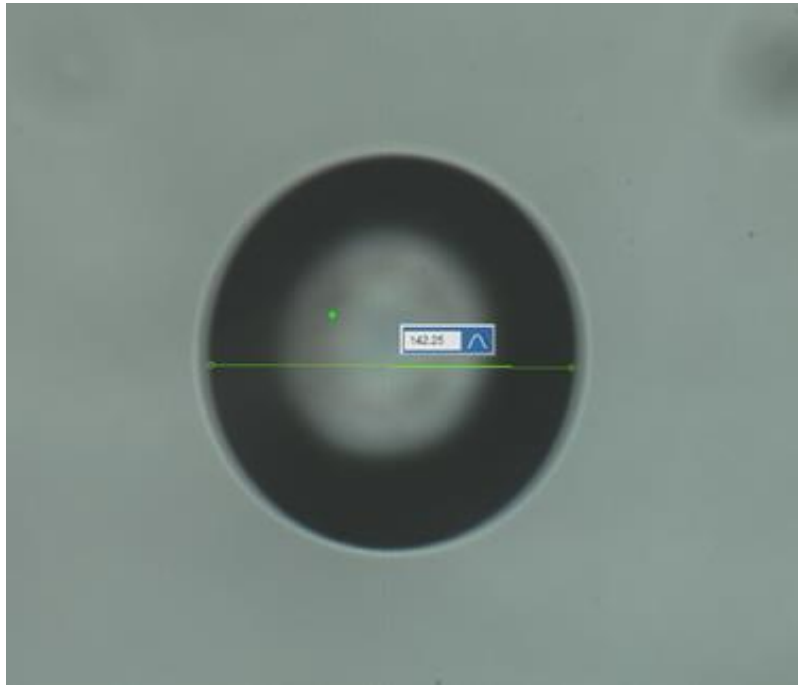


Figure 2-12 : Principe de détermination de la taille d'une particule sur LabSpec6. Photographie d'une particule d'eau de 142 μm .

Les images traitées sous Labview ont été prises avec la caméra optique intégrée au couplage lévitation / PTR-TOF-MS. Les niveaux de contraste et de luminosité sont ajustables pour améliorer la détection de la particule. En premier lieu, le logiciel détermine la périphérie de la particule à partir des différents niveaux de gris de l'image (**Figure 2-13**). La conversion directe de la mesure du diamètre (en micromètre) de la particule est ensuite effectuée grâce à une photo de calibration préalablement enregistrée.

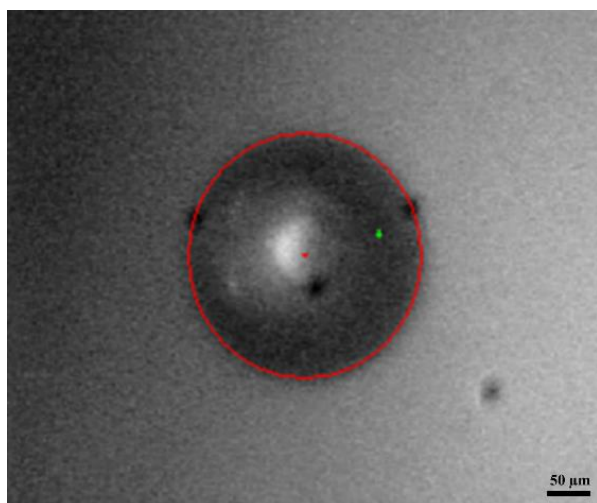


Figure 2-13: Principe de détermination de la taille d'une particule à partir du logiciel développé sur Labview par P.-M. Flaud. Photographie d'une particule d'eau de 275 μm .

VI.3. Traitement des spectres Raman

Dans cette étude, des spectres Raman ont été enregistrés afin de déterminer l'évolution de la composition chimique de la particule. Le logiciel LabSpec 6 (Horiba) a été utilisé pour traiter les spectres Raman.

L'ensemble des spectres ont été traités selon la même procédure. En premier lieu, une ligne de base a été retirée de tous les spectres. Puis les spectres expérimentaux ont été comparés aux spectres de la littérature et aux spectres expérimentaux des composés purs effectués au laboratoire. Des calculs DFT ont également été effectués en collaboration avec Raphael Méreau (Groupe Théorie – ISM) afin d'attribuer les spectres expérimentaux de molécules complexes (**Chapitre 3 -Section II**)

VI.4. Détermination expérimentale de l'hygroscopicité des particules

Pour rappel, l'hygroscopicité des particules se définit par la capacité d'une particule à absorber l'eau atmosphérique.

VI.4.1. Principe de l'hygroscopicité

Les processus de croissance de la gouttelette par condensation des molécules d'eau peuvent être décrits par la théorie de Köhler (1936). Cette équation, issue de la loi de Raoult et de la loi de Kelvin, décrit la relation entre la taille de la gouttelette et l'humidité relative :

$$RH = a_{H_2O} \times \exp \left[\frac{4 \times M_{H_2O} \times \sigma}{R \times T \times D_p \times \rho} \right] \quad (2-16)$$

Où a_{H_2O} est l'activité de l'eau dans une gouttelette, M_{H_2O} la masse molaire de l'eau, σ la tension superficielle de la solution, R la constante des gaz parfaits, T la température du milieu, D_p le diamètre de la gouttelette à l'équilibre et ρ la masse volumique de la solution aqueuse.

Lorsqu'on augmente la valeur de l'humidité relative, la capture progressive de l'humidité par la particule induit une augmentation de son diamètre initial. Les propriétés d'hygroscopicité d'un aérosol peuvent alors être déterminées par cette augmentation de volume.

On peut ainsi obtenir son facteur de croissance (GF) défini selon l'équation suivante :

$$GF = \frac{d(RH)}{d_0} \quad (2-17)$$

Où $d(RH)$ est le diamètre de la particule à une humidité relative donnée et d_0 le diamètre de la particule initiale. Expérimentalement, ce paramètre nous permet de suivre l'évolution de la particule lors d'un changement d'humidité relative et d'en déduire ses points de déliquescence et d'efflorescence. Les facteurs de croissance sont assez différents en fonction des composés et peuvent être très importants pour les sels (**Tableau 2-3**).

Tableau 2-3: Facteurs de grossissement (GF), points d'efflorescence (ERH) et de déliquescence (DRH) mesurés pour certains composés.

Composé	GF	ERH (%)	DRH (%)	Références
NaCl	2,1-2,3 (à 86% RH) ¹	52-47,7 ^{2,3}	75-75,5 ^{1,2,4}	¹ Hu et al., 2010 ² Ahn et al., 2010 ³ Seng, 2017 ⁴ Pope et al., 2010
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,52-1,61 (à 86% RH) ¹	43,2- 37,6 ²	80,2 ²	¹ Hu et al., 2010 ² Wu et al., 2019
NaNO ₃	1,6-1,9 (à 86% RH) ¹	Pas d'efflorescence ² 18,5-47,1 ²	Pas de déliquescence ¹ 73,4-74,2 ²	¹ Hu et al., 2010 ² Lee et al., 2011
NH ₄ NO ₃	1,77	23,9 - 13,7 ²	64,6 (±0,3) ²	² Wu et al., 2019
Na ₂ SO ₄	1,7-1,8 (à 86% RH) ¹	57 ²	84 ^{1,2}	¹ Hu et al., 2010 ² Martin, 2000
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	1,77	35 ²	69 ²	² Martin, 2000
Acide malonique	1,4 (à 85% RH) ^{1,2}	Pas d'efflorescence ^{1,2}	Pas de déliquescence ^{1,2}	¹ Pope et al., 2010 ² Peng et al., 2001
Acide glutarique	1,09 (entre 5% et 85% RH) 1,3 (entre 10 et 90% RH)	29-33	83-85	Peng et al., 2001
Acide succinique	1 (entre 5% et 85% RH) 1 (entre 10 et 90% RH)	55,2-59,3	Pas de déliquescence	Peng et al., 2001
Acide oxalique	1,03 (entre 5% et 85% RH) 1,08 (entre 10 et 90% RH)	51,8-56,7	Pas de déliquescence	Peng et al., 2001
Acide pinonique	1,0	-	Pas de déliquescence	Cruz et al., 2000

Le facteur de croissance pour une particule de NaCl est par exemple de 2,2 contre 1,0 pour l'acide pinonique. Il est même possible d'obtenir des facteurs de grossissement inférieurs à 1 pour des composés très hydrophobes tels que la suie (fraîche).

Les propriétés d'hygroscopicité des aérosols et notamment des sels inorganiques ont été étudiées à de nombreuses reprises (**Seinfeld et Pandis, 1997 ; Hansson et al., 1998 ; Berg et al., 1998 ; Cruz et al., 2000 ; Finlayson-Pitts et Pitts., 2000 ; Hämeri et al., 2000 ; Martin, 2000 ; Ahn et al., 2010, Hu et al., 2010 ; Lee et al., 2011; Tang et al., 2019 ; Wu et al., 2019 ; Tobon et al., 2021**). Lors d'une évolution de l'humidité relative du milieu, deux processus peuvent opérer sur les aérosols : la déliquescence et l'efflorescence.

Le processus de déliquescence correspond à la valeur d'humidité relative à partir de laquelle une particule à l'état solide commence à adsorber de l'eau pour former une gouttelette. Une fois ce point atteint, la particule va brutalement augmenter en taille, puis progressivement augmenter en volume en continuant à adsorber de l'eau.

Lors d'une diminution de l'humidité relative, la particule ne va pas réagir de la même façon, selon un phénomène d'hystérésis. Le point d'efflorescence qui correspond à l'humidité relative où l'on peut observer une transition entre une particule à l'état liquide jusqu'à une particule solide est ainsi différent du point de déliquescence.

Les points de déliquescence et d'efflorescence sont très variables en fonction du composé étudié (**Tableau 2-3**) et vont fortement impacter la capacité des aérosols à agir en tant que noyau de condensation.

VI.4.2. Détermination expérimentale des propriétés d'hygroscopicité

Lors de ce travail, deux méthodologies ont été utilisées pour étudier les propriétés d'hygroscopicité des particules : (1) le suivi de l'évolution des bandes Raman caractéristiques des composés d'intérêt et (2) les modifications de la taille et de la morphologie des particules, observées par microscopie optique.

Les spectres Raman du sulfate d'ammonium, étudiés durant cette thèse, sont bien décrits dans la littérature. La position et la largeur des bandes Raman caractéristiques de ces composés étant variables en fonction du taux d'hydratation de la particule, cela permet d'étudier l'évolution des propriétés d'hygroscopicité des particules.

La variation temporelle des modifications des spectres Raman n'étant pas toujours facile à observer, un suivi de l'évolution de la taille des particules par microscopie optique a également été effectué en parallèle. Le suivi du diamètre des particules pendant les cycles d'hydratation et de déshydratation permet de déterminer les facteurs de grossissement des particules (GF), ainsi que les points de déliquescence et d'efflorescence.

La méthode a été validée par l'étude des propriétés d'hygroscopicité du sulfate d'ammonium dont les bandes Raman sont bien connues (**Dong et al., 2007 ; Wu et al., 2019 ; Tobon et al., 2021**). Une particule de sulfate d'ammonium (de concentration 1 mol L^{-1}) avec une taille de $136 \mu\text{m}$ a ainsi été piégée en lévitation sous une humidité relative de 87%. La transition solide-liquide du composé a entraîné un déplacement de la bande caractéristique du mode de vibration d'élongation totalement symétrique du groupe SO_4^{2-} (observée à 976 cm^{-1} , dans le solide cristallisé $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vers 979 cm^{-1}) correspondant au même mode de vibration de l'ion en solution. Les suivis des spectres Raman, des diamètres de la particule et de sa morphologie ont été effectués durant l'augmentation puis la diminution de l'humidité relative dans la cellule environnementale (**Figure 2-14**).

Lors de la déshydratation, le suivi de l'évolution des spectres Raman (**Figure 2-14a**) montre (1) la disparition de la bande caractéristique des modes de vibration d'élongation OH de l'eau entre 3300 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} et (2) le déplacement de la bande caractéristique des sulfates de 979 cm^{-1} à 976 cm^{-1} et ce à 70% d'humidité relative (RH). Le suivi en taille de la particule (**Figure 2-14c**) montre une forte diminution de son diamètre avec un point d'efflorescence (transition liquide-solide) à 60% RH. Lors de la réhydratation de la particule (**Figure 2-14b**), l'évolution des spectres Raman montre (1) l'apparition de la bande caractéristique de l'eau entre 3300 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} et (2) la bande caractéristique des sulfates de 976 cm^{-1} à 979 cm^{-1} entre 85 et 86% d'humidité relative. Les diamètres de particule (**Figure 2-14c**) montrent une augmentation rapide de leur valeur à partir de 82% d'humidité relative également.

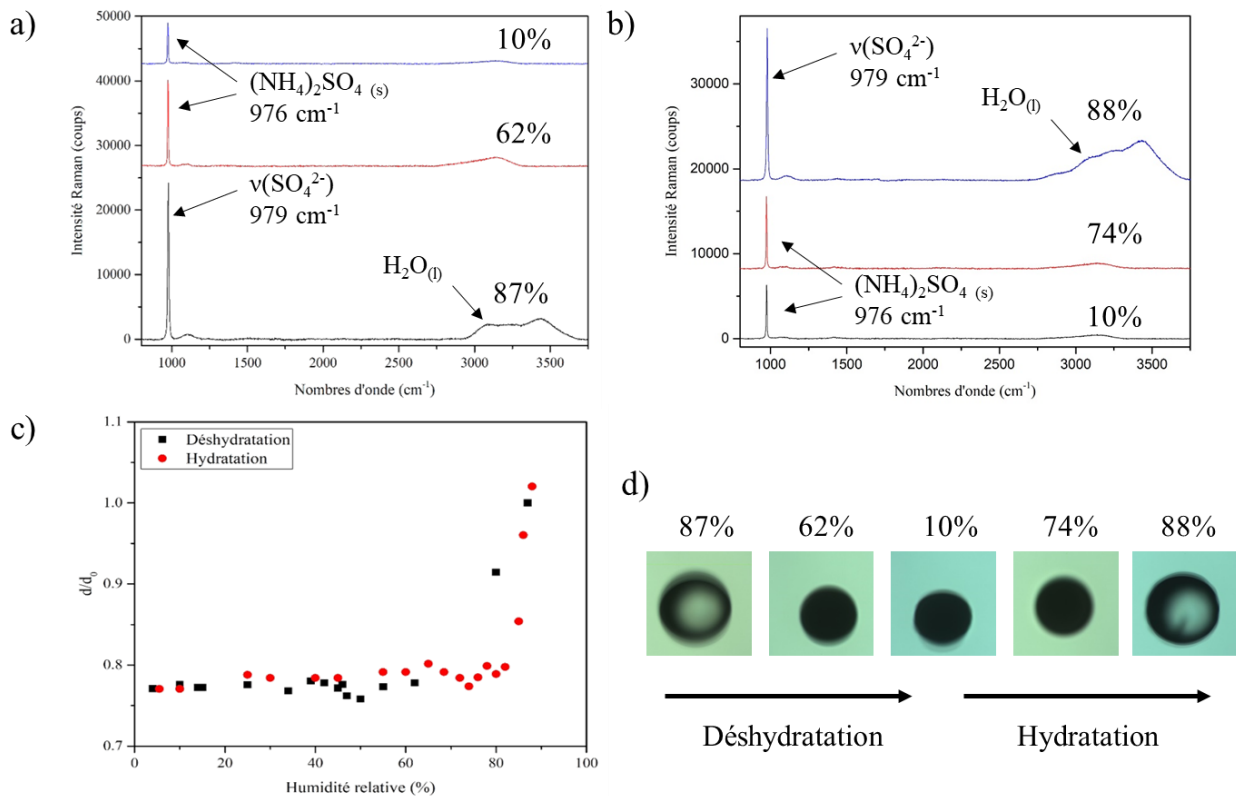


Figure 2-14: Etude des propriétés d'hygroscopicité du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (concentration de 1 mol L^{-1}) avec suivi de l'évolution des spectres Raman lors de a) la déshydratation et b) l'hydratation, (c) le suivi de l'évolution de la taille de la goutte en lévitation et (d) le suivi de sa morphologie.

Ces résultats mettent en évidence un point d'efflorescence à $(60,0 \pm 1,5) \%$ de RH et de déliquescence à $(82,0 \pm 1,5) \%$ de RH. Ces valeurs ont été comparées à celles précédemment obtenues par d'autres travaux dans la littérature (**Tableau 2-4**).

La valeur du DRH obtenu expérimentalement est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (**Tableau 2-4**). En revanche, le point d'efflorescence est surestimé. Les valeurs de ERH sont souvent sur ou sous-estimées dans la littérature et sont dépendantes des dispositifs expérimentaux, de la composition chimique et de la taille des particules, de la vitesse de séchage et de la présence de substances étrangères qui peuvent agir comme des noyaux de nucléation (**Martin et al., 2000**). Dans nos expériences, la présence potentielle de germes de nucléation, notamment dans les particules de tailles supérieures à $10 \mu\text{m}$, rend la détermination du point d'efflorescence plus difficile. Les impuretés peuvent activer prématurément la cristallisation. Par ailleurs, la pression acoustique et les écoulements induits par l'onde (**Chapitre 2- Section I**) peuvent perturber l'évaporation de la goutte et modifier son point d'efflorescence. Ainsi, comme les autres dispositifs expérimentaux, la détermination des points de déliquescence est robuste alors que la détermination des points d'efflorescence est indicative.

Tableau 2-4 : Comparaison des mesures des points de déliquescence et d'efflorescence de $(NH_4)_2SO_4$ effectuées dans ce travail et rapportées dans la littérature.

DRH (%)	ERH (%)	Expérience	Référence
73,5–78	43	Lévitation optique	Jordanov et al., 2006
80,2	41,3	Particule sur substrat	Wu et al., 2019
80	-	Lévitation acoustique	Tobon et al., 2021
81	-	Microbalance	Arenas et al., 2012
82	60	Lévitation acoustique	Ce travail

VI.5. Modèles théoriques d'hygroscopicité (AIOMFAC et E-AIM)

À partir des données thermodynamiques régissant des propriétés de déliquescence et d'efflorescence, il est possible de simuler les diagrammes de déliquescence des particules. C'est par exemple le cas des outils de simulation de type E-AIM (Clegg et al., 1998) et AIOMFAC (Zuend et al., 2008). Le modèle E-AIM permet de prédire l'état physique (solide ou liquide) et les compositions chimiques des aérosols contenant des espèces ioniques inorganiques (NaCl, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, etc.) et/ou des composés organiques d'intérêt atmosphérique (acides glutarique, maléique, malonique, succinique ...) et de construire leur diagramme de stabilité (Figure 2-15).

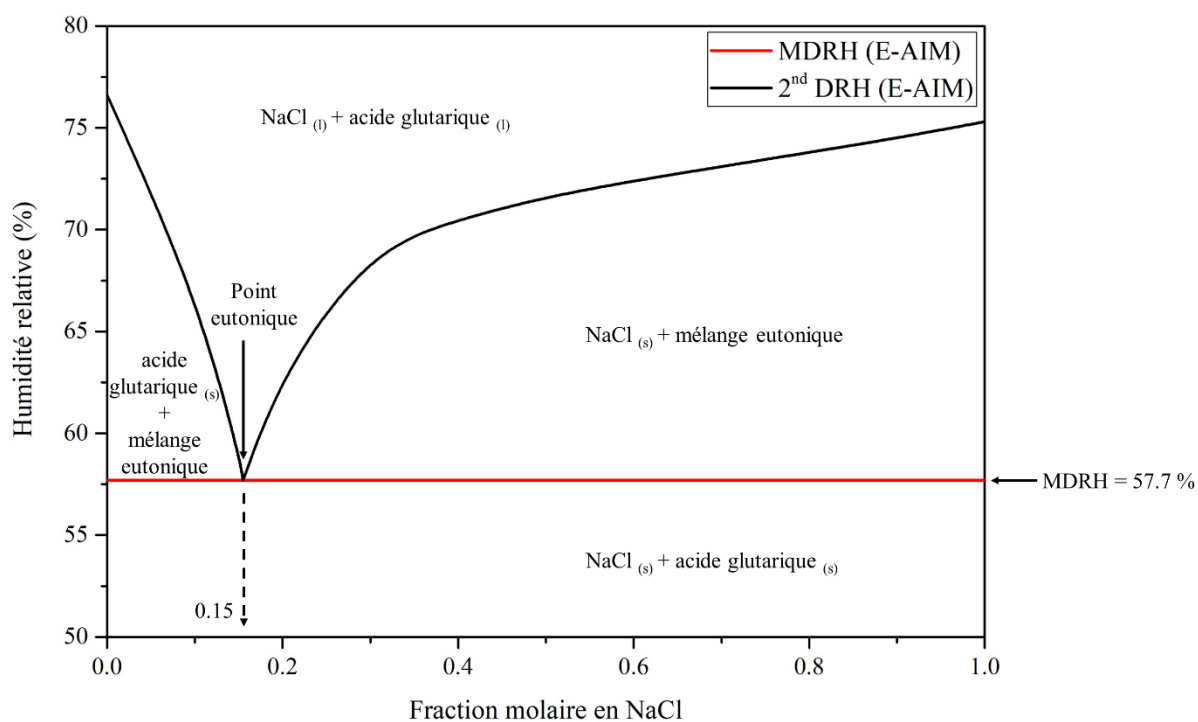


Figure 2-15: Diagramme de déliquescence d'un mélange NaCl:Acide glutarique construit à partir du modèle E-AIM.

La **Figure 2-15** représente le diagramme de déliquescence d'un mélange de NaCl et d'acide glutarique construit à partir du modèle E-AIM. Ce diagramme permet de décrire l'état physique des composés d'un mélange binaire en fonction de l'humidité relative et des fractions molaires des composés. Ainsi, ce diagramme de déliquescence pour le mélange NaCl - acide glutarique peut être décrit comme suit :

- (1) Pour toute valeur d'humidité relative inférieure au MDRH « Mutual Deliquescence Relative Humidity » (57,7%), la particule est composée d'un mélange de NaCl et d'acide glutarique solide quelle que soit leurs fractions molaires.
- (2) Lorsque l'humidité relative et la fraction molaire en NaCl sont respectivement égales à 57,5% et 0,15, on se trouve au point eutonique,
- (3) Pour toute valeur d'humidité relative comprise entre le MDRH et le DRH : (i) lorsque la fraction molaire en NaCl est inférieure à 0,15, la particule se trouve sous forme biphasique où une partie de l'acide glutarique est à l'état solide et une solution aqueuse de NaCl et d'acide glutarique coexistent (ii) lorsque la fraction molaire en NaCl est supérieure à 0,15, une partie du sel se trouve à l'état solide et l'autre partie se trouve à l'état liquide en mélange avec l'acide glutarique.
- (4) Lorsque l'humidité relative est supérieure au DRH, quelle que soit la fraction molaire en sel, on obtient une particule de NaCl et d'acide glutarique à l'état liquide.

Dans ce travail, le modèle E-AIM a permis de calculer théoriquement les points de déliquescence de particules de mélanges afin de les comparer aux données expérimentales. Le modèle permet également de calculer les points d'efflorescence selon le même principe.

VII. Propriété d'évaporation d'une goutte - La loi en d^2

VII.1. Description des écoulements acoustiques

Comme mentionné précédemment, un effet additionnel de l'action de l'onde ultrasonore sur un fluide est la formation d'écoulements acoustiques.

L'écoulement acoustique peut être interne lorsqu'il est proche de la surface de la goutte ou externe lorsqu'il génère des tourbillons à distance de la particule (**Figure 2-16**).

Cet écoulement acoustique peut impacter les transferts entre la phase gazeuse et la phase particulaire en modifiant l'écoulement autour de la goutte de deux façons :

- (1) Le mode de convection à la surface de la goutte ne se fait plus naturellement, ce qui favorise l'évaporation.
- (2) Les tourbillons formés peuvent piéger les molécules en phase gazeuse à proximité de la goutte, réduire le gradient de concentration autour de la surface de la goutte et donc inhiber l'évaporation.

Afin d'étudier les transferts de masse par lévitation acoustique, il est important de décrire l'écoulement acoustique, comme détaillé par **Yarin et al. (1999)**. Il est à noter que les écoulements au sein de la gouttelette ne sont pas considérés dans notre cas.

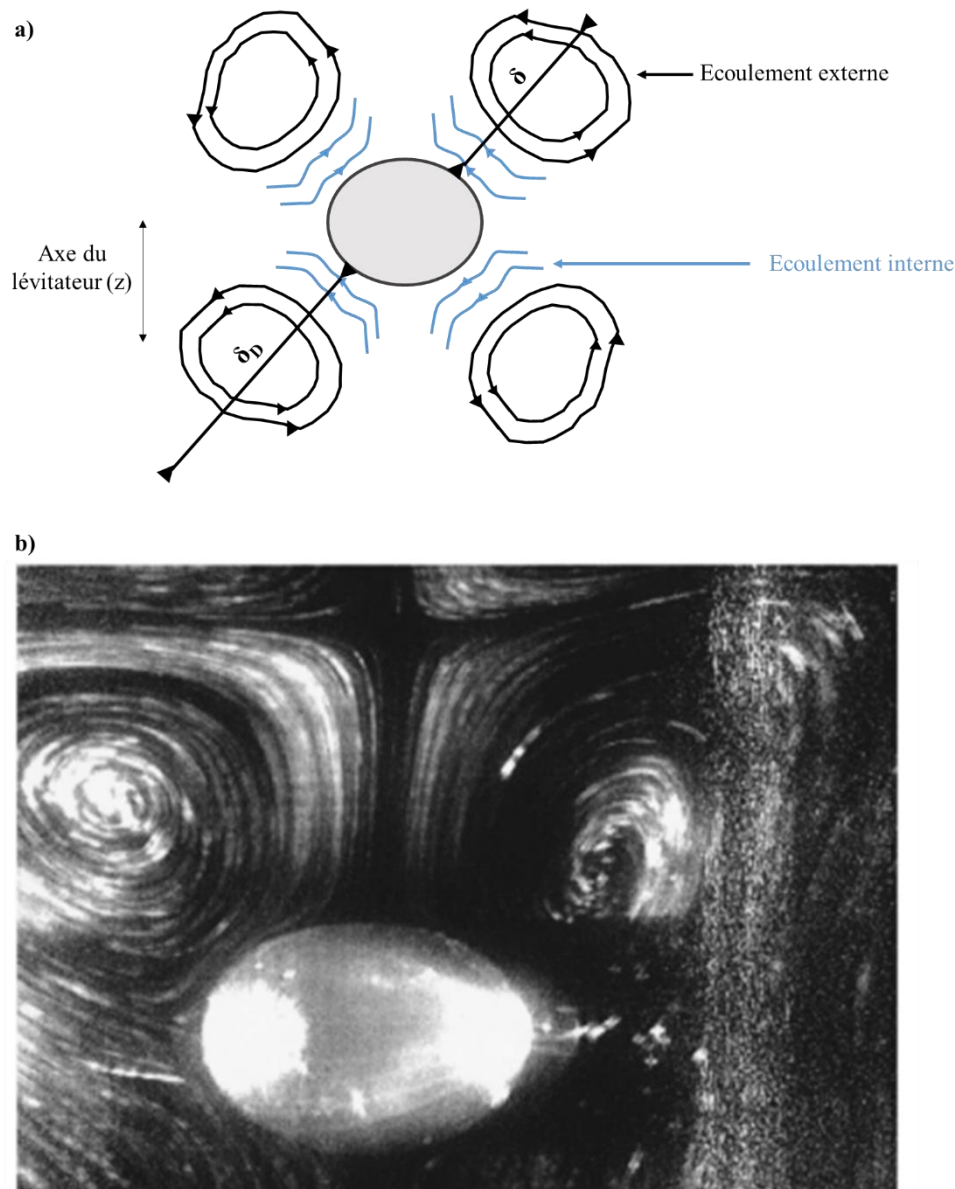


Figure 2-16: Ecoulements acoustiques interne et externe à proximité d'une goutte en lévitation : a) Schéma des lignes d'écoulements interne et externe avec δ l'épaisseur de la couche limite acoustique et δ_D l'épaisseur de la couche de diffusion des molécules b) Photographie d'un tourbillon toroïdal dans le lévitateur autour d'une goutte en lévitation, visualisée par microscopie à nappe de lumière (d'après **Kawahara et al., 2000**).

Le nombre de Reynolds est défini comme le rapport des forces d'inertie (forces extérieures) sur les forces visqueuses (forces de contact entre les particules du fluide) qui sont dues aux composants du fluide. Il permet de caractériser le régime d'un écoulement (laminaire, transitoire ou turbulent) et peut être calculé selon la formule suivante :

$$Re = \frac{\omega \times r_0^2}{\nu_0} \quad (2-18)$$

Où ω est la fréquence angulaire (rad s^{-1}), r_0 le rayon de la goutte (cm) et ν_0 la viscosité cinématique du gaz à proximité de la goutte ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Ce nombre doit être très largement supérieur à 1 pour négliger l'influence des tourbillons à proximité de la surface d'une goutte (**Yarin et al., 1999 ; Wei, 2020**).

Dans le cas de nos expériences, avec une fréquence de 100kHz ($\omega = 628318 \text{ rad sec}^{-1}$), une atmosphère saturée en eau ($\nu_{\text{eau}} = 0,12 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et des particules d'environ 150 μm de diamètre, le nombre de Reynolds a été évalué à 295 ce qui nous a permis de valider nos conditions expérimentales.

Le nombre de Sherwood est un nombre sans dimension qui indique le rapport entre les transports de masse convectif et diffusif (**Yarin et al., 1999 ; Wei, 2020**). Il peut être exprimé comme suit :

$$\overline{Sh} = \frac{K \times |A|}{\sqrt{\omega \times D_0}} \quad (2-19)$$

Avec D_0 , le coefficient de diffusion massique du gaz dans l'azote ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), qui dépend de la nature du gaz et de la température, ω la fréquence angulaire (rad s^{-1}), $|A|$ l'amplitude de vitesse des molécules dans l'onde ultrasonore (cm s^{-1}) et K une constante.

L'amplitude de vitesse $|A|$ des molécules dans l'onde ultrasonore est introduite comme suit par **Wei (2020)** :

$$|A| = \frac{|P_{ac}|}{\rho_{gaz} \times c} \quad (2-20)$$

Avec $|P_{ac}|$, l'amplitude de pression de l'onde acoustique en dyne cm^{-2} , ρ_{gaz} la masse volumique (ici l'azote N_2) en g cm^{-3} et c la vitesse du son dans le milieu en cm s^{-1}

Une dyne correspond à la force nécessaire pour induire une accélération d'un centimètre par seconde sur une masse de 1g (1 dyne équivaut donc à 1 g cm s^{-2}).

La vitesse du son dans l'air, c , dépend de la pression et de la composition de l'atmosphère (ici de l'azote et de l'eau). A partir des données recueillies par **Younglove et al. (1979)**, on en déduit la relation suivante :

$$c = 0,5902 \times T + 336,75 \quad (2-21)$$

Où T est la température en $^{\circ}\text{C}$.

De même, la densité du gaz, ρ_{gaz} , dépend de la température, de la pression, de la composition chimique et de l'humidité relative.

A partir des données rassemblées dans le **Handbook of Chemistry and Physics (61st Edition)**, on obtient :

$$\rho_{\text{gaz}} = -4 \times 10^{-6} \times T + 0,0013 \quad (2-22)$$

Où T est la température en $^{\circ}\text{C}$.

Dans notre cas $|A| = 304 \pm 4 \text{ cm s}^{-1}$.

Le coefficient K dépend des paramètres qui gouvernent le système tels que la pression acoustique, les propriétés du liquide et la taille de la gouttelette. Lorsque le rayon de la gouttelette r_0 est inférieur à la longueur d'onde de l'onde ultra sonore ($\lambda = 3.5 \text{ mm}$ dans les conditions standard) on a :

$$K = \left(\frac{45}{4\pi}\right)^{1/2} = 1,89 \quad (2-23)$$

Dans notre cas, cette condition est validée car le diamètre des gouttes est environ égal à $150 \mu\text{m}$.

Le coefficient de diffusion de l'eau dans l'azote a été déterminé à partir de l'équation suivante (Marrero et al., 1972) :

$$D_0 = 1,87 \times 10^{-6} \times T^{2,072} \quad (2-24)$$

Où D_0 est le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ et T la température en K.

Dans le cas spécifique de gouttes de linalool pur (Chapitre 4 - Section IV), le coefficient de diffusion du linalool dans l'air est de $0,5175 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ à 25°C (Niinemets et al., 2002).

Dans nos conditions expérimentales, le nombre de Sherwood (\overline{Sh}) a été évalué à environ 1,44, permettant de caractériser le transport de masse comme majoritairement convectif.

Le nombre de Strouhal décrit les mécanismes de circulation oscillante. Si ce nombre est très largement supérieur à 1, l'écoulement est alors considéré comme oscillatoire. La réciproque du nombre de Strouhal peut être calculée comme suit :

$$S^{-1} = \frac{|A|}{\omega \times r_0} \ll 1 \quad (2-25)$$

Dans le cadre de ces expériences, $|A|$, l'amplitude de vitesse des molécules (équation 2-9), vaut $304 \pm 4 \text{ cm s}^{-1}$ et r_0 le rayon de la gouttelette est égale à $75 \mu\text{m}$. Cette valeur a donc été évaluée à 0,06, permettant d'établir le caractère oscillatoire de l'écoulement. Par conséquent, les molécules en phase gazeuse se déplacent peu par rapport à la taille de la particule.

Une comparaison de l'épaisseur des couches limites acoustiques (δ) et de diffusion des molécules (δ_D) peut également être effectuée (Figure 2-16). La couche limite acoustique représente l'épaisseur dans laquelle les écoulements interne et externe s'établissent tandis que la couche de diffusion représente la zone dans laquelle les transferts entre la particule et la phase gazeuse ont lieu (Figure 2-16).

L'épaisseur de la couche limite acoustique (δ) peut être calculée comme suit :

$$\delta = \left(\frac{2 \times v_0}{\omega} \right)^{1/2} \quad (2-26)$$

Et l'épaisseur de la couche de diffusion se détermine de la façon suivante :

$$\delta_D = \left(\frac{D_0 \times r_0}{|A|} \right)^{1/2} \quad (2-27)$$

Avec v_0 , la viscosité du gaz saturé en eau ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), ω la fréquence angulaire (rad s^{-1}), D_0 le coefficient de diffusion massique en phase gazeuse ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $|A|$ l'amplitude de vitesse des molécules dans l'onde ultrasonore (cm s^{-1} , **équation 2-9**) et r_0 le rayon de la particule (cm).

Dans nos expériences, avec une viscosité cinématique de l'azote saturé en eau (v_0) de $0,12 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, une fréquence angulaire de 62832 rad s^{-1} , un coefficient de diffusion de l'eau dans l'azote de $0,252 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, une amplitude de vitesse de $304 \pm 4 \text{ cm s}^{-1}$ et une particule de $150 \mu\text{m}$ de diamètre on obtient :

$$\delta = 7 \times 10^{-4} < \delta_D = 3,5 \times 10^{-3} \sim r_0 = 7,5 \times 10^{-3} \quad (2-28)$$

Ce qui signifie que l'épaisseur de la couche de diffusion acoustique est inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion des molécules entre la particule et le reste de la cellule environnementale.

Zaitone et al. (2018) ont montré l'importance du flux gazeux sur les transferts entre les phases gazeuse et particulaire. Celui-ci doit être assez élevé pour pouvoir pénétrer à l'intérieur de cet écoulement acoustique, sans perturber la stabilité de la particule. Selon **Yarin, et al. (1999)**, le débit gazeux doit être inférieur à $0,5 \text{ L min}^{-1}$ pour limiter l'influence du flux sur les processus d'évaporation. Dans cette étude, le débit gazeux dans la cellule a été fixé à $0,370 \text{ L min}^{-1}$.

VII.2. La loi en d^2

VII.2.1. Principe de la loi en d^2

L'évolution de la taille de la particule lors de l'évaporation peut être comparée à la loi en d^2 qui décrit l'évolution du rapport du diamètre de la particule (d) sur son diamètre initial (d_0) lors de ce processus (**Yarin et al., 1999 ; Wei, 2020**). L'évolution de ce rapport est ainsi déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{d^2}{d_0^2} = 1 - \frac{K_*}{d_0^2} \times t \quad (2-29)$$

Avec d , le diamètre de la goutte en cm, d_0 le diamètre initial de la goutte en cm, t le temps en s et K_* , le degré d'évaporation de la goutte en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

K_* représente la vitesse d'évaporation de la goutte au cours du temps et dépend des paramètres de l'onde ultrasonore et des propriétés physico-chimiques de la goutte. Elle peut être définie comme suit :

$$K_* = \left(\frac{45}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \times |A| \times \left(\frac{D_0}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{(c_{sb} - c_{s\infty})}{\rho_l} \quad (2-30)$$

Où $|A|$ est l'amplitude de vitesse des molécules en cm s^{-1} (équation 2-20), D_0 le coefficient de diffusion du composé dans le gaz en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, ω la fréquence angulaire de l'onde ultrasonore en rad s^{-1} , c_{sb} la concentration massique en composé à proximité de la goutte en g cm^{-3} , $c_{s\infty}$ la concentration massique en composé au sein de la cellule environnementale en g cm^{-3} et ρ_l la masse volumique de la goutte en g cm^{-3} .

La concentration en composé dans la phase gazeuse à proximité de la goutte est exprimée dans l'équation 2-20 par le terme c_{sb} . Elle dépend de la composition de la goutte et de la température. A partir de la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$c_{sb} = \frac{P_{vap} \times M}{R \times T} \times (1 - i \times Z_s) \quad (2-31)$$

Où P_{vap} correspond à la pression de vapeur saturante du composé volatil présent dans la goutte en Pa à la température T , M sa masse molaire en g mol^{-1} , R la constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la température à proximité de la goutte en K, i le facteur de Van't Hoff et Z_s la fraction molaire en sel au sein de la goutte.

Le facteur de Van't Hoff est un facteur sans unité qui exprime la quantité de particules ou d'ions qui sont réellement produites par la dissolution d'une mole de soluté. Dans le cas du chlorure de sodium et du sulfate d'ammonium, i est respectivement égal à 2 et 3. Il peut être défini comme suit :

$$i = \alpha \times n + (1 - \alpha) \quad (2-32)$$

Avec α , le coefficient de dissociation et n , le nombre d'ions dissociés.

La fraction molaire Z_s dépend uniquement de la quantité de sel présent dans la goutte. On a :

$$Z_s = \frac{n_{sel}}{n_{total}} \quad (2-33)$$

Où n_{sel} est la quantité de matière en sel en mol et n_{total} est la quantité de matière totale présente dans la goutte. Dans le cas d'une goutte sans sel, Z_s est égal à 0.

La concentration en composé au sein de la cellule, $c_{s\infty}$ (équation 2-27) peut être décrite comme suit :

$$c_{s\infty} = \%RH \times c_{sb} \quad (2-34)$$

Où c_{sb} est la concentration en composé à proximité de la goutte en $g\ cm^{-3}$ (équation 2-27) et $\%RH$ est l'humidité relative en %.

Enfin, K_* (équation 2-26) dépend également de la densité de la goutte ρ_l , cette dernière dépendant de la composition chimique de la goutte ainsi que de la température.

Dans le cas d'une goutte d'eau, la densité de la goutte augmente avec la température. Les valeurs de densité de l'eau en fonction de la température sont décrites dans **The Handbook of Chemistry and Physics (82nd Edition)**.

Dans le cas d'une goutte de sel, la variation de la densité de la goutte en fonction de la température et de la concentration peut être définie comme suit (Novotny et al., 1988):

$$\rho_{l, sel} = \rho_{l(eau, T^{\circ}C)} + A \times c + B \times 10^{-2} \times c \times T + C \times c \times T^2 + D \times c^{\frac{3}{2}} + E \times c^{\frac{3}{2}} \times T + F \times c^{\frac{3}{2}} \times T^2 \quad (2-35)$$

Où ρ_l est la masse volumique d'une goutte d'eau à la même température en $kg\ m^{-3}$, T est la température de la goutte en $^{\circ}C$, c est la concentration en sel dans la goutte en $mol\ L^{-1}$ et les termes A à F sont des constantes propres à chaque sel (Tableau 2-5).

Tableau 2-5: Constantes de l'équation 2-32 exprimant la densité de solutions de sels en fonction de leur concentration et de la température.

Sel	$A \times 10^{-2}$	$-B \times 10$	$C \times 10^3$	$-D$	$E \times 10^2$	$-F \times 10^4$
NaCl	0,4485	0,9634	0,6136	2,712	1,009	0
$(NH_4)_2SO_4$	0,8878	2,258	2,241	13,43	8,457	7,462

Dans le cas d'un mélange, sa densité dépend de la fraction volumique de chacun des composés. On obtient alors :

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{\rho_A \times V_A + \rho_B \times V_B}{V_A + V_B} \quad (2-36)$$

Avec ρ_A et ρ_B les masses volumiques des composés A et B et V_A et V_B les volumes des composés A et B respectivement.

VII.2.2. Calcul des incertitudes

Les incertitudes systématiques théoriques associées aux différentes grandeurs ont été évaluées à partir de la loi de propagation des erreurs (**Ku et al., 1966 ; Bevington et al., 1969**) comme suit :

$$\Delta^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times \Delta^2(x_i) + 2 \times \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \times \frac{\partial f}{\partial x_j} \times \Delta(x_i) \times \Delta(x_j) \times r(x_i, x_j) \quad (2-37)$$

Où $\Delta(y)$ est l'incertitude systématique sur la mesure, $\left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]$ est la dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable x_i , $\Delta(x_i)$ est l'incertitude sur la variable x_i , et $r(x_i, x_j)$ est le coefficient de corrélation entre les variables x_i et x_j .

Les incertitudes systématiques théoriques ont été calculées à partir des incertitudes des mesures de la taille de la goutte ($\pm 2 \mu\text{m}$), de l'humidité relative ($\pm 1,5\%$) et de la température ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

Les incertitudes statistiques expérimentales ont été calculées à partir de l'incertitude sur la pente de la droite.

Enfin, les incertitudes expérimentales sur les valeurs de K_* sont calculées comme suit :

$$\frac{\Delta K_*}{K_*} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K_*}{K_*} \right)_{\text{systématique}}^2 + \left(\frac{\Delta K_*}{K_*} \right)_{\text{statistique}}^2} \quad (2-38)$$

On obtient une incertitude théorique sur K_* d'environ $60 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (selon notre connaissance précise des paramètres utilisés dans chaque équation) et une incertitude expérimentale d'environ $10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ selon les expériences.

VII.2.3. Exemple de l'étude de l'évaporation d'une goutte d'eau

Pour valider l'utilisation de la théorie de la loi en d^2 et pour expliquer les résultats obtenus avec notre dispositif expérimental, nous avons étudié le processus d'évaporation de gouttes d'eau pure. La **Figure 2-17** montre les processus d'évaporation de deux gouttes d'eau de tailles initiales différentes (188 et 272 μm). Cette figure représente l'évolution des rapports (théorique et expérimentaux) du diamètre au carré de la particule sur son diamètre initial au carré (d^2/d_0^2) en fonction du temps. La pente de la droite correspond à la vitesse d'évaporation de la goutte (K^*/d_0^2).

Les deux processus d'évaporation ont été conduits dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire à 91 % d'humidité relative et à 28°C. Dans les deux cas on observe une diminution linéaire du ratio d^2/d_0^2 en accord avec la théorie, due à l'évaporation progressive de la goutte. La goutte (a) s'évapore à une vitesse de $(120 \pm 12) \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ tandis que la goutte (b) s'évapore à $(123 \pm 15) \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Théoriquement, les 2 gouttes s'évaporent respectivement à $(90 \pm 61) \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ et $(89 \pm 67) \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, c'est-à-dire moins rapidement que ce qui est observé expérimentalement. Ceci peut être expliqué par un échauffement local de la goutte due à l'onde ultrasonore, une goutte d'eau pouvant voir sa température augmenter d'environ $0,19 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ (Duranty et al., 2020). La pression acoustique ainsi que les écoulements provoqués par l'onde acoustique (**Chapitre 2 – Sections I et VII**) peuvent également perturber les processus d'évaporation des gouttelettes.

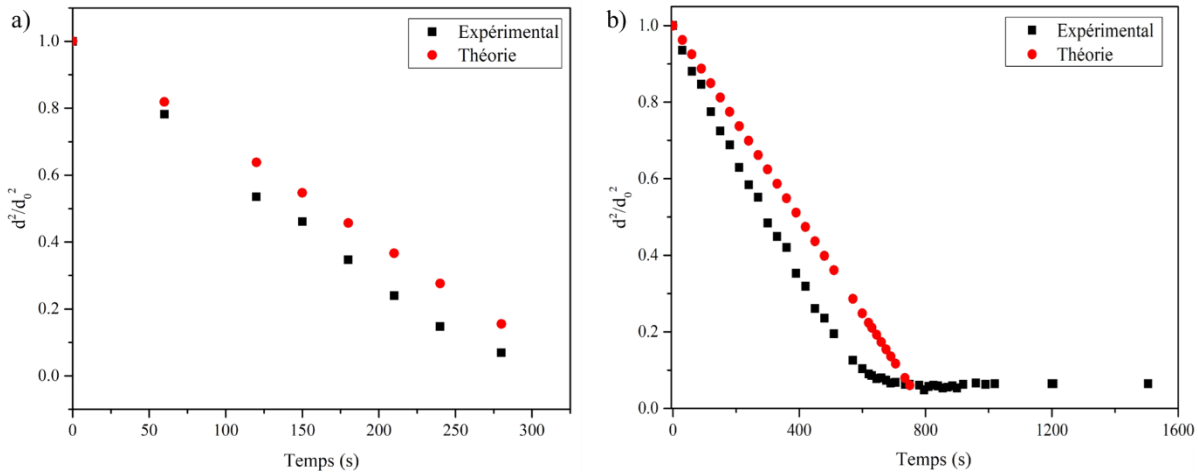


Figure 2-17 : Evolution du rapport d^2/d_0^2 pour une goutte d'eau en lévitation (a) de taille initiale égale à 188 μm à 91 % d'humidité relative et 28,3 °C (b) de taille initiale 272 μm à 91 % d'humidité relative et 28°C . Les points expérimentaux sont représentés en noir et les points théoriques, calculés à partir de la théorie de la loi en d^2 , en rouge.

Dans le cas de la goutte (b), une stabilisation de la taille à partir de 600 s environ est observée. Ceci s'explique par l'obtention d'un équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire et la

diminution des échanges gazeux. Notons que la taille de stabilisation de la goutte est de $70\ \mu\text{m}$ et son taux d'évaporation à la fin de l'évaporation est de $\sim 94\%$.

Contrairement à la goutte (b), la goutte (a) ne se stabilise pas et chute après 280 s. Cette chute intervient lorsque la taille de la particule atteint $50\ \mu\text{m}$. Dans nos conditions expérimentales, en dessous de cette taille, il est compliqué de maintenir les gouttes en lévitation en dessous de cette taille. L'évaporation de gouttes d'eau en lévitation a déjà été étudiée à plusieurs reprises (**Combe et Donaldson, 2017** ; **Maruyama et Hasegawa, 2020**). Les résultats obtenus sont cependant difficilement comparables car les expériences ont chacune été effectuées dans des conditions d'humidité relative et de tailles initiales de particules différentes. Par exemple, **Combe et al (2017)** ont travaillé sur l'évaporation de gouttes d'eau en lévitation acoustique mais à 0% d'humidité relative et avec des diamètres initiaux compris entre 600 et $700\ \mu\text{m}$. Leur vitesse d'évaporation est donc logiquement beaucoup plus rapide ($8200\ \mu\text{m}^2\ \text{s}^{-1}$) que dans notre cas (environ $125\ \mu\text{m}^2\ \text{sec}^{-1}$ à 92% d'RH). **Maruyama et al., 2020** ont également étudié l'évaporation de gouttes d'eau en lévitation acoustique mais avec des diamètres initiaux supérieurs à $1,5\ \text{mm}$ et des humidités relatives de 50% . Leur vitesse d'évaporation est par conséquent plus rapide ($1605\ \mu\text{m}^2\ \text{s}^{-1}$) que dans nos conditions. Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie de la loi en d^2 aux incertitudes près, ce qui permet de valider notre méthodologie dans le cas de gouttes d'eau. Dans le cadre plus large de cette thèse, la théorie de la loi en d^2 a été discutée et appliquée par la suite à l'ensemble des expériences d'évaporation effectuées.

***Chapitre 3 : Développement méthodologique
pour l'étude de l'évaporation d'une goutte
en lévitation par spectrométrie de masse à
temps de vol par transfert protonique (PTR-
TOF-MS)***

Les propriétés physico-chimiques des aérosols peuvent être étudiées à différents niveaux de complexité, en commençant par une simple mesure de la taille des particules, jusqu'à la caractérisation chimique de leurs phases gazeuse et particulaire. Le partage des molécules entre les phases gazeuse et condensée est aussi une propriété importante de l'aérosol. Il dépend de la composition chimique des différentes phases et de la diffusion des molécules entre ces phases. Cette propriété de l'aérosol est régie principalement par deux types de processus : la condensation et l'évaporation, qui dépendent toutes les deux de la température.

Aujourd'hui, plusieurs méthodologies sont utilisées pour étudier les processus d'évaporation des aérosols :

- des modèles, tels que le modèle VBS (Volatility-Basis Set) développé par **Donahue et al. (2006)**.
- des techniques expérimentales telles que les méthodes thermiques (**Kolesar et al., 2015**), de dilution isothermique (**Louvaris et al., 2017**) ou les techniques de lévitations acoustique, optique et par balance électrodynamique (**Davies et al., 2012 ; Combe et al., 2017 ; Maruyama et al., 2020**)

Actuellement, les techniques d'étude des particules à l'échelle unique offrent de nombreux avantages. Les expériences peuvent être effectuées sur la même particule pendant un temps suffisamment long et dans des conditions expérimentales qui sont contrôlables. La taille ainsi que la composition chimique de la particule peuvent être étudiées grâce à des méthodologies non intrusives telles que la microscopie et des techniques de spectrométrie Raman (**Lee et al., 2007; Reid, 2009; Tang et al., 2019; Liang et al., 2022**) ou UV-Visible (**Cohen et al., 2020**). Cependant, dans ces études, seule l'évolution de la particule est suivie, il existe un réel manque de connaissances sur la composition chimique de la phase gazeuse environnant l'aérosol. A notre connaissance, aucune méthode d'analyse de cette phase n'a été couplée jusqu'ici à la lévitation acoustique.

L'objectif de ce travail a été de développer et de valider un nouveau couplage entre un lévificateur acoustique et un spectromètre de masse à temps de vol par transfert protonique, afin de suivre in situ l'évolution de la composition chimique de la phase gazeuse de l'aérosol à l'échelle unique. Ce chapitre regroupe deux études qui ont permis d'initier puis développer ce couplage. La première partie de ce chapitre présente l'étude de la caractérisation chimique de la phase gazeuse circulant dans la cellule environnementale du nouveau couplage. La deuxième partie présente une étude des processus d'évaporation de gouttelettes d'éthanol dilué dans de l'eau, afin de valider les choix effectués.

I. Caractérisation de la phase gazeuse

Dans cette étude, le couplage réunissant un module de calibration (le LCU), un lévificateur acoustique et un PTR-TOF-MS a été développé. Lors de ces expériences, aucune gouttelette n'a été générée en

l'évitation ; il s'est agi seulement de caractériser la composition chimique de la phase gazeuse générée par le LCU, circulant au travers de la cellule environnementale pour être caractérisée au cours du temps par spectrométrie de masse. Notons que les premières manipulations ont d'abord été réalisées avec le module de calibration directement connecté au PTR-TOF-MS pour la meilleure validation possible du montage.

La caractérisation de la phase gazeuse par PTR-TOF-MS a permis de mieux comprendre le comportement et les interactions de différents composés vis-à-vis du système expérimental (adsorption sur les parois, fuites, etc.) et d'identifier comment l'ajout de la cellule de lévitation impacte la sensibilité de l'instrument et les limites de quantification, pour permettre in fine l'étude des processus d'évaporation dans la suite de ce travail.

I.1. Choix des composés

Pour caractériser la phase gazeuse circulant dans la cellule de lévitation, les composés organiques d'intérêt ont été choisis sur la base de 4 critères : (1) leur intérêt atmosphérique (2) leur détectabilité par PTR-TOF-MS (3) la variété de leurs propriétés physico-chimiques (volatilité, polarité, etc.) (4) leur solubilité dans l'eau, suffisamment élevée pour préparer des solutions susceptibles d'être générées en phase gazeuse par le LCU.

La **Figure 3-1** présente les différents composés organiques sélectionnés dans cette étude. L'éthanol (Scharlau, pureté 99,9%) est un composé organique volatil principalement d'origine anthropique dans l'atmosphère. Ses émissions sont principalement liées à la fabrication et l'utilisation de solvants mais il est également issu de la combustion incomplète des biocarburants. L'éthanol s'ajoute alors à la charge atmosphérique des composés organiques volatils oxygénés, pouvant ainsi contribuer à la formation de smog photochimique et d'ozone. Il est très soluble dans l'eau (**Tableau 3-1**), et pourra donc être éliminé par dissolution dans les eaux de pluie et de surface. Malgré sa forte solubilité, ces puits ne sont pas suffisants pour éliminer l'excès d'éthanol présent dans l'atmosphère, en raison de son utilisation accrue.

Le pinanediol (**2,6,6-Trimethylbicycloheptane-2,3-diol** ; Sigma Aldrich, pureté 99%) est un composé organique d'origine biogénique. Il est, dans une approche VBS (**Donahue et al., 2012**), considéré comme un composé organique de volatilité intermédiaire ($C^* = 6,78 \times 10^4 \mu\text{g m}^{-3}$) et va donc se retrouver majoritairement en phase gazeuse à température ambiante. Le pinanediol est issu de l'oxydation de l' α -pinène par le radical OH et à ce titre considéré comme un des précurseurs de l'aérosol organique secondaire par oxydation avec ce même radical.

L'isopinocampheol (trimethylbicycloheptan-3-ol ; Sigma Aldrich, pureté 98%) a été sélectionné comme étant un dérivé hydroxylé de l' α -pinène. Il est, tout comme le pinanediol, considéré comme

un composé organique de volatilité intermédiaire ($C^* = 2,29 \times 10^5 \mu\text{g m}^{-3}$) mais est très peu soluble dans l'eau.

Le linalool (**3,7-dimethylocta-1,6-dien-3-ol**, Sigma Aldrich, pureté 97%) est un terpène oxygéné non cyclique émis par certains types de végétation, tels que les lavandiers, le basilic ou les pins. Il est couramment utilisé dans les produits cosmétiques, en raison de son odeur de fleurs fraîches (**Yazar et al., 2011**). Le linalool est aussi considéré comme un composé organique de volatilité intermédiaire (IVOC) et se retrouve donc majoritairement présent en phase gazeuse ($1,7 \cdot 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$). En phase gazeuse, l'ozonolyse du linalool engendre la formation de produits d'oxydation de plus faibles volatilités et donc in fine de nouvelles particules (**Chen et al., 2009 ; Sun et al., 2012**). Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le **Tableau 3-1**.

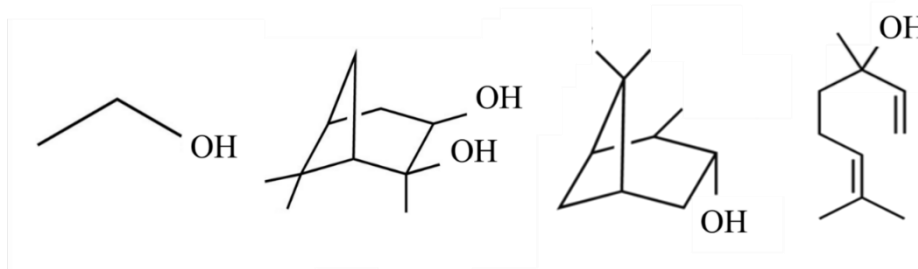


Figure 3-1: Composés organiques sélectionnés dans cette étude. De gauche à droite: l'éthanol, le pinanediol, l'isopinocampheol et le linalool.

Tableau 3-1: Propriétés physico-chimiques des composés étudiés.

Composé	Formule chimique	Masse molaire (g mol^{-1})	Solubilité à 298 K en fraction molaire	Pression de vapeur saturante (Pa)	Fragments majoritaires (m/z)
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,39	$7,91 \times 10^3$ (298 K)	47
Pinanediol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	170,25	$2,21 \times 10^{-4}$	$9,33 \times 10^{-1}$ (295 K)	135 et 153
Isopinocampheol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154,25	$1,08 \times 10^{-4}$	3,68 (298 K)	81 et 137
Linalool	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154,25	$1,85 \times 10^{-4}$	27,3 (298 K)	81 et 137

I.2. Etalonnage et validation

Dans un premier temps, il a été important de vérifier (1) l'étanchéité du système (2) la linéarité et la répétabilité de l'instrument sur les gammes de concentrations utilisées dans cette étude pour chacun

des composés sélectionnés. Au cours des manipulations des fuites au niveau des connectiques du couplage, de la cellule environnementale et de la vis micrométrique du lévitateur acoustique ont été détectées. Une optimisation du couplage a été effectuée afin de minimiser au mieux la perte des composés organiques étudiés lorsque ceux-ci sont peu volatils. Voici les résultats obtenus après l'optimisation du couplage.

1.2.1. Pinanediol

Le suivi temporel des intensités des pics obtenus à m/z 135 et 153, a été effectué pour quantifier l'évolution de la concentration en phase gazeuse du pinanediol avec la cellule de lévitation et sans cellule de lévitation (**Figure 3-2**). Dans le cas des expériences effectuées sans lévitateur acoustique, la **Figure 3-2a** montre une stabilisation des signaux après environ 15 min et ce pour chaque changement de concentration en phase gazeuse.

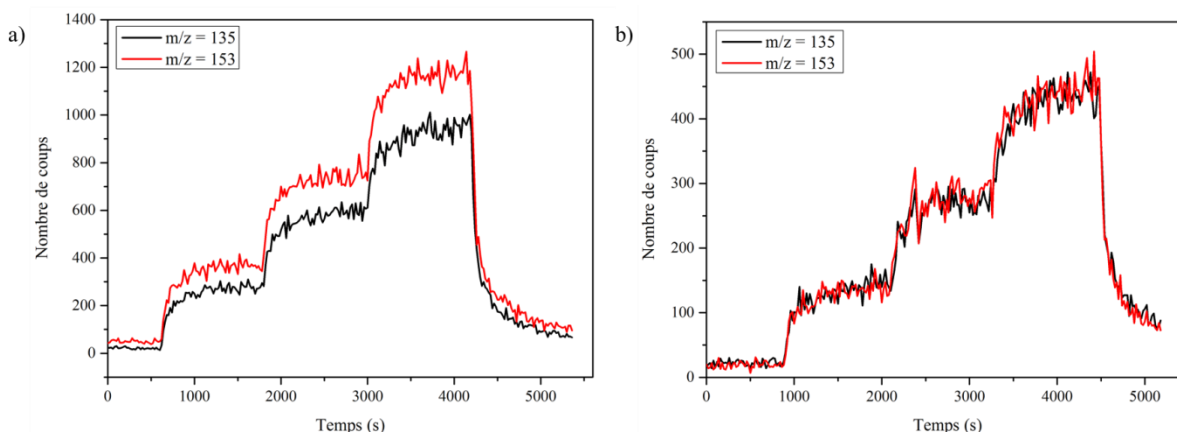


Figure 3-2: Evolution temporelle des intensités des pics suivies à m/z 135 et 153, montrant la variation de la concentration en pinanediol, à 65% d'humidité relative a) en l'absence puis b) en présence du lévitateur acoustique positionné entre le LCU générant le mélange gazeux et le PTR-TOF-MS.

Une fois l'injection de pinanediol stoppée (autour de 4200 s), le système est balayé par un flux d'azote, jusqu'à atteindre une concentration en composé proche de zéro, après 1200 s. La stabilisation lente des signaux lors des changements de concentration puis la lenteur du nettoyage du système démontre une forte adsorption du composé, plus particulièrement observée au niveau des connectiques entre le LCU et le PTR-TOF-MS qui ne sont pas chauffées. Dans le cas des expériences effectuées avec le lévitateur acoustique (**Figure 3-2b**), les signaux ne se stabilisent pas. Cela peut être dû au dépôt du composé sur les parois de la cellule environnementale et sur les connectiques entre les différents instruments.

La faible pression de vapeur saturante du pinanediol (**Tableau 3-1**) explique ces temps d'équilibre plus longs, avec des temps de passivation des parois plus importants.

Les courbes d'étalonnage obtenues sans lévitateur puis avec lévitateur sont présentées sur la **Figure 3-3**. Elles permettent de valider la linéarité de la réponse de l'instrument pour différentes concentrations de pinanediol en phase gazeuse, avec ou sans lévitateur acoustique. Cependant, la sensibilité du PTR-TOF-MS calculée à partir de ces courbes est de $1,44 \text{ cps s}^{-1} \text{ ppb}^{-1}$ sans lévitateur puis de $0,54 \text{ cps s}^{-1} \text{ ppb}^{-1}$ avec le lévitateur (dans le cas du couplage). Cette perte de sensibilité peut éventuellement s'expliquer par des microfuites au niveau de la cellule environnementale et de la vis micrométrique, mais aussi par l'augmentation de la surface potentielle d'adsorption du composé.

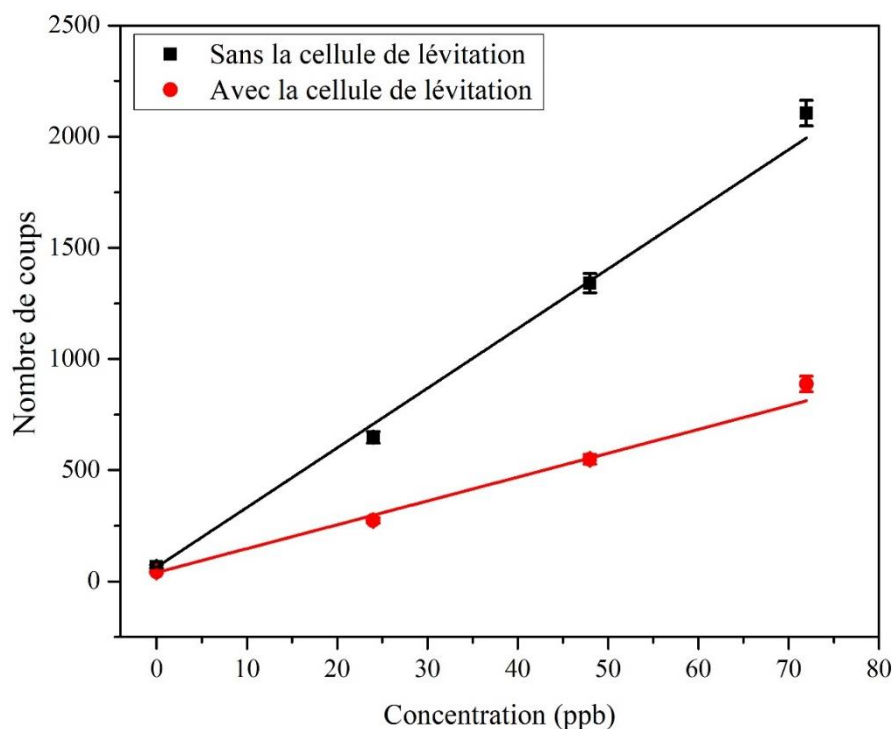


Figure 3-3: Courbe d'étalonnage de la réponse du PTR-TOF-MS en fonction de la concentration en pinanediol (suivie à m/z 135 et 153), cumulées à 65% d'humidité relative avec et sans cellule environnementale (lévitateur acoustique).

L'évolution de la sensibilité du spectromètre de masse en fonction de l'humidité relative RH a également été étudiée sans lévitateur (**Figure 3-4**). La **Figure 3-4** montre une diminution de la sensibilité du PTR-TOF-MS lors d'une augmentation de RH. Cette diminution est d'autant plus importante à m/z 135. Cette variation de sensibilité sera donc à prendre en compte lors des expériences effectuées à différentes humidités relatives.

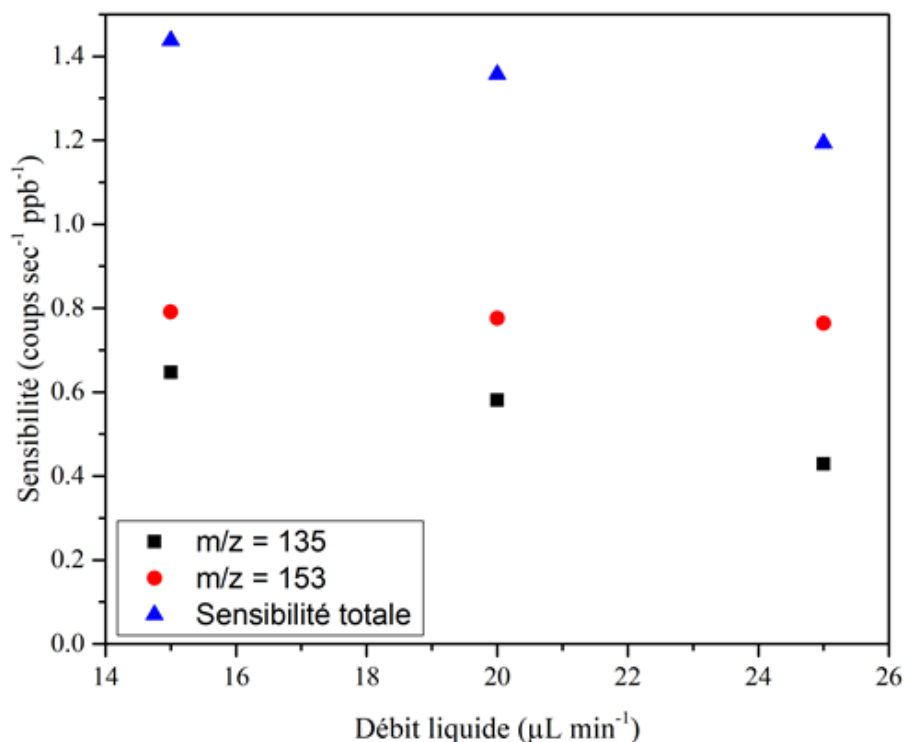


Figure 3-4: Evolution de la sensibilité du PTR-TOF-MS pour le pinanediol en fonction des débits sans lévitateur acoustique.

Au vu de la forte adsorption du pinanediol sur les parois de la cellule environnementale et des connectiques du couplage entre les différents instruments, ce composé n'a pas été retenu par la suite dans le développement de cette thèse.

1.2.2. Isopinocamphéol

Une démarche similaire a été entreprise pour l'isopinocamphéol. La mesure de l'évolution de la concentration en isopinocamphéol en phase gazeuse a été effectuée à m/z 81 et 137. Elle est présentée sur la **Figure 3-5**, où on peut voir que les différents niveaux de concentration étudiés ne sont jamais stabilisés, démontrant une forte interaction de l'isopinocamphéol avec les surfaces internes des différents éléments du couplage.

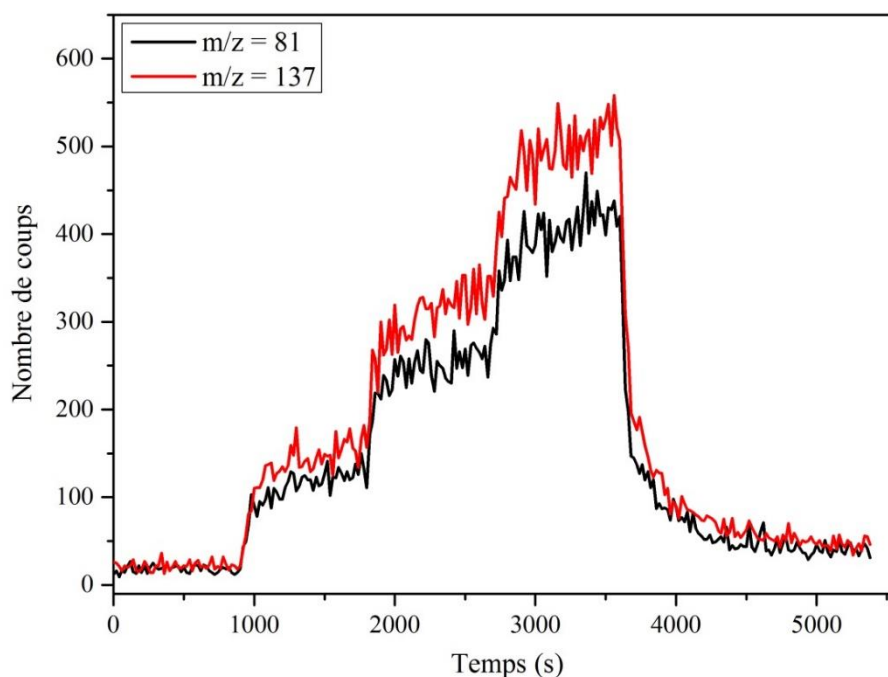


Figure 3-5: Evolution temporelle des intensités des pics suivies à m/z 81 et 137, montrant la variation de la concentration en isopinocamphéol, mesurée à 70% d'humidité relative, dans le cas du couplage complet (ie avec lévitateur acoustique).

La courbe d'étalonnage de la concentration en isopinocamphéol, effectuée dans la configuration LCU-lévitateur acoustique-PTR-TOF-MS, est présentée en **Figure 3-6**. Elle met en évidence la linéarité de la réponse du spectromètre de masse pour ce composé. La sensibilité du PTR-TOF-MS obtenue lors de ces expériences est de $(1,26 \pm 0,02)$ cps Hz ppb⁻¹, soit 2,3 fois supérieure à la sensibilité observée dans le cas précédent du pinanediol. Néanmoins, et comme précédemment, les pertes d'isopinocamphéol sur les parois sont importantes aussi nous ne l'avons finalement pas retenu pour la suite des travaux.

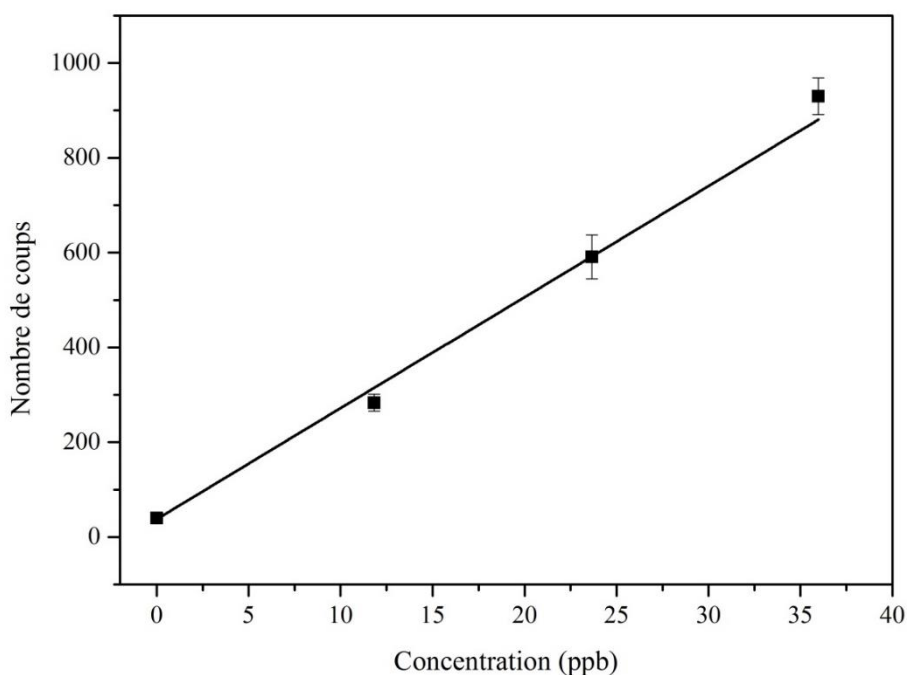


Figure 3-6: Droite d'étalonnage de la concentration en isopinocampheol, suivies à m/z 81 et 137 (nombre de coups sommés) pour 70% d'humidité relative, en présence du lévitateur acoustique

1.2.3. Linalool

Le suivi temporel de l'intensité des pics mesurés à m/z 81 et 137 a été utilisé pour quantifier l'évolution de la concentration en linalool en phase gazeuse. Il a été réalisé sans puis avec la cellule de lévitation (**Figure 3-7**).

La stabilisation rapide des signaux observés lors des changements de concentration démontre la faible adsorption du composé sur la connectique et les parois de la cellule, permettant de valider l'utilisation du linalool comme composé modèle pour nos études. Contrairement aux cas des deux molécules précédentes (les pinanediol et isopinocampheol), les signaux observés en linalool reviennent rapidement à la ligne de base et ce même en présence de la cellule environnementale.

Les droites d'étalonnage de la concentration en linalool, obtenues sans puis avec la cellule de lévitation, sont présentées en **Figure 3-8**. Elles mettent en évidence la linéarité de la réponse du spectromètre de masse, avec une sensibilité respective de $3,05 \text{ cps Hz ppb}^{-1}$ et de $1,15 (\pm 0,08) \text{ cps Hz ppb}^{-1}$ en absence puis en présence de la cellule.

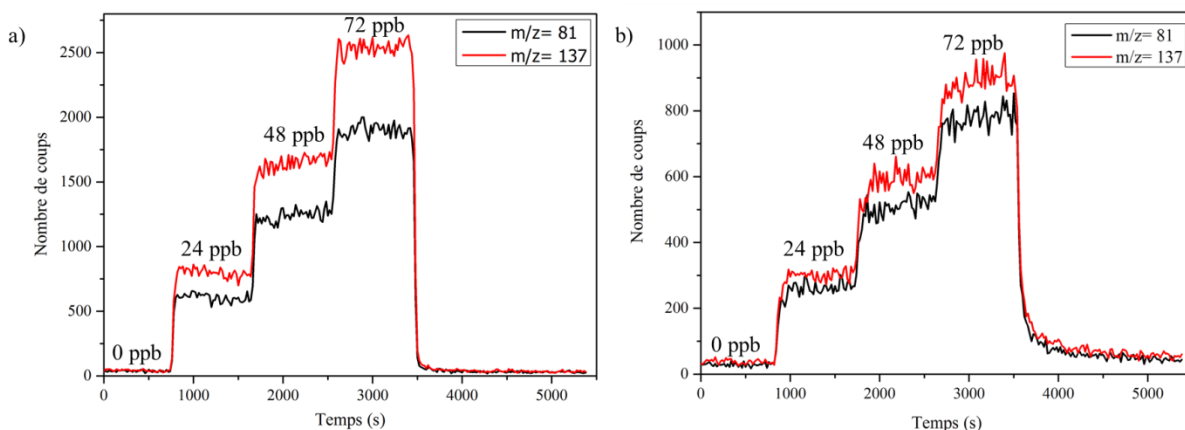


Figure 3-7: Evolution de la réponse du PTR-TOF-MS à m/z 81 et 137, pour différentes concentrations relatives en linalool, mesurée à 67% d'humidité relative a) avec le LCU directement connecté au PTR-TOF-MS b) dans la configuration LCU – cellule - PTR-TOF-MS.

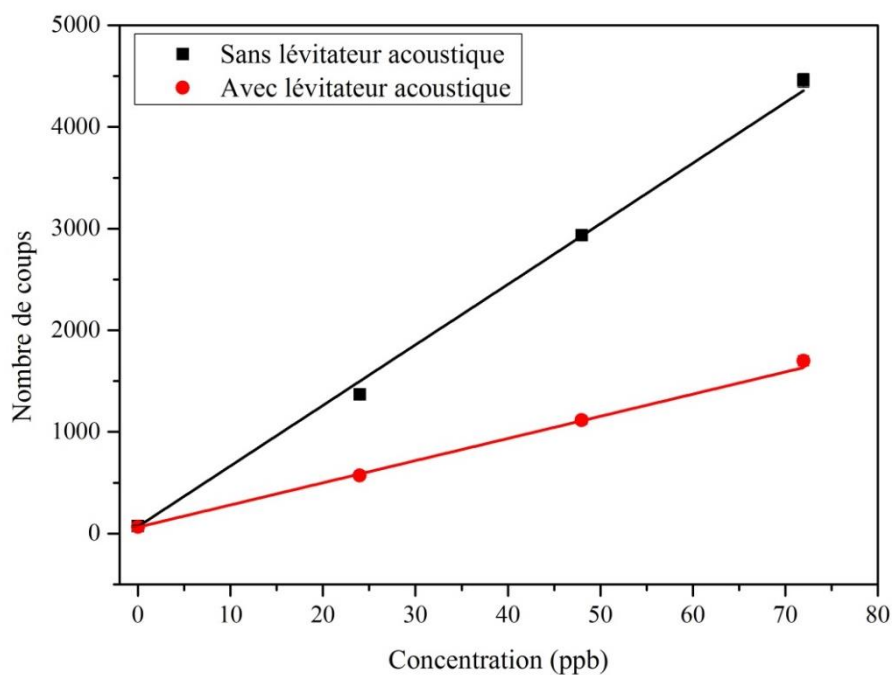


Figure 3-8: Courbes d'étalonnage de la concentration en linalool suivie à m/z 81 et 137, cumulées à 67% d'humidité relative, avec et sans lévitateur acoustique

L'évolution des sensibilités du couplage - avec et sans lévitateur acoustique - a également été étudiée en fonction de l'humidité relative (**Figure 3-9**). Il a été observé que la sensibilité du PTR-TOF-MS vis-à-vis du linalool diminue lors de l'augmentation de l'humidité relative dans la cellule. Cette perte de sensibilité peut être expliquée par une compétition entre l'eau et le linalool lors de la protonation (qui est la source d'ionisation chimique du PTR), qui est plus importante à forte humidité relative. Cette étude permet de pouvoir réaliser des expériences à différentes humidités relatives, tout en

prenant en compte les modifications de réponse induites du PTR-TOF-MS en fonction de l'évolution de ce paramètre.

En conclusion de cette étape de validation, nous avons retenu le linalool comme composé modèle dans la suite des expériences.

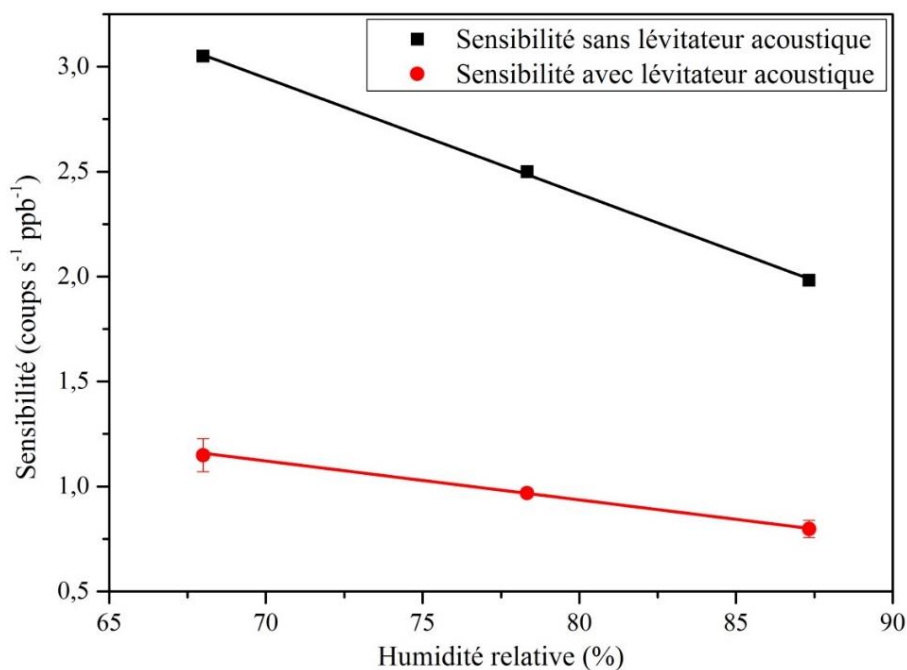


Figure 3-9: Evolution de la sensibilité - sans et avec lévitateur acoustique - de la réponse du PTR-TOF-MS en fonction de l'humidité relative.

1.2.4. Ethanol

Une méthodologie similaire aux précédentes a été appliquée dans la configuration LCU - cellule de lévitation – PTR-TOF-MS, en utilisant cette fois de l'éthanol, dont la concentration a été suivie à $m/z = 47$. Comme précédemment observé avec le linalool, la réponse des signaux aux changements de concentration d'éthanol est rapide, ainsi que leur stabilisation, confirmant la faible adsorption attendue du composé (très volatil) sur les parois du lévitateur et les connectiques du couplage (**Figure 3-10**).

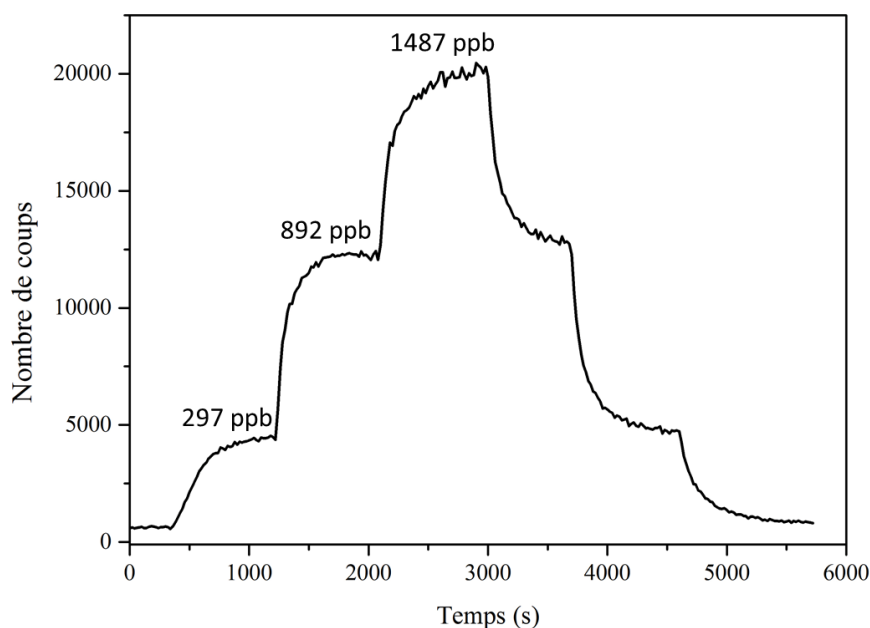


Figure 3-10: Evolution de la sensibilité de la réponse du PTR-TOF-MS en fonction de la concentration d'éthanol, suivie à m/z 47, à 50% d'humidité relative.

La **Figure 3-11** présente l'évolution de la sensibilité du PTR-TOF-MS vis-à-vis de différentes concentrations d'éthanol, mesurée à 50% d'humidité relative.

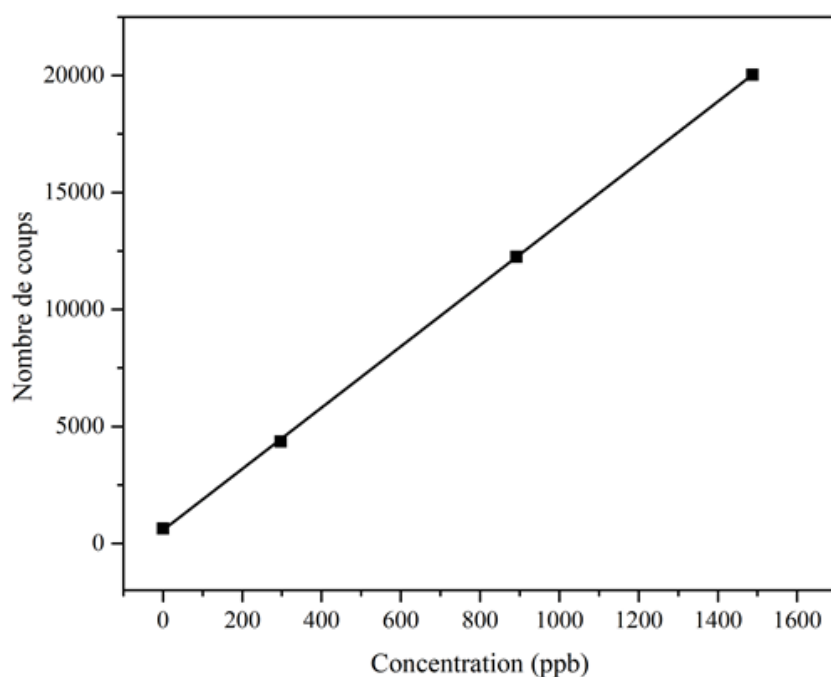


Figure 3-11 : Courbe d'étalonnage de la concentration en éthanol suivie à m/z 47, à 50% d'humidité relative, dans la configuration LCU - lévitateur acoustique - PTR-TOF-MS.

Les résultats montrent une réponse linéaire de l'instrument dans la gamme de concentration étudiée. Ces résultats, non présentés ici, ont également été observés pour d'autres valeurs d'humidité relative (80% et 91% RH).

La **Figure 3-12** présente l'évolution de la sensibilité du PTR-TOF-MS en fonction de l'humidité relative. On remarque une augmentation de la sensibilité de l'instrument, pouvant être potentiellement expliquée par un réarrangement des liaisons hydrogène entre l'eau et l'éthanol, entraînant une diminution du volume et donc une augmentation relative de la concentration. Ces résultats seront à prendre en compte pour le traitement des manipulations d'évaporation.

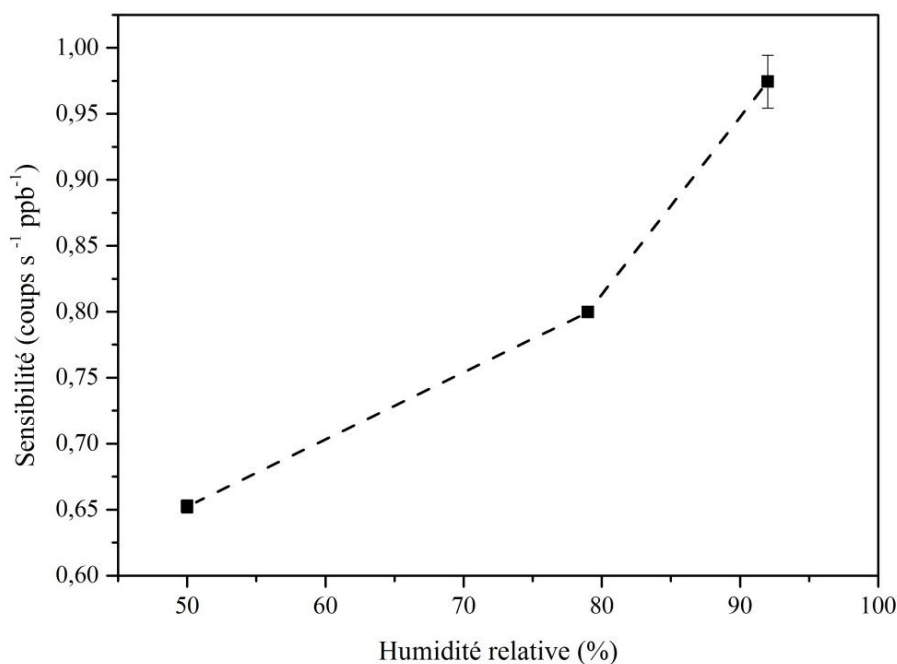


Figure 3-12 : Evolution de la sensibilité du PTR-TOF-MS vis-à-vis de l'éthanol, en fonction de l'humidité relative, dans la configuration LCU - lévitateur acoustique – PTR-TOF-MS.

En conclusion, cette étude préliminaire a permis de mieux évaluer le comportement et les interactions des composés sélectionnés vis-à-vis du montage expérimental (adsorption sur les parois, pertes potentielles, etc.). Elle a aussi permis d'optimiser la robustesse du couplage, et notamment de la cellule environnementale, pour palier au mieux les différentes pertes de composés dans le couplage. Ces expériences ont également permis de sélectionner deux molécules pour la suite de l'étude sur les processus d'évaporation des composés par PTR-TOF-MS. Le choix s'est porté sur deux critères : (1) l'adsorption du composé sur les parois (2) la sensibilité du PTR-TOF-MS.

II. Caractérisation et validation du couplage expérimental pour l'étude de l'évaporation d'une gouttelette unique en lévitation

Afin de valider le couplage expérimental entre le lévitateur acoustique et le PTR-TOF-MS pour l'étude des processus d'évaporation de particules en lévitation, une étude sur les processus

d'évaporation de gouttelettes d'éthanol a été effectuée. L'éthanol a été choisi ici car il est très soluble dans l'eau et ses propriétés physico-chimiques sont bien décrites dans la littérature.

Les expériences ont été réalisées pour des concentrations en éthanol comprises entre 0,1 et 2 mol L⁻¹ et des valeurs d'humidité relative dans la cellule comprises entre 2 et 92%, afin d'étudier l'influence de la concentration en vapeur d'eau sur les processus d'évaporation des gouttelettes de solution d'éthanol.

Cette étude se décline en deux parties. Dans un premier temps, une étude de l'évolution de la taille des particules au cours des processus d'évaporation a été réalisée. Les résultats obtenus ont été comparés au modèle théorique décrit par la loi dite « en d² » présentée dans le **Chapitre 2 – Section VI**. Dans un second temps, nous avons étudié l'évolution des concentrations en phase gazeuse mesurées dans la cellule suite à l'injection de gouttelettes d'éthanol en lévitation.

II.1. Evolution de la taille des particules

La **Figure 3-13** décrit les processus d'évaporation d'une gouttelette d'eau et d'une gouttelette d'éthanol à une concentration de 2 mol L⁻¹, en présentant la variation des rapports d²/d₀² (avec d le diamètre de la particule au temps t et d₀ son diamètre initial) en fonction du temps.

Pour rappel :

$$\frac{d^2}{d_0^2} = 1 - \frac{K_*}{d_0^2} \times t \quad (3-1)$$

Avec t le temps (en s) et K*, la vitesse d'évaporation de la particule en μm² s⁻¹

Dans les cas des gouttelettes d'eau et d'éthanol (à 2 mol L⁻¹), on observe dans un premier temps une diminution linéaire du ratio d²/d₀² au cours du temps. Cependant, les vitesses d'évaporation des deux gouttelettes sont différentes, malgré des conditions expérimentales de température, d'humidité relative et de taille initiale similaires. L'évaporation plus rapide de la gouttelette d'éthanol (185 ± 19 μm² s⁻¹) par rapport à la gouttelette d'eau (102 ± 15 μm² s⁻¹) peut être expliquée par le fait que l'éthanol soit plus volatil (P_s éthanol = 5,9 kPa et P_s eau = 3,2 kPa à 298 K). **Vàzquez et al. (1995)** ont aussi montré que la tension de surface de la gouttelette est également diminuée en présence d'éthanol, diminuant d'autant l'énergie nécessaire à l'évaporation.

Dans un second temps, la gouttelette d'eau se stabilise tandis que la gouttelette d'éthanol chute après avoir atteint une taille critique de 50 μm (**Figure 3-13**).

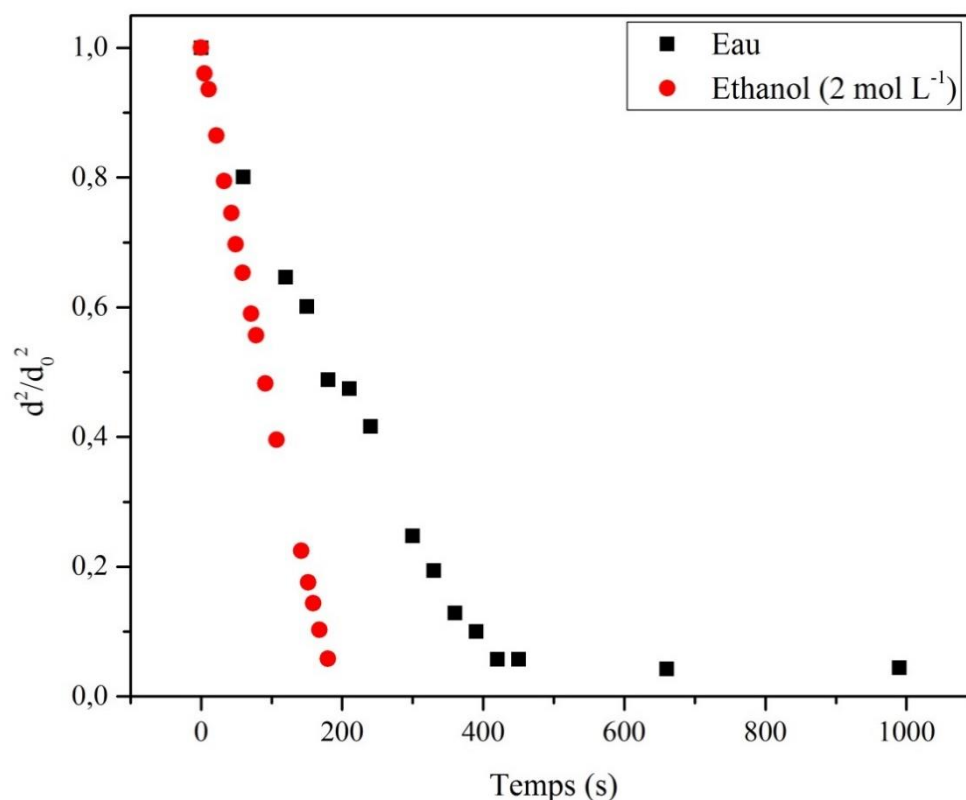


Figure 3-13: Evolution du rapport d^2/d_0^2 au cours des processus d'évaporation d'une gouttelette d'eau (noir) et d'une gouttelette d'éthanol (rouge) à 92% d'humidité relative. Les tailles initiales des gouttelettes étaient respectivement de 207 et 209 μm .

Hasegawa et al. (2016) et **Niimura et al. (2019)** ont également étudié les processus d'évaporation de solutions d'éthanol en lévitation acoustique. Leurs résultats sont différents des nôtres puisqu'ils observent une évaporation en 2 étapes : (1) une diminution linéaire de la surface de la gouttelette (2) une diminution progressive de la vitesse d'évaporation pouvant être attribuée à la condensation de l'eau environnante. Lors de l'injection, nos gouttelettes ont des tailles initiales 7 fois inférieures à celles étudiées par **Hasegawa et al. (2016)** et **Niimura et al. (2019)**. De plus, les concentrations en éthanol dans leur gouttelette sont également très largement supérieures (entre 2,4 et 64,9 mol L⁻¹) aux nôtres. **Hasegawa et al. (2016)** observent ces 2 étapes seulement pour des concentrations supérieures à 7,2 mol L⁻¹ soit 3,6 fois supérieures aux concentrations utilisées dans notre étude. Dans le cadre de cette étude, il a été choisi de travailler avec des concentrations maximales en éthanol de 2 mol L⁻¹ afin de ne pas saturer les intensités mesurées au PTR-TOF-MS.

II.1.1. Influence de la concentration en éthanol

Trois concentrations en éthanol de 0,1, 1 et 2 mol L⁻¹ ont été considérées dans cette étude pour évaluer l'influence de la concentration en éthanol sur les processus d'évaporation (**Figure 3-14**). Les résultats obtenus montrent une variation linéaire du rapport d^2/d_0^2 et ce, quelle que soit la concentration initiale

en éthanol. Ces résultats sont en accord avec la théorie de la loi en d^2 et avec les résultats rapportés dans la littérature par **Hasegawa et al (2016)**.

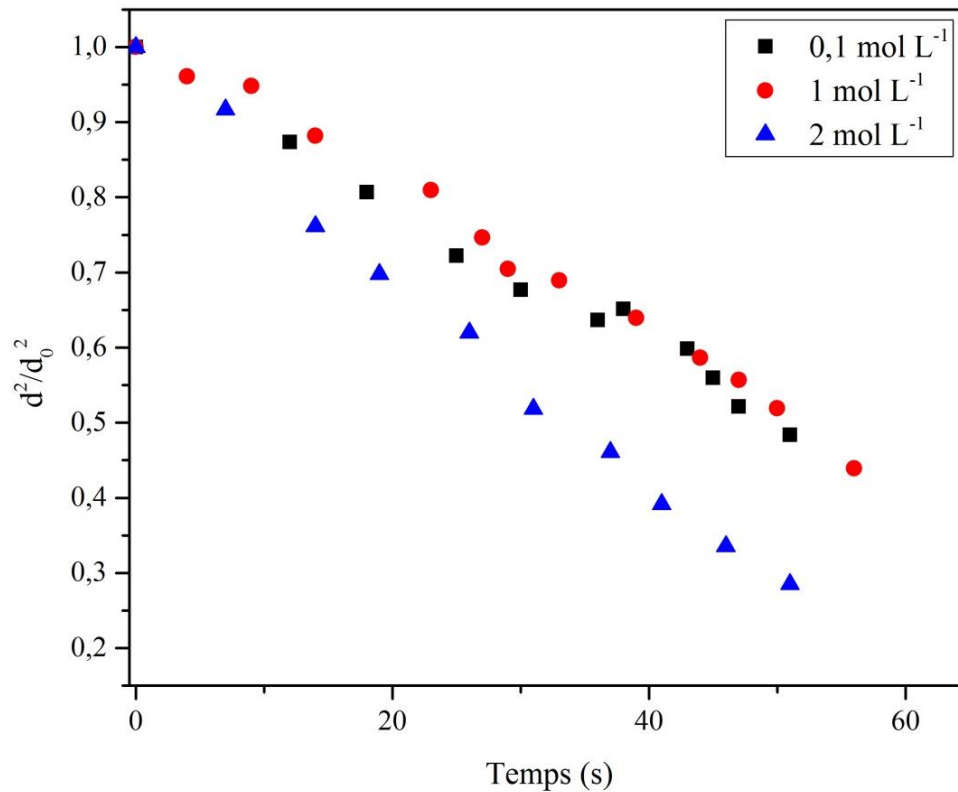


Figure 3-14: Evolution du rapport d^2/d_0^2 au cours des processus d'évaporation à 92% RH, pour des gouttelettes d'éthanol en solution, de concentrations initiales 0,1, 1 et 2 mol L⁻¹.

La **Figure 3-15** représente l'évolution des vitesses d'évaporation (K^*) en fonction de la concentration initiale en éthanol (0,1 ; 1 et 2 mol L⁻¹) mesurées à 92 % d'humidité relative. Lorsque la concentration en éthanol augmente, on observe expérimentalement une légère augmentation des vitesses d'évaporation, attribuée au fait que l'éthanol soit presque 2 fois plus volatil que l'eau à température ambiante.

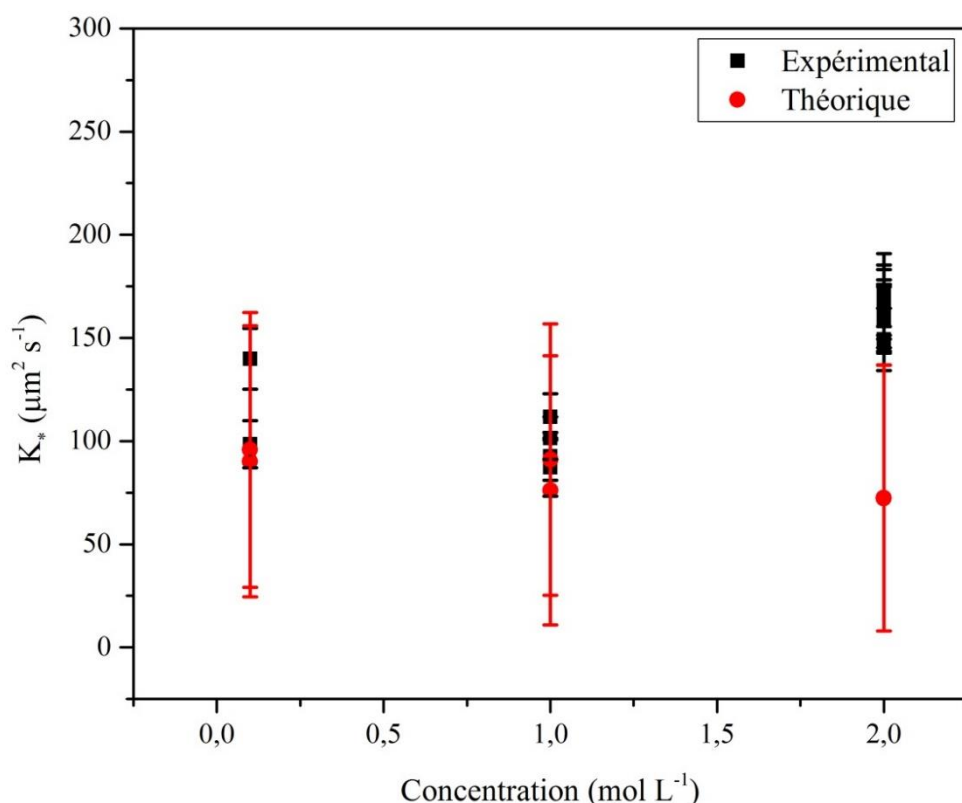


Figure 3-15: Evolution de la vitesse d'évaporation (K_*) en fonction de la concentration en éthanol. Les expériences ont été réalisées à 92 % d'humidité relative. Les points en noir et en rouge représentent respectivement les résultats expérimentaux et théoriques, avec leurs incertitudes systématiques associées.

Pour de fortes concentrations en éthanol, l'évaporation de la gouttelette n'est plus seulement pilotée par l'évaporation de l'eau mais également par celle de l'éthanol. Comme vu précédemment, la tension de surface de la particule dépend des composés présents en solution. La présence d'éthanol en solution entraîne une diminution de la tension de la surface de la particule, qui va donc s'évaporer plus rapidement (Vázquez et al., 1995), justifiant l'augmentation observée de K_* .

Au niveau théorique, aucune évolution du paramètre K_* n'est observée. Si les résultats théoriques sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux obtenus à 0,1 et 1 mol L⁻¹, une nette différence est cependant observée à 2 mol L⁻¹. La théorie de la loi en d^2 ne permet pas de déterminer les processus d'évaporation de gouttelettes composées de plusieurs composés volatils, comme c'est ici le cas. Seules les propriétés physico-chimiques de l'eau (diffusion en phase gazeuse, pression de vapeur saturante, etc.) sont alors prises en compte dans le calcul. A faible concentration, on peut considérer que la présence d'éthanol en solution peut être négligée, tandis que pour de fortes concentrations, son influence sur les processus d'évaporation devient trop importante pour ne plus être ignorée.

La théorie de la loi en d^2 n'est donc applicable que si :

- (1) la gouttelette n'est formée que d'un seul composé volatil (ici l'eau).
- (2) un deuxième composé en solution n'est présent qu'à faibles concentrations de façon à ne pas influencer les processus d'évaporation.

II.1.2. Influence de la taille initiale de la gouttelette

L'influence de la taille initiale (diamètre, d_0) des gouttelettes sur les processus d'évaporation de gouttelettes d'éthanol a également été étudiée. La **Figure 3-16** présente l'évolution du paramètre K_* en fonction du diamètre initial de gouttelettes d'éthanol à 1 et 2 mol L⁻¹. Les résultats confirment les observations précédentes avec une influence de la concentration en éthanol sur les processus d'évaporation sur la gamme de taille étudiée (entre 60 μm et 210 μm).

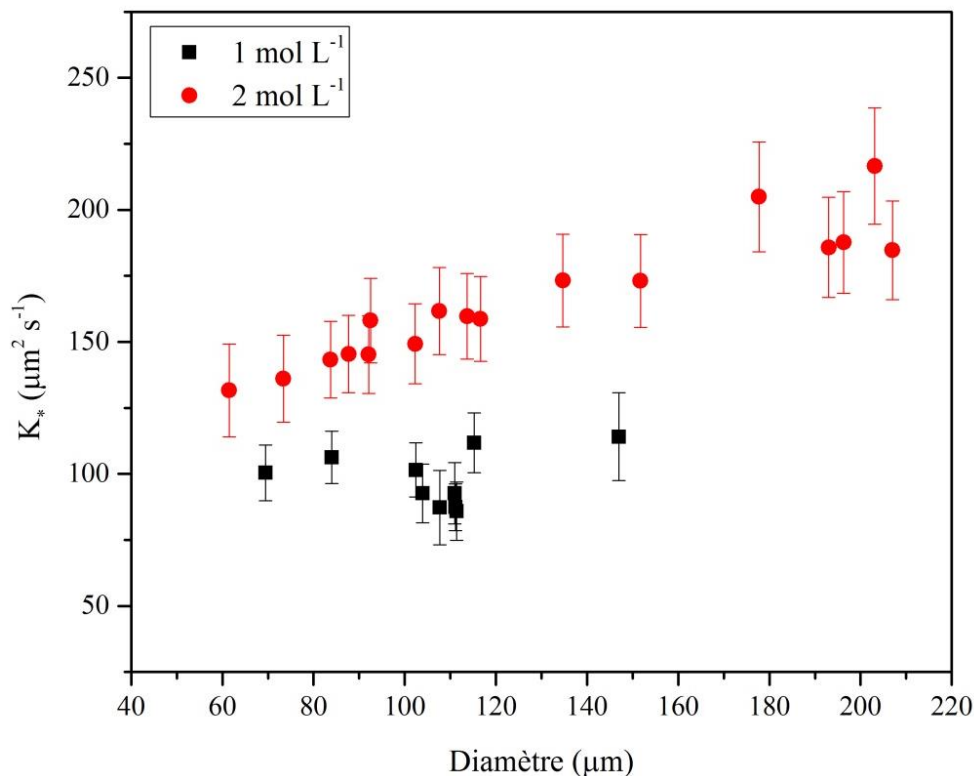


Figure 3-16: Evolution de la vitesse d'évaporation (K_*) en fonction du diamètre initial des gouttelettes. Les expériences ont été réalisées à 92 % d'humidité relative, pour des concentrations initiales en éthanol dans les gouttelettes de 1 et 2 mol L⁻¹.

Pour une concentration d'éthanol en solution de 1 mol L⁻¹, le paramètre K_* n'est pas modifié par l'augmentation de la taille initiale des particules ($K_* = 98 \pm 10 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Cependant, à 2 mol L⁻¹, une légère augmentation de la vitesse d'évaporation est observée (environ 25%) pour des particules de diamètres plus importants.

La **Figure 3-17** présente l'évolution des mesures expérimentales du rapport d^2/d_0^2 au cours du temps, pour deux gouttelettes d'éthanol diluées (2 mol L^{-1}), à des tailles initiales de $88 \mu\text{m}$ et $193 \mu\text{m}$. Les résultats montrent une évaporation beaucoup plus importante pour la particule la plus petite, qui disparaît après seulement 35 s en lévitation tandis que la plus grosse particule s'évapore progressivement pendant 185 s avant de d'atteindre une taille qui ne lui permet pas d'être stabilisée.

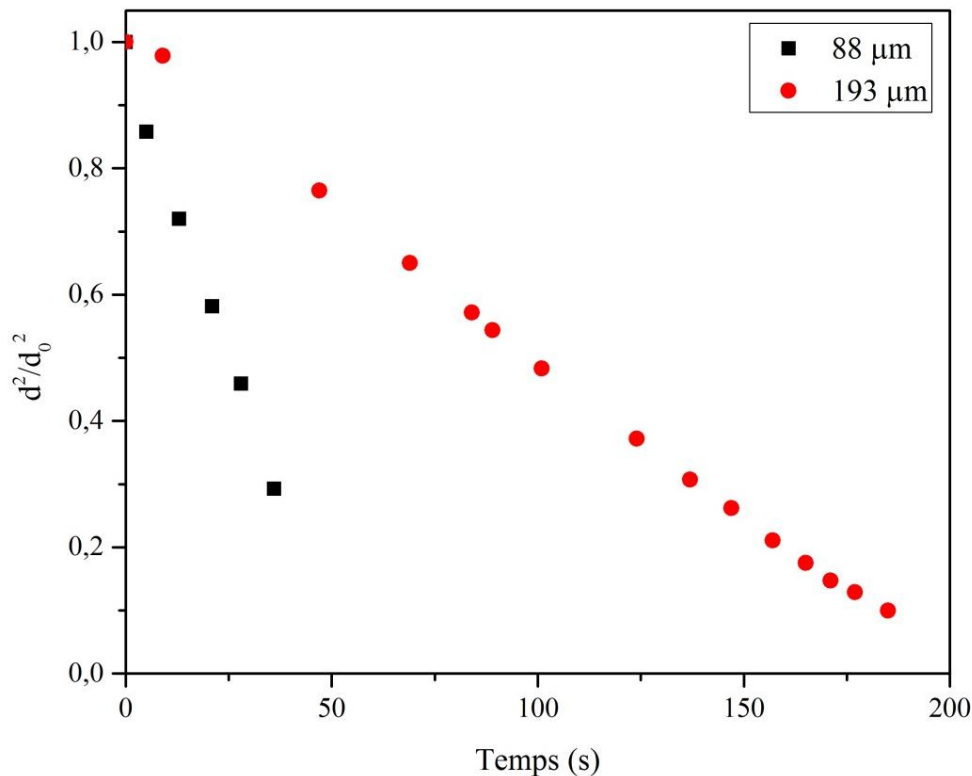


Figure 3-17: Evolution du rapport d^2/d_0^2 lors de l'évaporation de gouttelettes d'éthanol en solution à 2 mol L^{-1} avec des diamètres initiaux de $88 \mu\text{m}$ (courbe noire) et $193 \mu\text{m}$ (courbe rouge). Les expériences ont été réalisées à 92 % d'humidité relative.

L'effet de taille d'une particule sur les transferts de masse est notamment décrit par la loi de Laplace.

On a :

$$P_{goutte} - P_{gaz} = \frac{2\gamma}{R} \quad (3-2)$$

Avec P_{goutte} , la pression dans la gouttelette (Pa), P_{gaz} la pression dans la phase gazeuse à proximité de la goutte, γ la tension superficielle sur la surface de la gouttelette (N m^{-1}) et R le rayon de courbure de la surface considérée (m). De facto, plus le rayon de courbure est élevé, plus la taille de la gouttelette est importante et plus les échanges entre les deux phases seront réduits.

En résumé, la taille des gouttelettes a une influence sur les processus d'évaporation, avec des échanges qui sont facilités pour les petites particules.

II.1.3. Influence de l'humidité relative

L'influence de l'humidité relative sur les processus d'évaporation des gouttelettes d'éthanol en solution à différentes concentrations a été étudiée (**Figure 3-18**). Les expériences ont été réalisées dans des conditions expérimentales similaires (taille initiale de gouttelette, température et concentration).

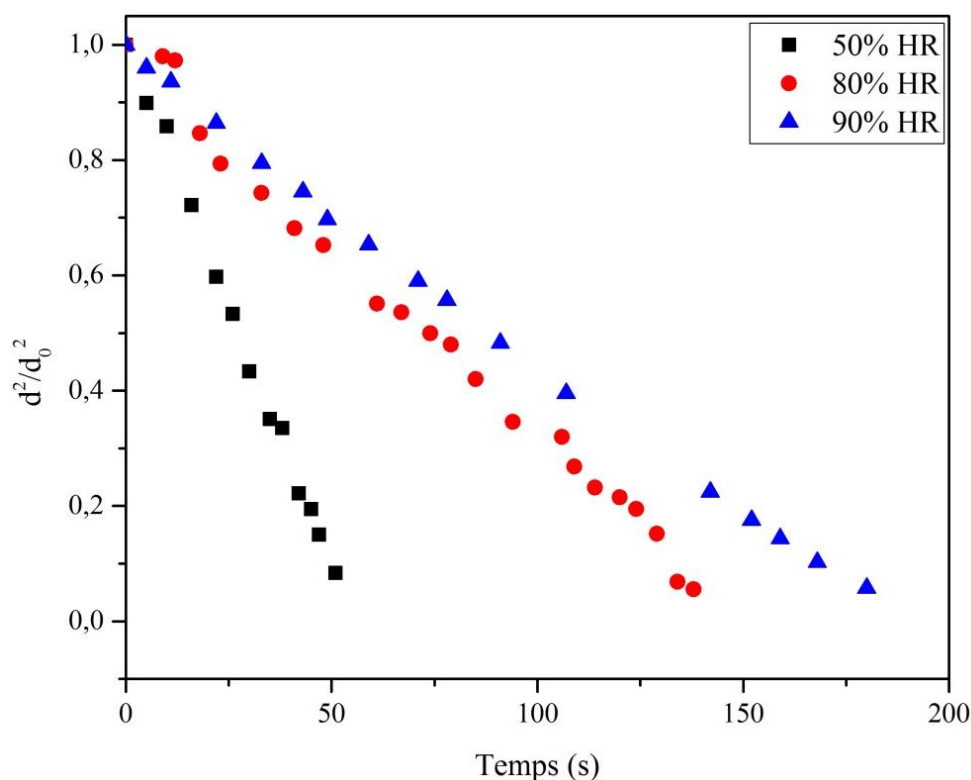


Figure 3-18: Evolution du rapport d^2/d_0^2 au cours du temps, pour des gouttelettes d'éthanol en solution à 2 mol L⁻¹, de diamètre initial de 205 µm, mesuré à différentes humidités relatives (50%, 80% et 90 %).

Il a été observé que la vitesse d'évaporation était plus élevée pour une humidité relative de 3 % que pour un RH de 92 % et ce quelle que soit la concentration en éthanol (**Figure 3-19**). Par exemple, pour une concentration d'éthanol de 2 mol L⁻¹, une augmentation de 78% de la vitesse d'évaporation (K^*) a été mesurée en passant de 90 % à 50 % d'humidité relative.

Comme expliqué précédemment, l'éthanol étant présent en faible concentration dans la gouttelette, c'est principalement l'eau qui va régir les processus d'évaporation observés. A forte humidité, les transferts vont être moindres, dus à une saturation en vapeur d'eau dans la cellule environnementale. Cette variation du taux d'évaporation en fonction de l'humidité relative est également calculable à

partir de la théorie de la loi en d^2 . Les résultats obtenus à faible humidité relative sont accompagnés de fortes incertitudes à cause de l'évaporation très rapide des gouttelettes et donc des incertitudes sur la mesure de leur diamètre initial.

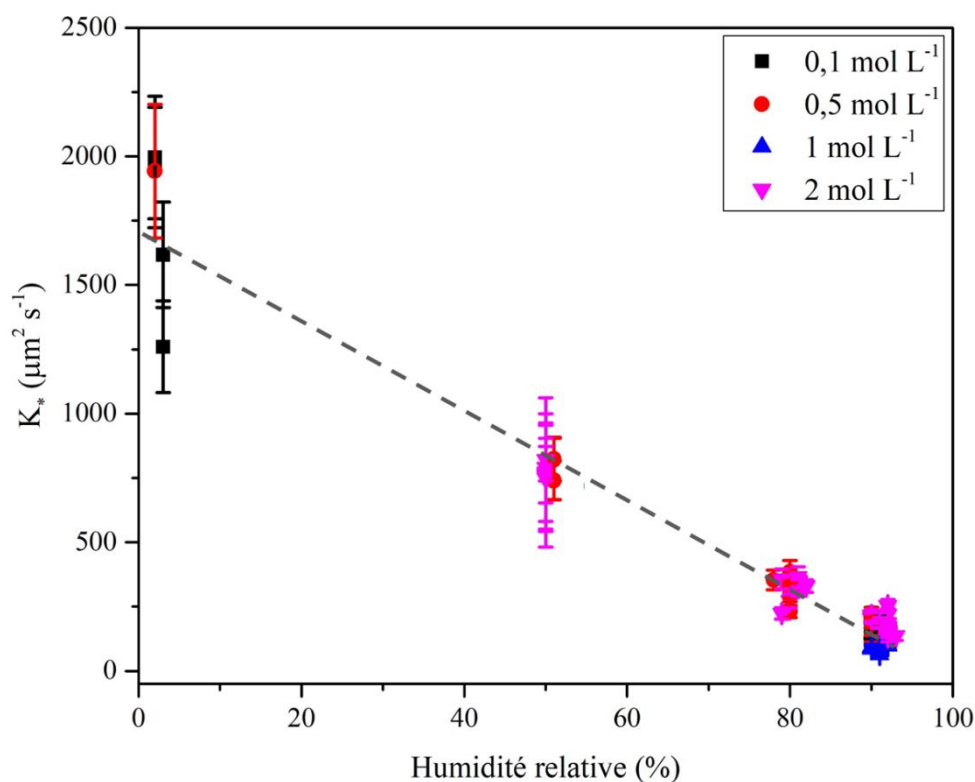


Figure 3-19: Evolution de la vitesse d'évaporation et des incertitudes systématiques associées en fonction de l'humidité relative et de la concentration initiale en éthanol en solution dans les gouttelettes.

En résumé, une étude préliminaire de l'évolution de la taille de gouttelettes d'éthanol en solution a été présentée. Les résultats obtenus ont été comparés à la théorie décrite par la loi en d^2 et montrent une influence des trois paramètres environnementaux suivis (diamètre initial de la gouttelette, concentration en éthanol, humidité relative). L'humidité relative est le paramètre environnemental qui a le plus d'influence sur les cinétiques d'évaporation des gouttelettes d'eau, en accord avec la théorie de la loi en d^2 .

II.2. Evolution de la concentration d'éthanol en phase gazeuse

En parallèle du suivi de la taille des gouttelettes, l'évolution des concentrations d'éthanol en phase gazeuse a été étudiée, afin de quantifier la quantité évaporée de la gouttelette en lévitation. A notre connaissance, il s'agit de la première étude permettant de suivre la composition de la phase gazeuse lors de l'évaporation d'une gouttelette en lévitation. La concentration en éthanol a été mesurée par PTR-TOF-MS. Les intensités mesurées à m/z 47 ont été traitées en intégrant les résultats issus des différents étalonnages décrits précédemment.

Plusieurs types d'expériences ont été réalisées :

- (1) à différentes concentrations d'éthanol (0,1, 0,5, 1 et 2 mol L⁻¹), afin de quantifier leur influence sur la quantité totale évaporée et sur les cinétiques d'évaporation mesurées.
- (2) à différentes tailles initiales, afin de décrire l'influence du diamètre initial des gouttelettes. Leur taille a été ajustée en injectant des quantités différentes de solutions d'éthanol à partir de l'injecteur piézoélectrique décrit dans le **Chapitre 2 – Section II**.
- (3) A différentes valeurs d'humidités relatives (entre 3 % et 92 % de RH).

Un exemple de signal mesuré à m/z 47 lors de l'injection d'une gouttelette d'éthanol à 2 mol L⁻¹ est présentée en **Figure 3-20**. Suite à l'injection de la particule en lévitation, une augmentation de la concentration en éthanol est observée, de par la forte évaporation de la gouttelette, suivie d'une diminution progressive au cours du temps.

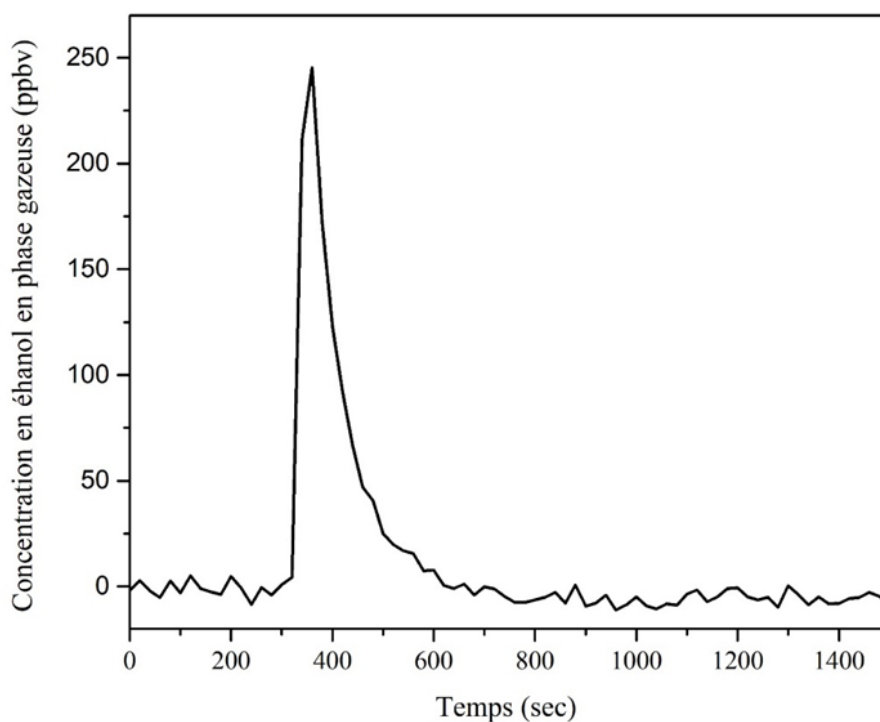


Figure 3-20: Evolution de la concentration en éthanol en phase gazeuse, lors de l'injection d'une gouttelette d'éthanol en solution à 2 mol L⁻¹, de diamètre initial de 203 μm, à 90% d'humidité relative et 298,8 K.

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces mesures :

- (1) la cinétique d'évaporation, en lien avec le temps de détection observé,
- (2) la quantité totale d'éthanol évaporée, détectée par PTR-TOF-MS, pouvant être calculée en intégrant l'aire de la surface sous chaque signal.

Dans le but de valider le couplage entre le lévitateur acoustique et l'injecteur un suivi du diamètre initial des particules en fonction de la quantité d'éthanol en solution injectée a été effectué. Comme attendu, la taille initiale des gouttelettes augmente lors de l'augmentation du volume injecté. Cependant, la réponse observée n'est pas linéaire et dépend également du positionnement de l'injecteur : pour minimiser les pertes lors de la mise en lévitation, le jet de microgouttelettes provenant de l'injecteur piézoélectrique doit être parfaitement centré sur un nœud de pression de l'onde ultra sonore. Afin de vérifier que la totalité de la solution injectée à partir de l'injecteur est piégée dans un seul nœud de pression, la quantité totale d'éthanol détectée par PTR-TOF-MS peut être comparée à la quantité totale d'éthanol présent théoriquement dans la gouttelette.

A partir de la concentration initiale en éthanol dans la gouttelette et de son volume initial, il est possible de calculer la quantité d'éthanol présent dans la gouttelette et pouvant être transféré en phase gazeuse, comme suit :

$$n_{\text{éthanol théorique}} = [C]_{0 \text{ ethanol}} \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_0^3 \times 10^{-15} \quad (3-3)$$

Avec $n_{\text{éthanol}}$ le nombre de moles d'éthanol en phase liquide à l'état initial (mol), $[C]_{0 \text{ ethanol}}$ la concentration initiale en éthanol dans la gouttelette (mol L^{-1}) et r_0 , le rayon initial de la gouttelette (μm).

La quantité d'éthanol mesurée en phase gazeuse par le PTR-TOF-MS peut être calculée comme suit :

$$n_{\text{éthanol mesurée}} = \frac{V_{\text{EtOH}}}{V_m \times 10^3} \quad (3-4)$$

Avec V_m le volume molaire ($V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$) et V_{EtOH} le volume d'éthanol en phase gazeuse (mL), qui peut être calculé à partir de l'aire sous chaque pic, de la façon suivante :

$$V_{\text{EtOH}} = [C]_{\text{EtOH, ppbv}} \times 10^{-9} \times V_{\text{N}_2} \quad (3-5)$$

Avec V_{EtOH} le volume d'éthanol en phase gazeuse (mL), $[C]_{\text{EtOH, ppbv}}$ la fraction volumique totale d'éthanol en phase gazeuse pendant le temps d'évaporation et V_{N_2} , le volume d'azote pendant le temps d'évaporation (mL), décrit comme suit :

$$V_{N_2} = t_{\text{évaporation}} \times D_{N_2} \quad (3-6)$$

Avec t , le temps total d'évaporation (min) et D_{N_2} le débit d'azote prélevé par le PTR-TOF-MS ($D_{N_2} = 200 \text{ mL min}^{-1}$).

Le taux de signal provenant de la gouttelette peut ensuite être calculé de la manière suivante :

$$T = \frac{n_{\text{éthanol théorique}}}{n_{\text{éthanol mesurée}}} \times 100 \quad (3-7)$$

Avec T , le taux de signal provenant de l'évaporation de la gouttelette (%), $n_{\text{éthanol théorique}}$, la quantité théorique d'éthanol pouvant être transférée en phase gazeuse à partir de la gouttelette (mol) et $n_{\text{éthanol mesurée}}$, la quantité d'éthanol transférée en phase gazeuse et mesurée avec le spectromètre de masse (mol).

A partir de ces calculs et du traitement de l'ensemble des expériences effectuées à différentes valeurs de concentrations, de tailles initiales et d'humidités relatives, les résultats montrent un faible apport de l'évaporation de l'éthanol de la gouttelette sur la quantité totale d'éthanol en phase gazeuse détectée par le PTR-TOF-MS. L'éthanol étant très volatil ($P_s = 7,91 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ à 298 K), il semble s'évaporer en partie avant que la gouttelette ne se forme au niveau du nœud de vibration. Les analyses montrent que seul 0,4 à 3 % du signal proviennent de la gouttelette. Plusieurs paramètres sont susceptibles d'influencer ce taux, comme la quantité injectée, la concentration en éthanol et l'humidité relative. Le **Tableau 3-2** présente l'évolution de ce taux en fonction du nombre de gouttelettes injectées avec le microinjecteur piézoélectrique.

Tableau 3-2: Evolution du pourcentage d'éthanol provenant de la gouttelette en fonction de la quantité de microgouttelettes injectées. La concentration en éthanol de la solution était de 2 ppm et l'humidité relative au sein de la cellule environnementale de 92%.

Nombre de microgouttelettes injectées	Taux de signal associé à l'évaporation de la gouttelette (%)
1	1,4
5	2,8
10	1,5
20	0,5
150	0,4

Comme attendu, le nombre de gouttelettes injectées a une influence sur la qualité de l'injection. Plus le nombre de microgouttelettes injectées est important, plus le taux de signal provenant de la gouttelette diminue. Ceci peut être expliqué par un taux de piégeage plus faible des microgouttelettes dans le nœud de pression. Cependant, lorsqu'une seule microgouttelette est injectée au niveau du nœud, seul 1,42 % du signal enregistré par le PTR-TOF-MS proviennent de cette gouttelette. En raison de sa faible taille, et donc de sa forte évaporation, les incertitudes sur les tailles initiales sont plus importantes. Il est donc possible que cet écart soit dû à une sous-estimation de la taille initiale de la gouttelette et donc de la concentration théorique en éthanol.

L'influence de l'humidité relative a également été étudiée. Entre 80 % et 90 % de RH, les expériences ne montrent pas de différence significative entre les quantités d'éthanol en phase gazeuse provenant de la goutte. A l'inverse, pour des humidités relatives de 50 % et de 5 %, ce taux est fortement diminué, avec une majorité du signal provenant de la seule injection.

Enfin, il est à noter que la concentration en éthanol n'influe pas, sur la gamme étudiée, sur le taux d'éthanol évaporé de la gouttelette.

Dans le cadre de cette première étude, l'objectif initial était de travailler avec des particules de petites tailles (comprises entre 50 μm et 150 μm) afin d'être au plus proche de celles des particules atmosphériques organiques. Les résultats préliminaires ne permettent pas encore d'optimiser suffisamment les quantités réellement évaporées de la gouttelette en suspension et de mesurer les cinétiques d'évaporation associées. Des expériences supplémentaires devront être réalisées en injectant par exemple directement en lévitation (à l'aide d'une microseringue) une gouttelette de grande taille, ce qui permettrait de réduire fortement l'influence de l'injection sur la part d'éthanol mesuré en phase gazeuse. Toutefois, les expériences réalisées avec le couplage entre l'injecteur piézoélectrique, le lévitateur acoustique et le spectromètre de masse (PTR-TOF-MS) nous ont apporté des réponses qualitatives sur le comportement de gouttelettes d'éthanol en solution, en lévitation (**Tableau 3-3**).

Tableau 3-3 : Evolution des concentrations en éthanol en phase gazeuse en fonction de la concentration initiale en éthanol dans la gouttelette, de la taille de la particule et de l'humidité relative dans la cellule environnementale.

Concentration initiale dans la particule (ppm)	Humidité relative (%)	Taille initiale des gouttelettes (μm)	Concentration mesurée par PTR-TOF-MS (ppbv)
1	92	110	$8,1 \cdot 10^2 (\pm 2 \cdot 10^2)$
2	80	200	$2,5 \cdot 10^4 (\pm 5,2 \cdot 10^3)$
	92	110	$2,0 \cdot 10^3 (\pm 2,22 \cdot 10^2)$
		200	$2,3 \cdot 10^4 (\pm 1,5 \cdot 10^3)$

II.2.1. Influence de la concentration

Comme attendue, la concentration en éthanol au sein de la gouttelette lors de l'injection a une influence sur la quantité détectée par le PTR-TOF-MS en phase gazeuse. Pour des gouttelettes de 110 μm à 92% humidité relative, avec des concentrations initiales de 1 et 2 mol L^{-1} , la concentration finale d'éthanol mesurée en phase gazeuse était respectivement de $8,1 \cdot 10^2 (\pm 2 \cdot 10^2)$ et $2,0 \cdot 10^3 (\pm 2,22 \cdot 10^2)$ ppbv (**Tableau 3-3**).

II.2.2. Influence de l'humidité relative

Comme décrit précédemment, une variation de l'humidité relative entre 80 % et 90 % n'influence pas l'injection des gouttelettes. Des expériences ont donc été réalisées pour comprendre l'influence de l'humidité relative sur les quantités d'éthanol transférées en phase gazeuse. (**Tableau 3-3**). Pour des gouttelettes avec une concentration et une taille initiale de respectivement 2 ppm et 200 μm , la concentration mesurée en phase gazeuse ne varie pas. L'éthanol étant très volatil, il est totalement transféré en phase gazeuse et ce quelle que soit l'humidité relative dans la cellule environnementale. La concentration totale mesurée en phase gazeuse est donc seulement dépendante de la quantité injectée.

II.2.3. Influence de la taille initiale de la gouttelette

La **Figure 3-21** représente l'évolution de la concentration en éthanol en phase gazeuse en fonction de la taille initiale de la gouttelette. Les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation non-linéaire de la quantité d'éthanol en phase gazeuse. Comme décrit précédemment, la mise en lévitation de particules de grandes tailles ($> 120 \mu\text{m}$) implique une perte plus importante lors de l'injection.

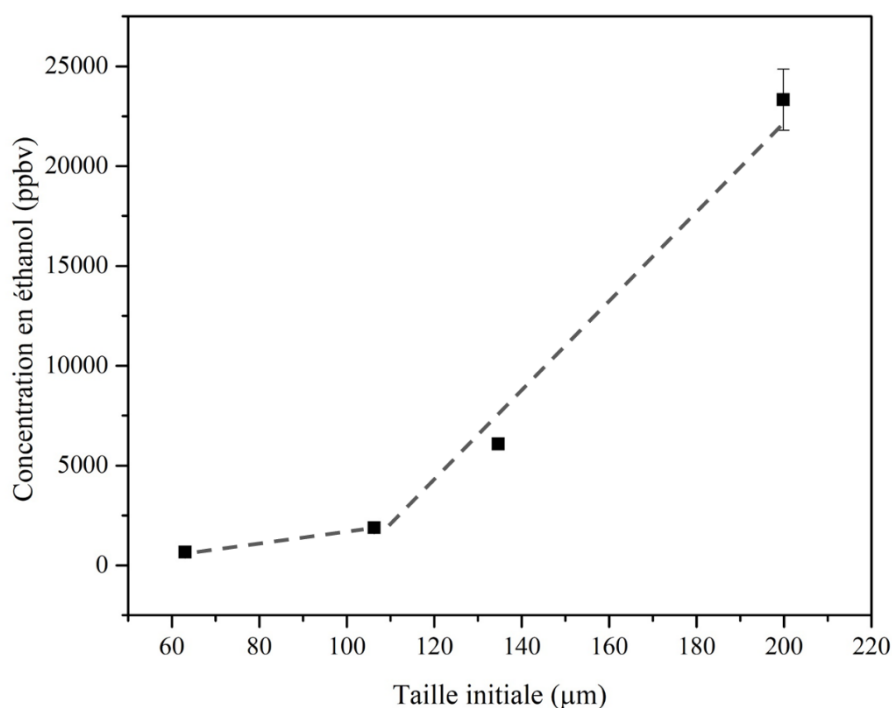


Figure 3-21: Influence de la concentration en éthanol en phase gazeuse mesurée par un PTR-TOF-MS en fonction de la taille initiale des gouttelettes d'éthanol. La concentration initiale de la solution est de 2 ppm et l'humidité relative dans la cellule environnementale de 92%.

III. Conclusion

Cette étude a permis dans un premier temps de caractériser le comportement de différents composés en phase gazeuse au sein du nouveau couplage. Les résultats ont contribué au choix de deux composés (le linalool et l'éthanol) sélectionnés notamment pour leur plus forte volatilité, diminuant de facto les pertes aux parois.

Afin de valider l'utilisation de ce nouveau couplage pour l'étude des processus d'évaporation de gouttelettes, plusieurs expériences ont été effectuées avec des gouttelettes d'éthanol en solution à différentes concentrations. Le choix de ce composé s'est principalement porté sur ses propriétés physico-chimiques (solubilité et volatilité) qui ont été très largement étudiées dans la littérature. L'ensemble de l'étude a été mené dans différentes conditions environnementales afin de vérifier l'influence de la concentration, de la taille initiale (diamètre) de la gouttelette et de l'humidité relative, sur les processus d'évaporation. Les évolutions temporelles de la taille de la gouttelette et des concentrations en éthanol en phase gazeuse ont été suivies lors de ces processus.

Le suivi de la taille des gouttelettes a permis de déterminer des vitesses d'évaporation qui dépendent du diamètre initial de la particule, des concentrations en éthanol et de l'humidité relative, en accord avec les modèles thermodynamiques (loi de Laplace et modèle théorique de la loi en d^2) et les rares études précédentes (Hasegawa et al., 2016 ; Niimura et al., 2019 ; Chen et al., 2022). La théorie de

la loi en d^2 (**Yarin et al., 1999**) ne permet cependant pas de modéliser les processus d'évaporation de gouttelettes contenant un mélange de deux composés volatils à forte concentration. Nos expériences ont également permis de mettre en évidence la difficulté d'étudier ces processus à faible humidité relative, du fait de l'évaporation rapide des gouttelettes (de l'ordre de quelques secondes). Afin de travailler à de faibles humidités, il sera nécessaire de suivre l'évolution du diamètre des gouttelettes avec une caméra rapide et automatisée.

L'évolution des concentrations en éthanol en phase gazeuse lors des processus d'évaporation a été mesurée par PTR-TOF-MS pour la première fois. Cette étude a mis en évidence les améliorations nécessaires à apporter au couplage afin d'étudier quantitativement les processus d'évaporation de gouttelettes en lévitation. En effet, dans la configuration actuelle, seul un faible pourcentage de l'éthanol détecté en phase gazeuse provient de l'évaporation des gouttelettes en lévitation. Des expériences supplémentaires devront être réalisées en injectant une gouttelette à plus forte concentration d'éthanol et de quelques millimètres de diamètre, directement en lévitation à l'aide d'une microseringue pour maximiser l'évaporation de la gouttelette.

Ce travail a toutefois permis de valider l'utilisation de la lévitation acoustique pour l'étude des processus d'évaporation des aérosols. Une meilleure connaissance des transferts entre les phases particulaires et gazeuse est nécessaire pour comprendre (1) les processus d'évaporation/condensation et in fine la capacité de l'aérosol à former des CCN (et donc former des nuages), (2) la structure et la morphologie des particules et ainsi réduire les incertitudes sur les effets indirects et directs des aérosols sur le changement climatique. Notons que l'évolution de la taille des particules lors des transferts des composés entre les deux phases est également un paramètre important pour mieux évaluer leurs effets sur la santé (**Zhang, 2020**)

***Chapitre 4 : Etude de l'évaporation de
particules de mélanges de sels inorganiques
et de composés organiques***

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré la possibilité d'étudier les processus d'évaporation de particules d'intérêt atmosphérique avec un lévitateur acoustique. Dans l'atmosphère, les aérosols sont de composition complexe, avec un mélange de composés inorganiques et organiques. Afin de mieux appréhender l'influence des transferts des composés entre les phases gazeuse et particulaire sur les processus atmosphériques, il est important d'étudier plus particulièrement ces mélanges. L'objectif de cette partie de ma thèse a été d'étudier les processus d'évaporation de composés organiques d'intérêt atmosphérique (linalool, acide pinonique et **acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique** (MBTCA)) en mélange avec des sels inorganiques (NaCl ou (NH₄)₂SO₄). Pour répondre à ces problématiques, les couplages du lévitateur acoustique avec un PTR-TOF-MS ou un spectromètre Raman ont été utilisés.

I. Choix des composés

Dans cette étude, le choix des composés s'est basé sur deux critères : (1) ce sont des composés d'intérêt atmosphérique (2) présentant des propriétés physico-chimiques très différentes. La **Figure 4-1** présente les structures chimiques des différents composés organiques sélectionnés ici.

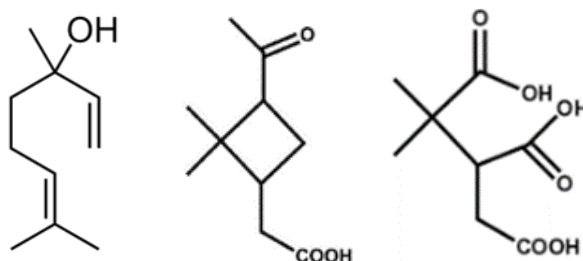


Figure 4-1: Composés organiques sélectionnés pour cette étude. De gauche à droite: le linalool, l'acide pinonique et l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA).

Le linalool (**3,7-dimethylocta-1,6-dien-3-ol**, Sigma Aldrich – pureté 97%) est un composé organique volatil, dont les caractéristiques ont déjà été présentées dans le chapitre précédent. Ses propriétés physico-chimiques sont rappelées dans le **Tableau 4-1**.

L'acide pinonique (**acide 3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl-acétique**, Sigma Aldrich – pureté 98%), contrairement au linalool, est formé in situ dans l'atmosphère suite à l'oxydation de l' α -pinène, un des composés volatils biogéniques les plus émis par la végétation. Il est considéré comme un marqueur important pour la caractérisation des sources de monoterpènes et de leurs processus réactifs. Du fait de sa plus faible volatilité ($C^* = 5,2 \mu\text{g m}^{-3}$ [concentration de saturation], **Tableau 4-1**), il est

considéré dans l'approche VBS, comme un composé organique semi-volatile (COSV), se situant à l'interface entre les phases gazeuse et particulaires (Donahue et al., 2012 ; Kołodziejczyk et al., 2019). Dans l'atmosphère, ses concentrations varient entre 0,9 et 97,7 ng m⁻³ en phase particulaire et entre 0 et 4,65 ng m⁻³ en phase gazeuse selon les sites d'intérêt (Kavouras et al., 1999 ; Plewka et al., 2006 ; Gomez-Gonzales et al., 2012). Il pourra par conséquent, être sujet à différents processus de vieillissement dans les deux phases (Huang et al., 2018), qui pourront mener à la formation de composés très faiblement volatils tels que le MBTCA (Müller et al., 2012).

Le MBTCA (**acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique**, C₈H₁₂O₆, Toronto Research Chemistry), dont la structure chimique est présentée en **Figure 4-1**, est le dernier composé sélectionné dans cette étude. Du fait de sa très faible volatilité (C* = 0,367 µg m⁻³) et de sa forte solubilité (**Tableau 4-1 ; Kołodziejczyk et al., 2020**), le MBTCA se trouve majoritairement en phase condensée. Ce triacide a été initialement identifié dans la phase particulaire de différents types d'aérosols, que ce soit en milieu forestier ou urbain, par Kubátová et al. (2000). Il est, comme décrit précédemment, produit suite à l'oxydation en phase gazeuse de l'acide pinonique en présence de radicaux hydroxyles et est donc, par conséquent, un produit d'oxydation de seconde génération de l'α-pinène (Müller et al., 2012). Le MBTCA est aujourd'hui considéré dans l'atmosphère comme un des traceurs les plus couramment utilisés pour caractériser le vieillissement des AOS d'origine biogénique (Szmigielski et al., 2007).

Tableau 4-1: Propriétés physico-chimiques des composés sélectionnés dans cette étude.

Composé	Formule chimique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Solubilité (fraction molaire) à 298K	Pression de vapeur saturante (Pa) à 298K	pKa
Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,85 × 10 ⁻⁴	27,3	-
Acide pinonique	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	184,23	5,87 × 10 ⁻⁴	7 × 10 ⁻⁵	4,64 - 5,19
MBTCA	C ₈ H ₁₂ O ₆	204,18	2,27 × 10 ⁻²	4,46 × 10 ⁻⁶	3,59/4,85/6,79
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	1,1 × 10 ⁻¹	-	-
Sulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14	1,04 × 10 ⁻¹	-	-

Afin d'étudier l'influence de la présence de sel sur les processus d'évaporation, les expériences ont été effectuées avec des gouttelettes contenant du chlorure de sodium (NaCl, Sigma Aldrich – pureté 99,99%) et du sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄, Sigma Aldrich – pureté 99,999%), deux sels d'intérêt atmosphérique. Le chlorure de sodium est un sel inorganique d'origine naturelle présent au sein de l'aérosol marin (embruns) tandis que le sulfate d'ammonium est un sel inorganique secondaire d'origine anthropique émis principalement par les activités agricoles.

Pour réaliser cette étude, il s'est agi de suivre (1) l'évolution de la taille des particules (diamètre) grâce à une caméra optique (2) l'évolution des concentrations en phase gazeuse dans le cas du linalool, composé le plus volatil, par spectrométrie de masse à temps de vol par transfert protonique (PTR-TOF-MS) et (3) l'évolution de l'état microphysique de particules contenant du MBTCA, composé le plus soluble, par spectrométrie Raman.

II. Analyse des composés organiques par spectrométrie Raman

Dans un premier temps, les spectres Raman du MBTCA et de l'acide pinonique à l'état solide ont été mesurés afin de suivre in fine les modifications spectrales liées aux processus d'évaporation.

II.1. MBTCA

A notre connaissance, le MBTCA n'a jamais été caractérisé par spectrométrie Raman. Aussi l'attribution des bandes Raman observées sur les spectres expérimentaux du MBTCA a été effectuée à l'aide de calculs de chimie théorique. Ces calculs ne font pas l'objet de la thèse et sont rapportés à titre indicatif

II.1.1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Des calculs préliminaires de chimie théorique ont été réalisés à l'ISM par Raphael Mereau afin de déterminer les conformations les plus stables de la molécule de MBTCA (seule et sous la forme d'un tétramère) puis de déterminer les spectres Raman et infrarouge théoriques afin de les comparer aux spectres expérimentaux. La méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) a été utilisée avec la fonctionnelle B3LYP, et la base 6-31G. Les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian16 (**Frisch et al., 2016**). Brièvement, son principe est d'optimiser l'énergie du système exprimée, issue de l'équation de Schrödinger, comme une fonctionnelle de la densité électronique.

La molécule de MBTCA est un triacide dont les groupements COOH vont pouvoir interagir entre eux et, en fonction de leurs configurations, former des liaisons hydrogènes inter- et intramoléculaires. Un exemple d'une des conformations stables du MBTCA (monomère) est présentée en **Figure 4-2** et

celle du MBTCA sous la forme d'un tétramère en **Figure 4-3**. Pour simplifier les calculs, les trois molécules de MBTCA supplémentaires ont été remplacées par des molécules d'acide méthanoïque qui représentent les interactions entre les fonctions carboxyliques.

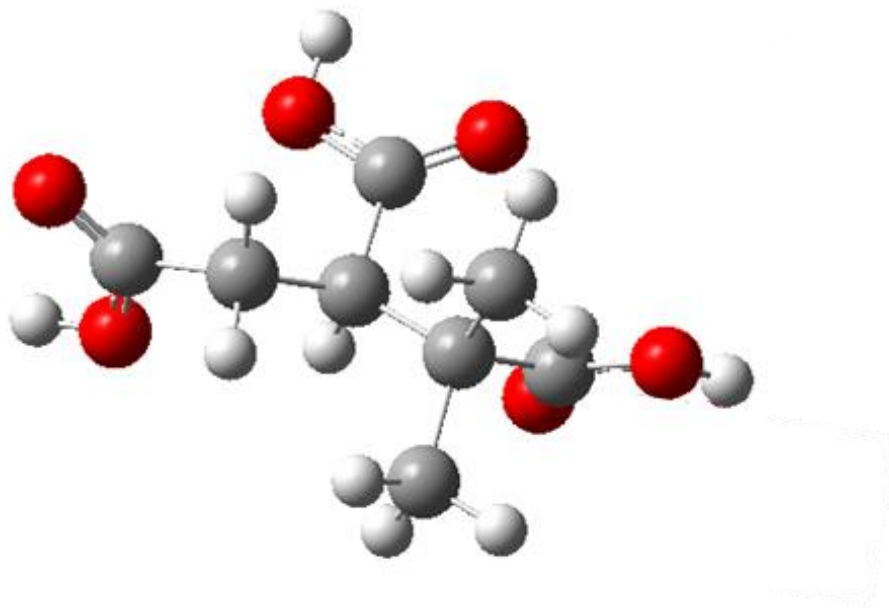


Figure 4-2 : Exemple d'une des conformations stables de la molécule de MBTCA (monomère).

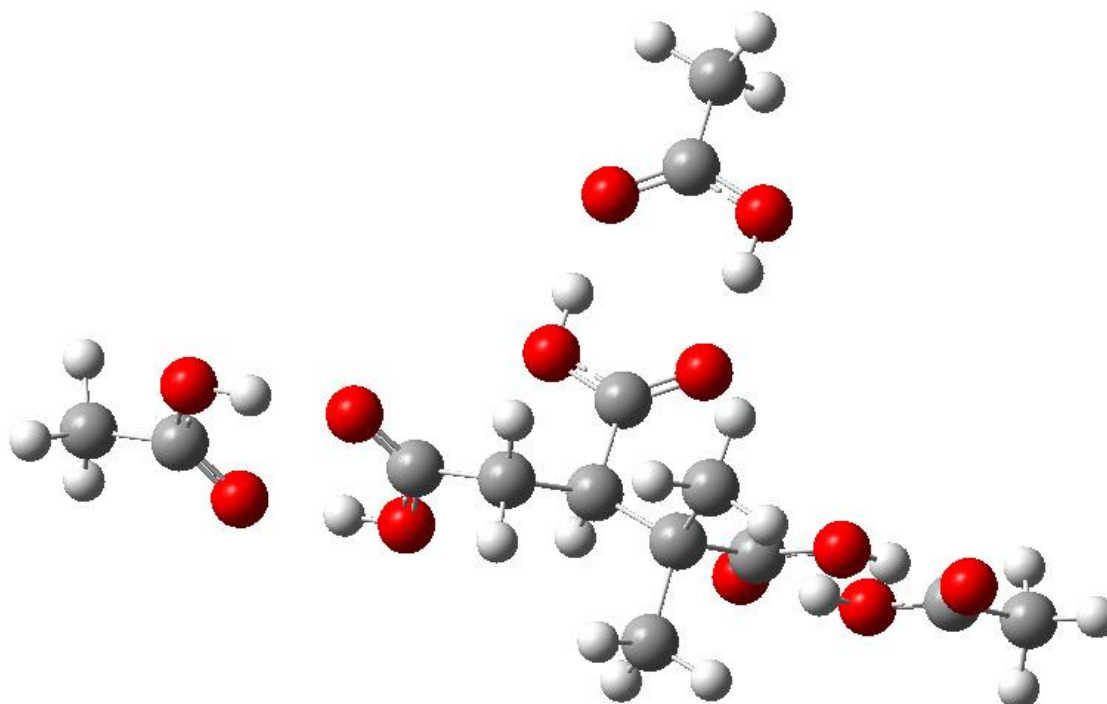


Figure 4-3: Exemple d'une des conformations stable d'une molécule de MBTCA sous la forme d'un tétramère.

II.1.2. Attribution des spectres.

Les spectres théoriques du MBTCA monomère et tétramère ont été comparés aux spectres expérimentaux mesurés en lévitation (**Figure 4-4**). Le spectre calculé du tétramère est plus proche des spectres expérimentaux.

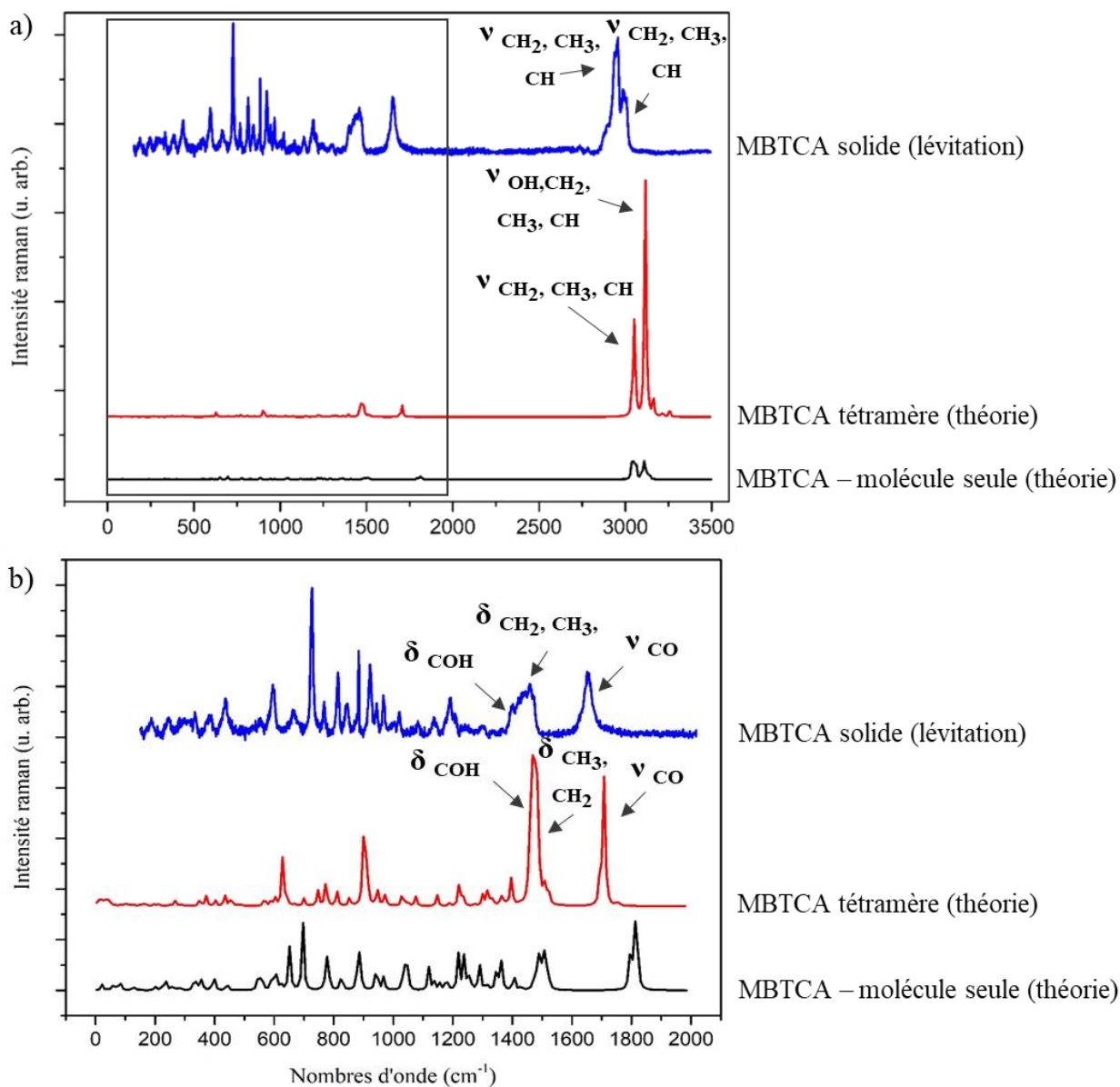


Figure 4-4: Comparaison des spectres Raman calculés et mesurés sur une particule solide en lévitation : (a) entre 0 et 4000 cm^{-1} et (b) entre 0 et 2000 cm^{-1} .

Les attributions des différents modes réalisés à l'aide des calculs théoriques sont récapitulées dans le **Tableau 4-2**.

Tableau 4-2: Tableau récapitulatif des attributions des modes de vibration du MBTCA tétramère actifs en Raman. Les symboles (f), (m) et (i) représentent l'intensité des bandes Raman expérimentales avec f = faiblement intense, m = moyennement intense et i=intense.

Gamme de nombre d'onde calculée (cm ⁻¹)	Gamme de nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹)	Proposition d'attribution
3207-3256	2968-3029 (i)	ν_{OH}
3111-3134		ν_{OH,CH,CH_2,CH_3}
3059-3102	2854-2968 (i)	ν_{CH,CH_2,CH_3}
1706-1695	1596-1695 (m)	ν_{CO}
1497-1522	1418-1489 (m)	δ_{CH_3}
1490		δ_{CH_2,CH_3}
1479-1482	1377-1418 (m)	δ_{C-OH}
1472	1391-1418 (m)	δ_{CH_2}
1450-1466		δ_{C-OH}
1402-1424	1365-1391(m)	δ_{CH_3}
1375	1278-1347 (f)	δ_{C-OH,CH,CH_2}
1362		δ_{CH,CH_2}
1334		δ_{C-OH}
1328		δ_{C-OH,CH_2}
1236-1301	1165-1278 (f)	δ_{C-OH,CH,CH_2}
1222	981-1165 (f)	δ_{CH,CH_2}
1148-1190		δ_{CH,CH_2,CH_3}
1076		$\delta_{Squelette\ C-C}$
1048	981- 1165 (f)	δ_{CH,CH_2,CH_3}
1033		δ_{CH_3}
996-1007	898-981 (f)	δ_{OH}
973		δ_{CH_3}
960-963		δ_{OH}
946		δ_{CH_3}
944		δ_{OH}
914	632-888 (m)	$\delta_{CO,C-OH, CH_2, CH_3}$
897		δ_{CH, CH_2, CH_3}
811-854		$\delta_{CO,C-OH, CH_2}$
774		$\delta_{CO,C-OH, CH_3}$
747		$\delta_{CO,C-OH, CH_2}$
645-700	407-621 (f)	$\delta_{CO,C-OH, CH,CH_2, CH_3}$
568-589	407-621 (f)	$\delta_{CO,C-OH, CH,CH_2, CH_3}$

II.2. Acide pinonique

Le spectre Raman de l'acide pinonique solide a également été mesuré (**Figure 4-5**). Contrairement au cas du MBTCA, aucun calcul théorique n'a été effectué. Les principales bandes de vibration ont tout de même pu être attribuées à partir des calculs réalisés pour le MBTCA. La **Figure 4-5** présente le spectre Raman de l'acide pinonique à l'état solide et l'attribution de ses principales bandes.

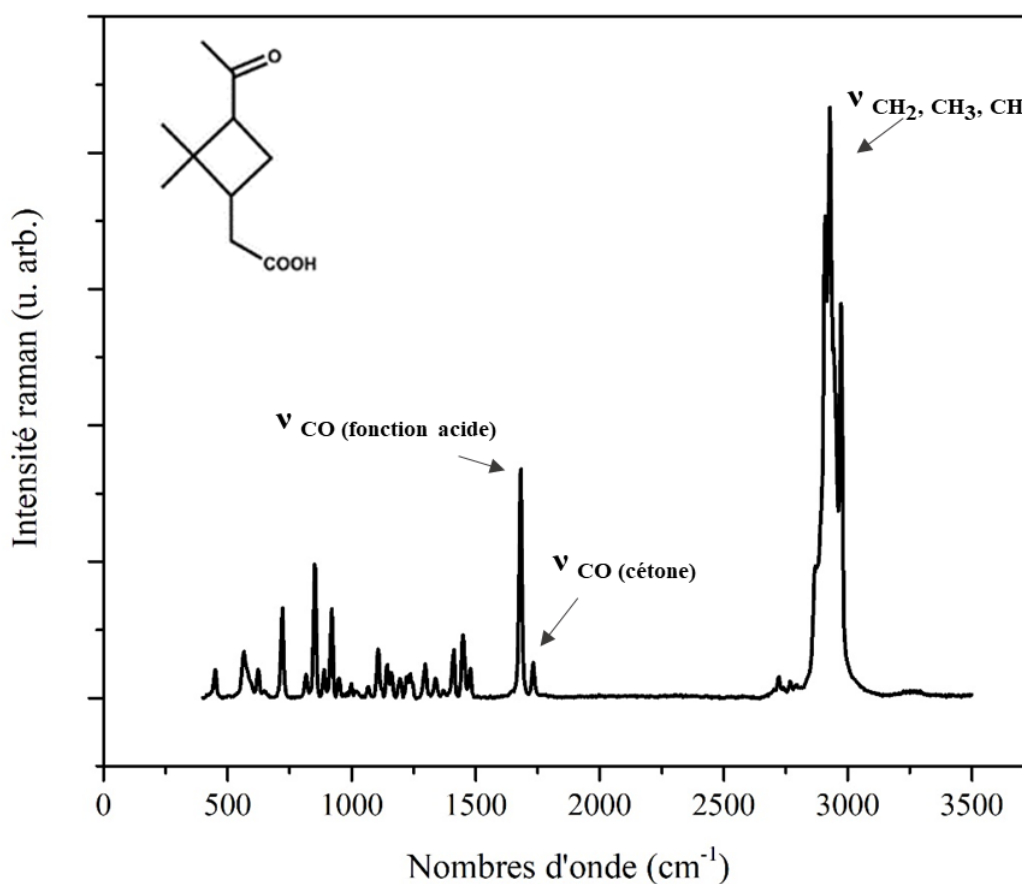


Figure 4-5: Spectre Raman de l'acide pinonique solide.

III. Evaporation de gouttelettes de solutions aqueuses de sels inorganiques

III.1. Conditions expérimentales

Un suivi des processus d'évaporation de gouttelettes en lévitation a été effectué dans le cas de solutions de sels inorganiques (NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), pour différentes concentrations initiales (0,1; 0,5; 1; 2 et 4,3 mol L^{-1}) afin de mieux comprendre l'influence de la concentration en sel sur ces processus. Les expériences ont été effectuées à température ambiante (298 - 301 K) et à des humidités relatives (RH) comprises entre 50 % et 93 %.

Les particules ont été injectées dans la cellule de lévitation acoustique par dépôt d'une gouttelette sur le transducteur piézoélectrique, à l'aide d'une microseringue de 1 μL , permettant de générer une particule unique de diamètre initial apparent compris entre 80 μm et 275 μm . Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés à la théorie de la loi en d^2 (Yarin et al., 1999) décrite dans le **Chapitre 2**.

III.2. Processus d'évaporation de gouttelettes de sels inorganiques

La **Figure 4-6** présente l'évolution du rapport d^2/d_0^2 lors de l'évaporation de gouttelettes de sels, à différentes concentrations (0,1 ; 2 et 4,3 mol L^{-1}). A faible concentration en sel (0,1 mol L^{-1}), on observe une diminution de ce rapport au cours du temps, due à l'évaporation progressive de la goutte. Contrairement au cas précédent des gouttelettes d'eau ou d'éthanol en solution, cette diminution n'est pas linéaire de par la présence de sels (non volatils) dont les concentrations vont augmenter au cours de l'évaporation (Combe et al., 2017).

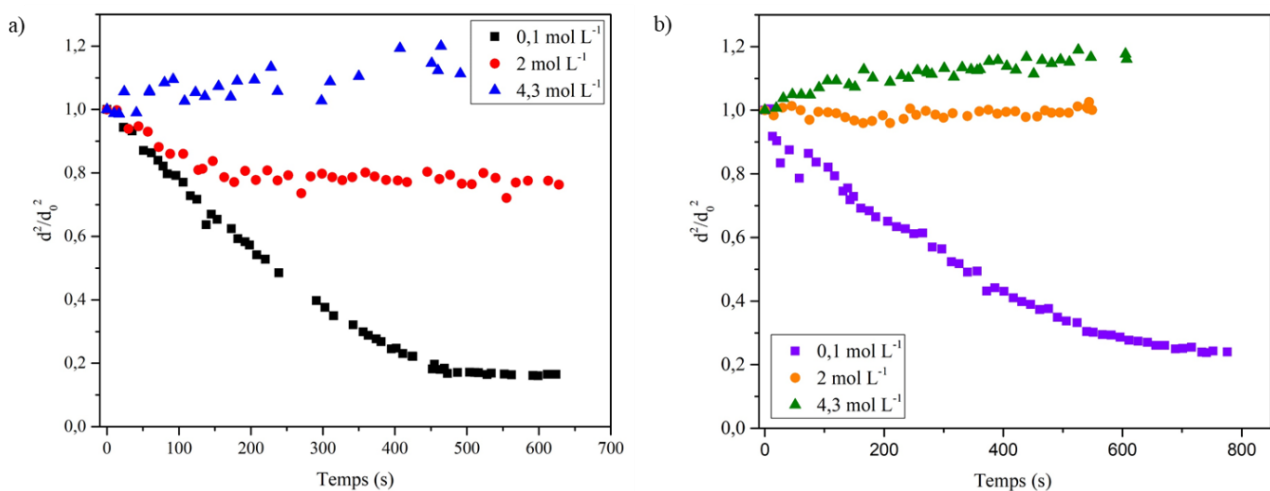


Figure 4-6 : Influence de la concentration en (a) NaCl et (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sur l'évolution du rapport d^2/d_0^2 à 92% RH.

Après environ 500 sec, les particules se stabilisent en taille, les échanges d'eau entre la phase gazeuse et la phase particulaire diminuent : on est à l'équilibre. Ce plateau permet de déterminer le taux d'évaporation de la particule (**Figure 4-6**).

Le comportement des gouttelettes dépend des concentrations en sels, comme le montrent les **Figure 4-7** et **Figure 4-8**. La **Figure 4-7** présente l'évolution des vitesses d'évaporation (K^*) en fonction de la concentration en sels. A 0,1 mol L^{-1} , les vitesses d'évaporation des gouttelettes sont légèrement inférieures à celles des particules d'eau. A 1 mol L^{-1} , les particules s'évaporent peu (diminution de la vitesse d'évaporation) car la quantité de sels dans la gouttelette est suffisamment élevée pour

permettre la rétention de l'eau. A très forte concentration en sels, les résultats montrent une forte absorption de l'eau par la gouttelette, entraînant une augmentation de sa taille.

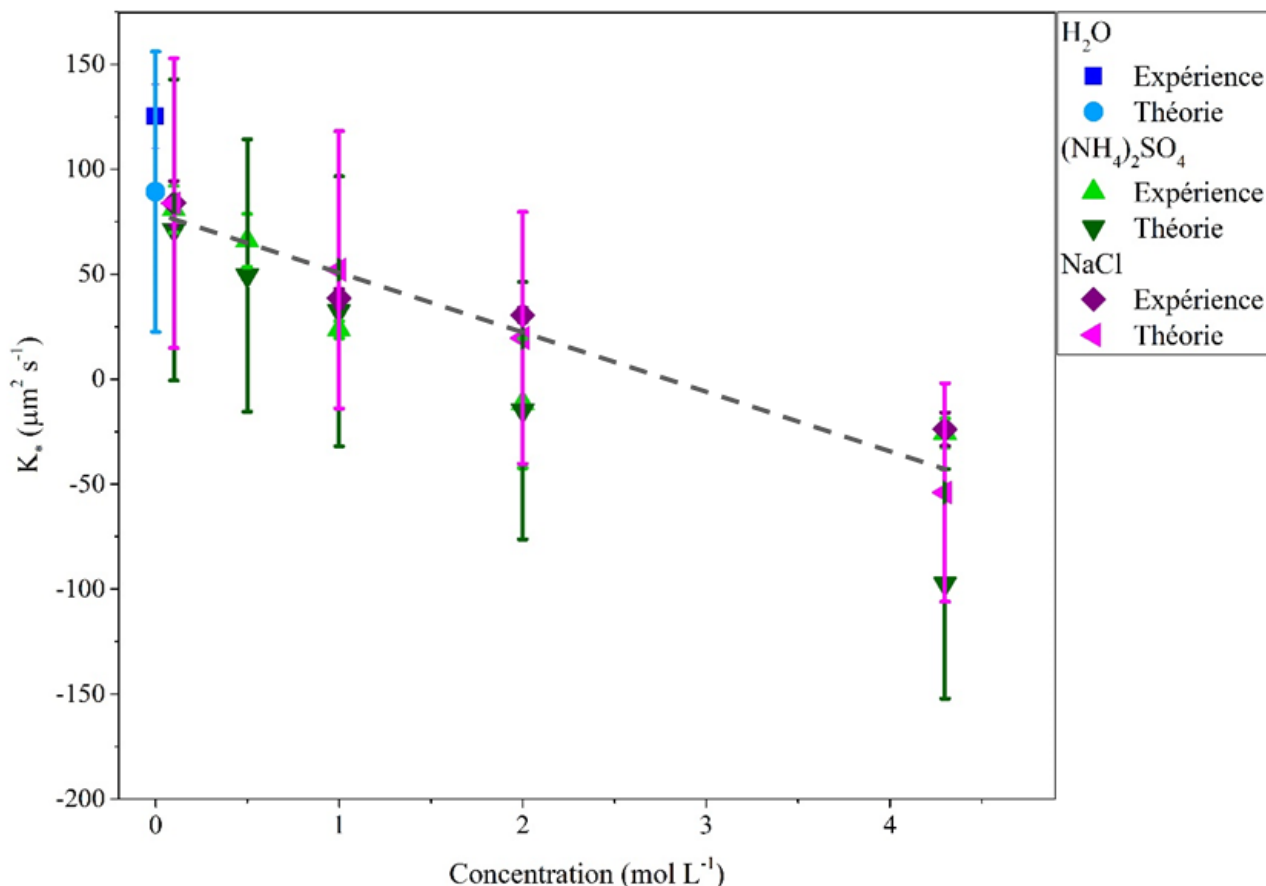


Figure 4-7: Influence de la concentration initiale en sel sur la vitesse d'évaporation (K^*) : Les points expérimentaux sont représentés en bleu foncé pour l'eau, en vert pour $(NH_4)_2SO_4$ et en violet pour NaCl et les points théoriques sont représentés respectivement en bleu clair, kaki et rose.

Ces résultats mettent donc en évidence une diminution linéaire du paramètre K^* , lors d'une augmentation de la concentration en sels, en accord avec la théorie de la loi en d^2 (**Figure 4-7**).

L'évolution du taux d'évaporation en fonction de la concentration en sels, présentée en **Figure 4-8**, montre également une influence de la présence de sels dans la gouttelette. A $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, le taux d'évaporation est de $(81 \pm 3) \%$ dans le cas de NaCl et de $(71 \pm 9) \%$ pour les gouttelettes de $(NH_4)_2SO_4$ tandis qu'à $4,3 \text{ mol L}^{-1}$, les taux d'absorption sont respectivement de $(3,8 \pm 0,1) \%$ et $(10,9 \pm 5,5) \%$. Cet effet en présence de sel a déjà été observé dans plusieurs études (**Davies et al., 2012 ; Combe et al., 2017, Maruyama et al., 2020**). Il peut être expliqué soit par une diminution de la pression de vapeur de la gouttelette (**Combe et al., 2017**), et par une diminution de la diffusion des molécules d'eau au sein de la gouttelette, de par les fortes concentrations en sel (**Shulman et al., 1997**).

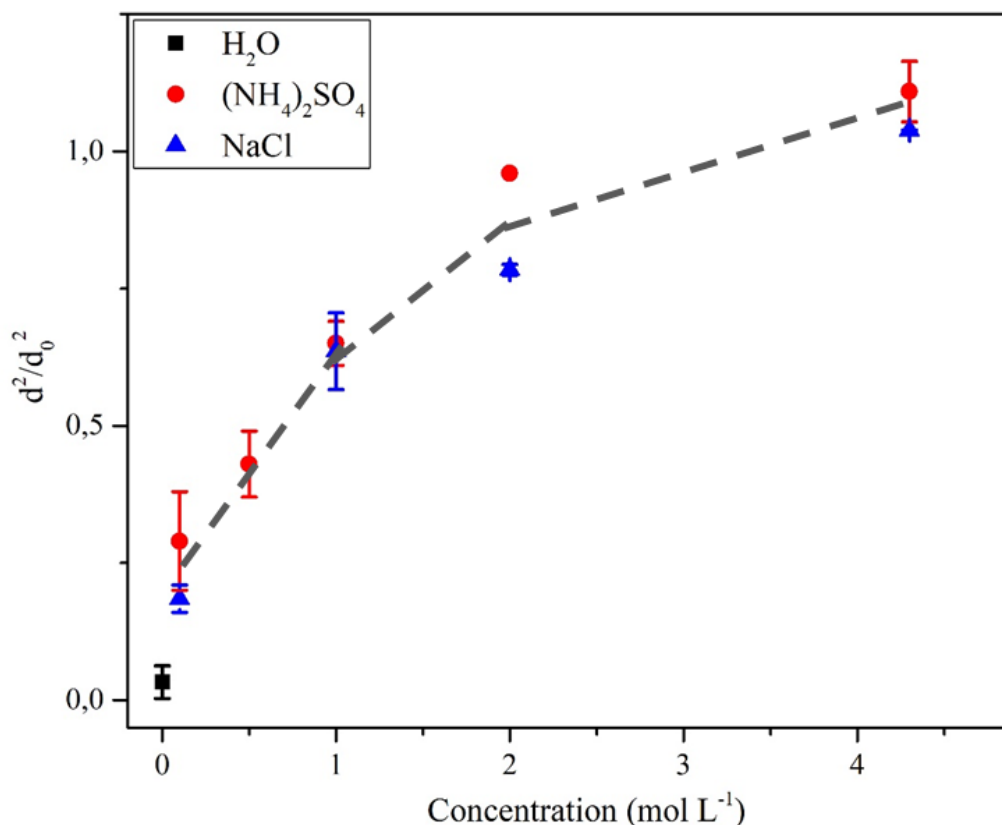


Figure 4-8: Influence de la concentration initiale en sel sur le taux d'évaporation (d^2/d_0^2) : Les points expérimentaux sont représentés en noir pour l'eau, en rouge pour $(NH_4)_2SO_4$ et en bleu pour NaCl. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes statistiques.

Les valeurs des tensions de surface des solutions de sels à différentes concentrations sont récapitulées dans le **Tableau 4-3**. La forte augmentation de la tension de surface à forte concentration en sel explique la diminution des transferts des molécules d'eau entre les phases gazeuse et particulaire à 4,3 mol L⁻¹.

Tableau 4-3: Evolution de la tension de surface de solution de sels (NaCl ou $(NH_4)_2SO_4$ à différentes concentrations. ^a d'après Ozdemir et al., 2009 ^b d'après Aumann et al., 2009.

NaCl ^a				
Concentration (mol L ⁻¹)	0	0,5	1	4
Tension de surface (mN m ⁻¹)	72,72	73,46	74,05	79,31
$(NH_4)_2SO_4$ ^b				
Concentration (mol L ⁻¹)	0	0,5	1	4
Tension de surface (mN m ⁻¹)	72,72	73,89	75,05	82,04

La **Figure 4-7** ne montre pas de différence expérimentale significative entre les deux sels pour les vitesses d'évaporation et le taux d'évaporation.

Théoriquement, il est attendu une influence plus importante de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sur les vitesses d'évaporation des gouttelettes, due à un facteur de Van't Hoff plus important ($i= 3$ pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et seulement 2 pour NaCl ; **Figure 4-7**).

Lors de ce travail, l'influence de l'humidité relative sur les processus d'évaporation des gouttelettes a également été étudiée, dans le cas d'une solution de NaCl à $4,3 \text{ mol L}^{-1}$ (**Figure 4-9**). Les gouttelettes ont été injectées en utilisant le même protocole que précédemment, mais à des humidités relatives différentes (50% et 92%). Cette fois, les résultats obtenus mettent en évidence un comportement similaire entre les particules de NaCl injectées à 52 % d'humidité relative et les gouttelettes d'eau injectées à 92 % de RH ($K_* \approx (120 \pm 38) \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$). En revanche, contrairement aux gouttelettes d'eau pur, après 200 s d'évaporation, on observe une stabilisation de la gouttelette due à une diminution des échanges entre les phases gazeuse et particulaires. Une transition liquide-solide des particules est observée sur les images enregistrées par la caméra, due à la proximité du point d'efflorescence de NaCl (48 % - 52% ; **Ahn et al., 2010 ; Seng, 2017**).

A partir du volume initial de la particule et de son volume final, on a vu dans le chapitre précédent (**Chapitre 3**) que la concentration finale en sel dans la gouttelette peut être calculée. La **Figure 4-10** présente l'évolution de la concentration en sel dans les particules après évaporation, en fonction de leur concentration initiale, à 90 % d'humidité relative. Contrairement aux processus d'hygroscopicité où la concentration d'efflorescence est indépendante de la concentration initiale (**Davies et al., 2012**), nos résultats mettent en évidence une augmentation linéaire de la concentration finale en sel en fonction de la concentration initiale et ce, pour les deux sels.

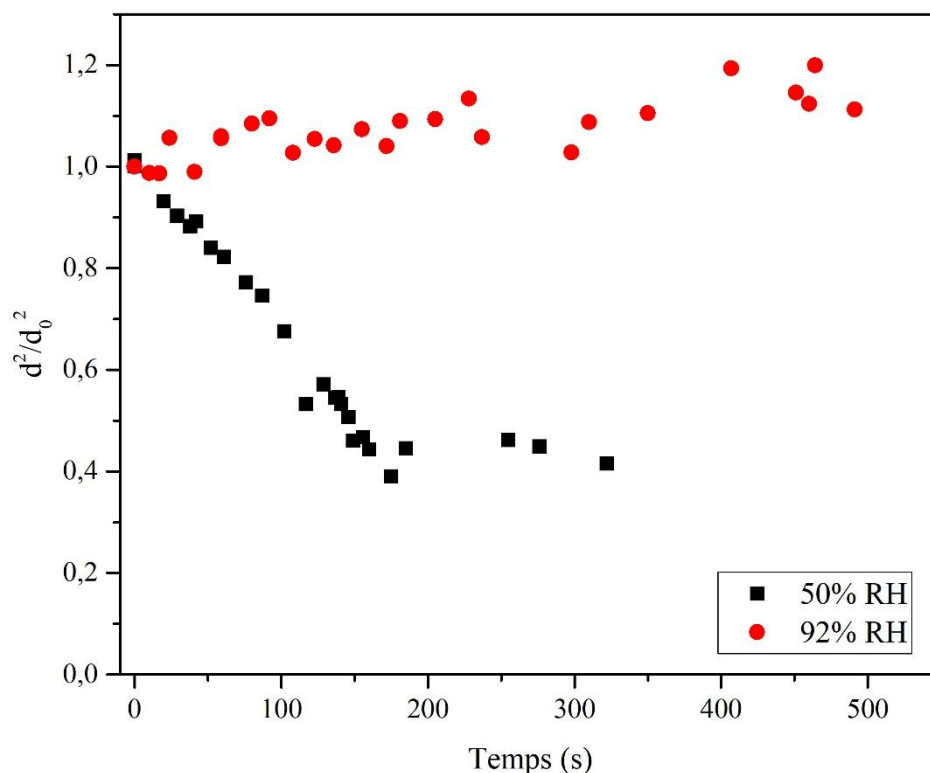


Figure 4-9: Influence de l'humidité relative sur les processus d'évaporation de gouttelettes de NaCl à 4,3 mol L⁻¹. Les points expérimentaux en noir ont été mesurés à 50% d'humidité relative et les points en rouge à 92% RH.

A 50 % d'humidité relative (**Figure 4-9**), les résultats montrent une diminution du volume de la particule de 69 % lors de l'efflorescence, ce qui correspond à une concentration finale d'environ 13,8 mol L⁻¹. Ces résultats sont en accord avec ceux de **Davies et al, (2012)** qui ont étudié l'influence de la concentration initiale en NaCl, sur la concentration finale d'efflorescence de leur gouttelette, par balance électrodynamique (EDB).

En résumé, comme attendu, la présence de sels inorganiques dans la particule influence significativement les processus d'évaporation des gouttelettes. L'augmentation de la tension de surface et la diminution de la diffusion des molécules au sein de la gouttelette sont des facteurs explicatifs de ces modifications de comportement. Les résultats ont également mis en évidence une forte influence de l'humidité relative. Ces résultats sont en accord avec la théorie de la loi en d^2 qui permet de modéliser les processus d'évaporation de gouttelettes de mélanges binaires eau/ sels inorganiques (**Davies et al., 2012 ; Maruyama et al., 2020**).

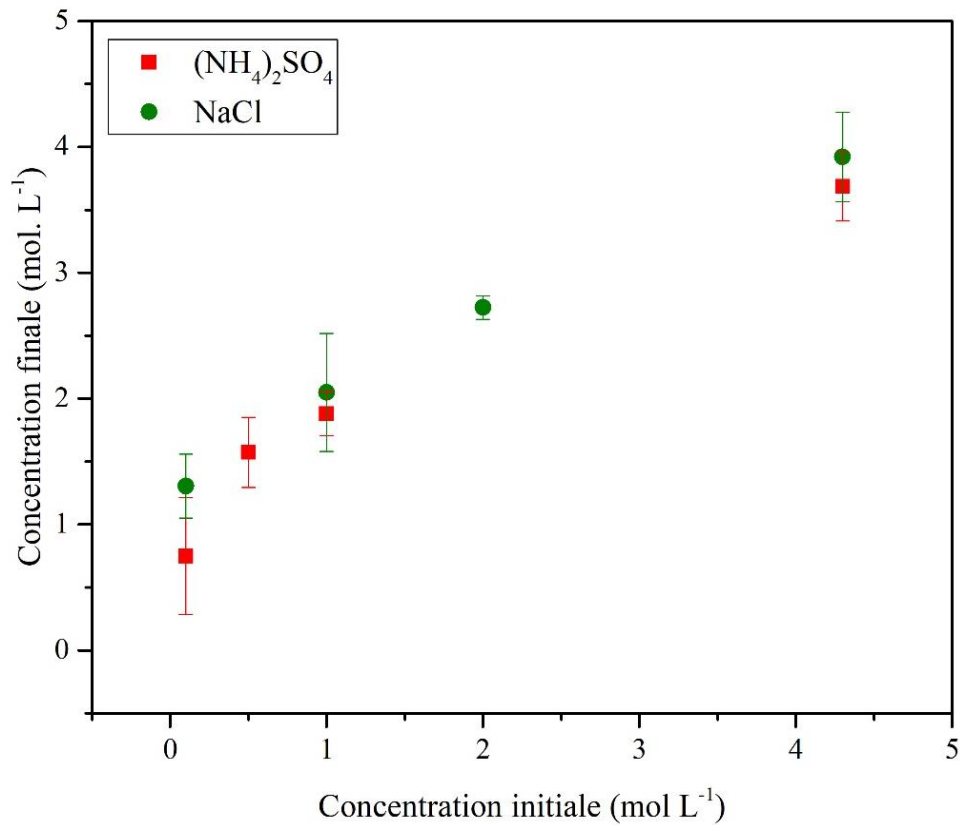


Figure 4-10: Evolution de la concentration finale en sel en fonction de la concentration initiale, après évaporation. Les points expérimentaux sont représentés en rouge pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et en vert pour NaCl. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes statistiques sur la mesure.

Dans un aérosol atmosphérique, les concentrations en sel peuvent atteindre jusqu'à 70 % de la masse de la particule (Facchini et al., 2008 ; Liu et al., 2021). Les concentrations utilisées dans cette étude sont donc inférieures ou égales aux concentrations observées dans l'environnement. On vient de voir que la présence de sels au sein de l'aérosol en fortes concentrations peut considérablement augmenter la rétention de l'eau au sein des particules, et par conséquent, leur permettre une meilleure stabilisation au cours du temps. Cela leur permet in fine et à plus grande échelle de favoriser la formation de noyaux de condensation de nuages, en influant sur leur temps de vie, impactant alors le lieu et la force des précipitations.

IV. Evaporation de gouttelettes de composés organiques en solution

IV.1. Evolution de la taille des particules

IV.1.1. Conditions expérimentales

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'influence de la présence de composés organiques d'intérêt atmosphérique sur les cinétiques et les taux d'évaporation de particules en lévitation. A notre connaissance, peu de travaux se sont intéressés aux processus d'évaporation de ces composés (**Shulman et al., 1997 ; Davies et al., 2012**). Des solutions de linalool ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), d'acide pinonique ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) et de MBTCA ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$), à leur limite de solubilité, ainsi qu'une solution de MBTCA à plus faible concentration ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) ont ainsi été préparées.

Comme précédemment dans le cas de sels inorganiques, les gouttelettes ont été injectées par dépôt sur un transducteur piézoélectrique à température ambiante et à forte humidité relative (90 - 93 %). Les différentes solutions injectées et les paramètres décrivant chaque expérience sont récapitulés dans le **Tableau 4-4**. Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés à la théorie de la loi en d^2 en ne prenant en compte la présence de composé organique que dans le calcul de la densité de la particule, comme détaillé en **Annexe 2**.

Tableau 4-4: Conditions expérimentales utilisées pour l'étude des processus d'évaporation de gouttelettes de solutions de composés organiques en lévitation.

Composés	Concentration (mol L^{-1})	Humidité Relative (%)	T (K)	Taille des particules (μm)
Linalool	0,01	81 - 98	298 - 302	100 - 280
Acide pinonique	0,03	91 - 93		
MBTCA	0,03	91 - 93		
	1,28	91 - 93		

IV 1.2. Processus d'évaporation des composés organiques

La **Figure 4-11** présente l'évolution des rapports d^2/d_0^2 au cours de l'évaporation de gouttelettes de solutions de composés organiques, à différentes concentrations. Comme observé précédemment, le rapport d^2/d_0^2 diminue progressivement au cours du temps suite à l'évaporation des composés en phase gazeuse.

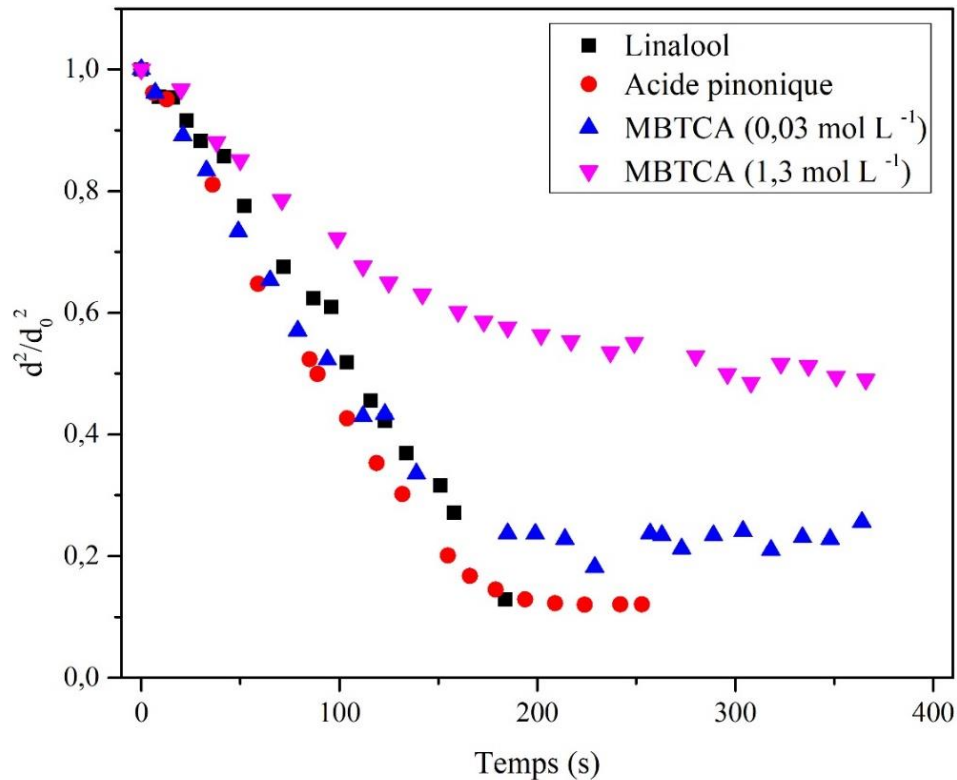


Figure 4-11: Evolution du rapport d^2/d_0^2 pour les gouttelettes de solutions de composés organiques étudiés dans cette étude (linalool, acide pinonique et MBTCA) à différentes concentrations.

Les particules se stabilisent ensuite généralement après 200 s, excepté pour les particules de linalool en solution, où l'évaporation est trop importante pour que la particule se maintienne encore en lévitation (chute à environ 40 μm de diamètre). La **Figure 4-11** met en évidence des différences entre les composés organiques étudiés et notamment en ce qui concerne le taux d'évaporation des particules considérées.

L'évolution de la vitesse d'évaporation (K^*) en fonction de la composition organique de la gouttelette en lévitation est présentée sur la **Figure 4-12**. Les résultats ne montrent pas d'influence significative des composés organiques en solution sur les vitesses d'évaporation, en accord avec la théorie.

Les différences observées entre les résultats expérimentaux et théoriques peuvent être potentiellement expliquées par un échauffement local de la gouttelette, non mesuré expérimentalement, due à l'onde ultrasonore. Cette augmentation de température dépend à la fois de la composition de la particule et de l'onde ultrasonore. **Duranty et al., (2020)** ont montré récemment par thermographie infrarouge une augmentation locale de la température de 1°C pour des particules d'eau et de 3°C pour des particules d'isopropanol, entraînant une augmentation de la vitesse d'évaporation des gouttelettes. Nous avons vu précédemment que la théorie de la loi en d^2 est principalement utilisée pour décrire l'évaporation de gouttelettes de composés purs. Les interactions probables entre les molécules

organiques et l'eau, de type liaison hydrogène, Van der Waals, etc., ne sont donc pas prises en compte dans le calcul théorique de K^* , ce qui peut également appuyer les différences observées.

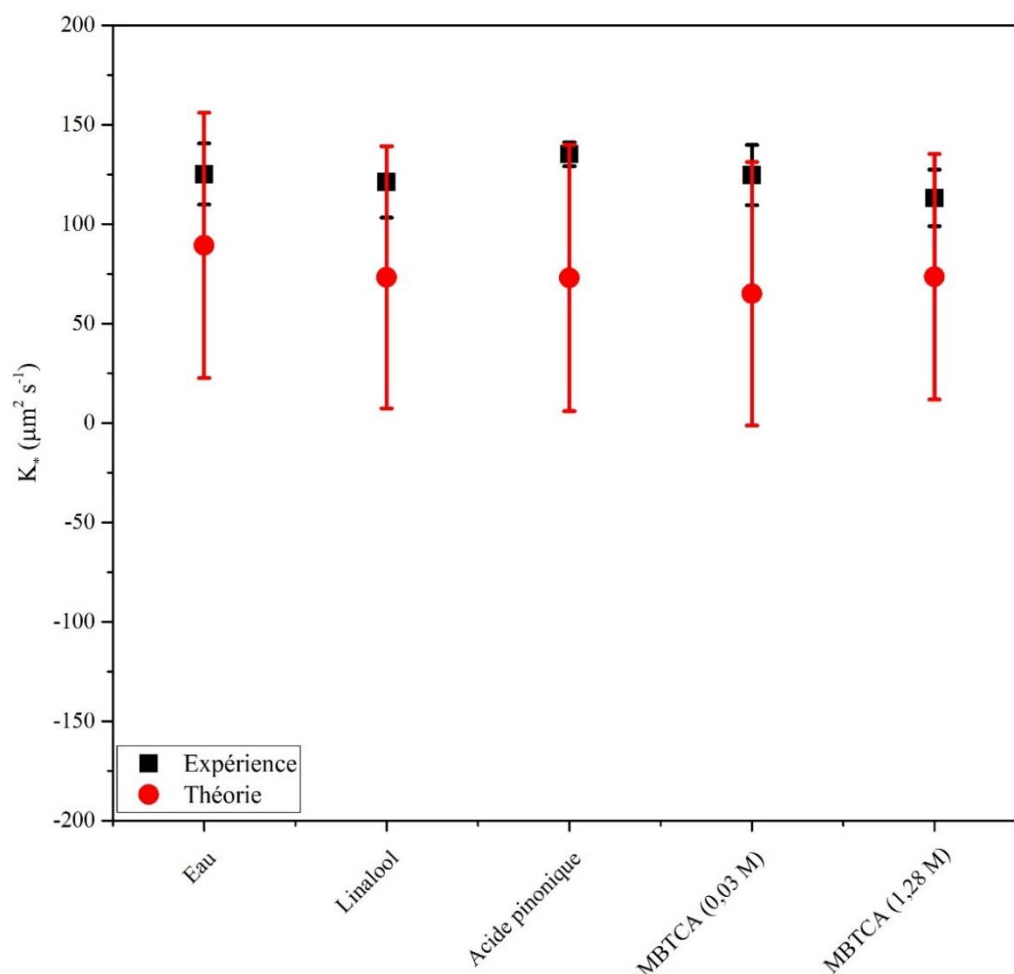


Figure 4-12: Influence de la composition organique sur la vitesse d'évaporation (K^*). Les points noirs et rouges représentent respectivement les vitesses d'évaporation expérimentales et théoriques issues de ce travail. Les barres d'erreur représentent les incertitudes systématiques des points expérimentaux et théoriques.

Contrairement aux cas des sels, la présence de composés organiques n'a donc aucune influence sur les vitesses d'évaporation des gouttelettes, même pour de très fortes concentrations. **Shulman et al. (1997)** ont montré, dans le cas de particules d'acide pinonique en solution, un processus d'évaporation en deux temps : (1) une évaporation rapide semblable à celle d'une gouttelette d'eau, (2) une diminution de la vitesse d'évaporation après quelques secondes, expliquée par une augmentation de la concentration en soluté à la surface de la particule, empêchant l'évaporation de l'eau. Les résultats obtenus dans notre travail ne montrent aucune modification de la vitesse d'évaporation au cours du processus pour des particules faiblement concentrées, et notamment pour les particules d'acide pinonique (**Figure 4-11** et **Figure 4-12**). Ceci est en accord avec les travaux de **Davies et al. (2012)**, qui ont également étudié les processus d'évaporation de solutions d'acide pinonique, montrant que la diffusion en phase gazeuse est le processus limitant, tandis que les cinétiques de surface ont peu

d'impact sur les processus d'évaporation. Cependant, une modification des vitesses d'évaporation est observée dans le cas de gouttelettes de MBTCA en solution à 1,28 mol L⁻¹. Une augmentation des concentrations d'acide en phase particulaire peut donner lieu à une modification de la viscosité de la particule et par conséquent à une évolution de la diffusion des molécules d'eau au sein de la gouttelette.

Comme nous l'avons vu précédemment, la tension de surface de particules organiques a également une influence sur les transferts entre les phases gazeuse et particulaires. L'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration dépend fortement du composé organique étudié. Ainsi, **Aroulmoji et al. (2004)** ont par exemple mis en évidence une augmentation de la tension de surface lors de l'ajout de sucrose et sa diminution en présence de caféine. Dans le cas de l'acide pinonique, la tension de surface des solutions dont la concentration est inférieure à 0,1 mol L⁻¹ est moindre, comparée à celle de l'eau, ce qui n'explique pas la similarité des vitesses d'évaporation (**Hyvälrinen et al., 2006**).

L'évolution du taux d'évaporation (d^2/d_0^2) en fonction de la composition organique de la particule a également été étudiée (**Figure 4-13**).

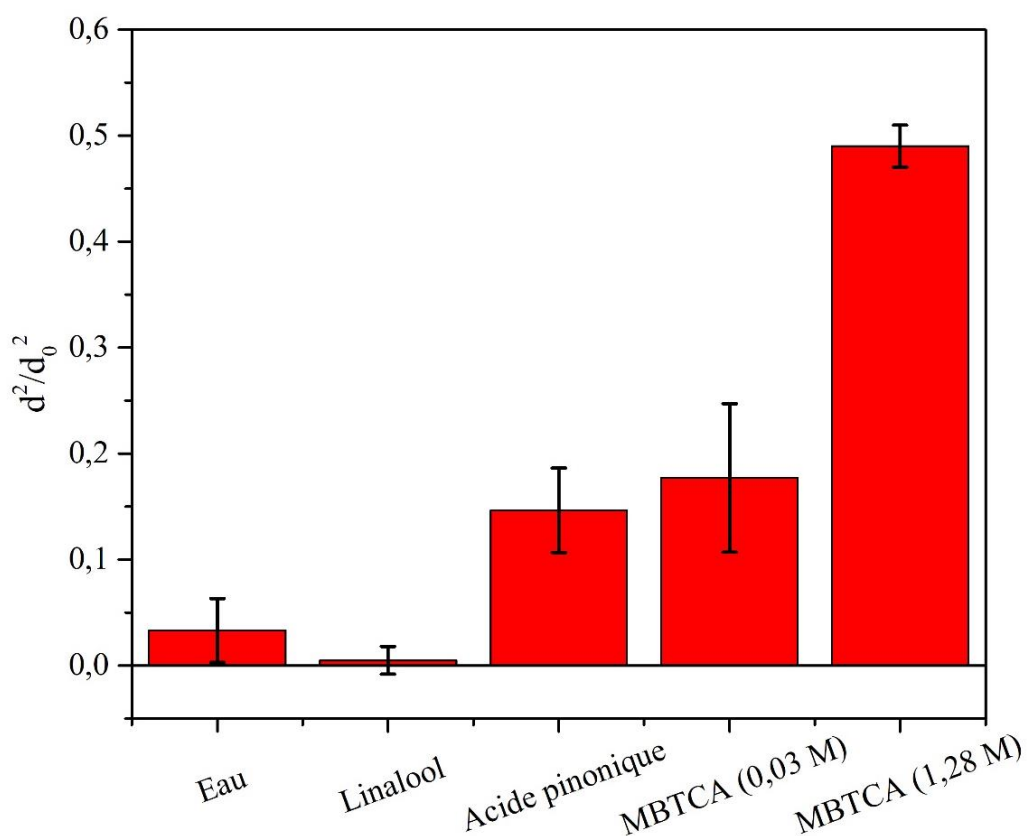


Figure 4-13 : Influence de la composition organique en solution sur le taux d'évaporation (d^2/d_0^2) des gouttelettes en lévitation.

Une nette différence de valeurs du taux d'évaporation est observée pour les différents composés organiques étudiés. Les particules de linalool en solution, composé le moins soluble et le plus volatil, sont celles qui retiennent le moins l'eau. Les particules d'acide pinonique et de MBTCA à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ voient leurs diamètres diminuer de respectivement $(86 \pm 5) \%$ et $(82 \pm 8) \%$, tandis que la taille des particules de MBTCA à la limite de solubilité ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) diminue seulement de $(51 \pm 1) \%$. Pourtant, à concentration égale en solution, les deux composés exhibent le même comportement. A ces faibles concentrations et pour de fortes humidités relatives, la concentration en ces composés organiques va donc régir les processus d'évaporation des particules et non leur pression de vapeur saturante. A forte concentration en MBTCA, la rétention de l'eau au sein de la particule est supérieure à celle des autres composés et est comparable à celle des gouttelettes de sel à 1 mol L^{-1} (**Figure 4-8**). L'augmentation de la concentration en MBTCA au cours de l'évaporation peut conduire à la formation d'un gel en équilibre avec la phase gazeuse, accompagnée d'une diminution de la diffusion des molécules d'eau au sein de la particule. Enfin, dans le cas de gouttelettes de solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$, la concentration augmente in fine à $3,8 \text{ mol L}^{-1}$ après évaporation, soit à une concentration très largement supérieure à sa limite de solubilité.

Dans l'environnement, les acides présents en phase particulaire à forte concentration n'auront donc pas d'impact sur les vitesses d'évaporation des particules, mais vont permettre une meilleure rétention de l'eau au sein de l'aérosol à fortes humidités. Par conséquent, ils pourront améliorer la stabilité des noyaux de condensation de nuage.

IV 1.3. Influence de l'humidité relative

L'influence des conditions d'humidité relative sur les processus d'évaporation de gouttelettes d'eau et de linalool en solution à différentes concentrations est présentée sur la **Figure 4-14**.

L'évolution de la constante d'évaporation (K^*) en fonction de l'humidité relative (entre 82 % et 98 % ici) varie linéairement, en accord avec la théorie de la loi en d^2 . Une augmentation de l'humidité relative entraîne une diminution de la vitesse d'évaporation due à une plus forte concentration en vapeur d'eau dans la cellule environnementale. L'évaporation d'une gouttelette de solution aqueuse de linalool, quelle que soit la concentration étudiée ici, est donc principalement régie par l'évaporation de l'eau. Notons que des expériences ont également été réalisées avec des gouttelettes de linalool pur dans ce travail. Les résultats obtenus, non présentés ici, ne montrent pas de corrélation entre l'évaporation du linalool pur et l'humidité relative ambiante ($K^* \approx 22 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), en accord avec la théorie de la loi en d^2 .

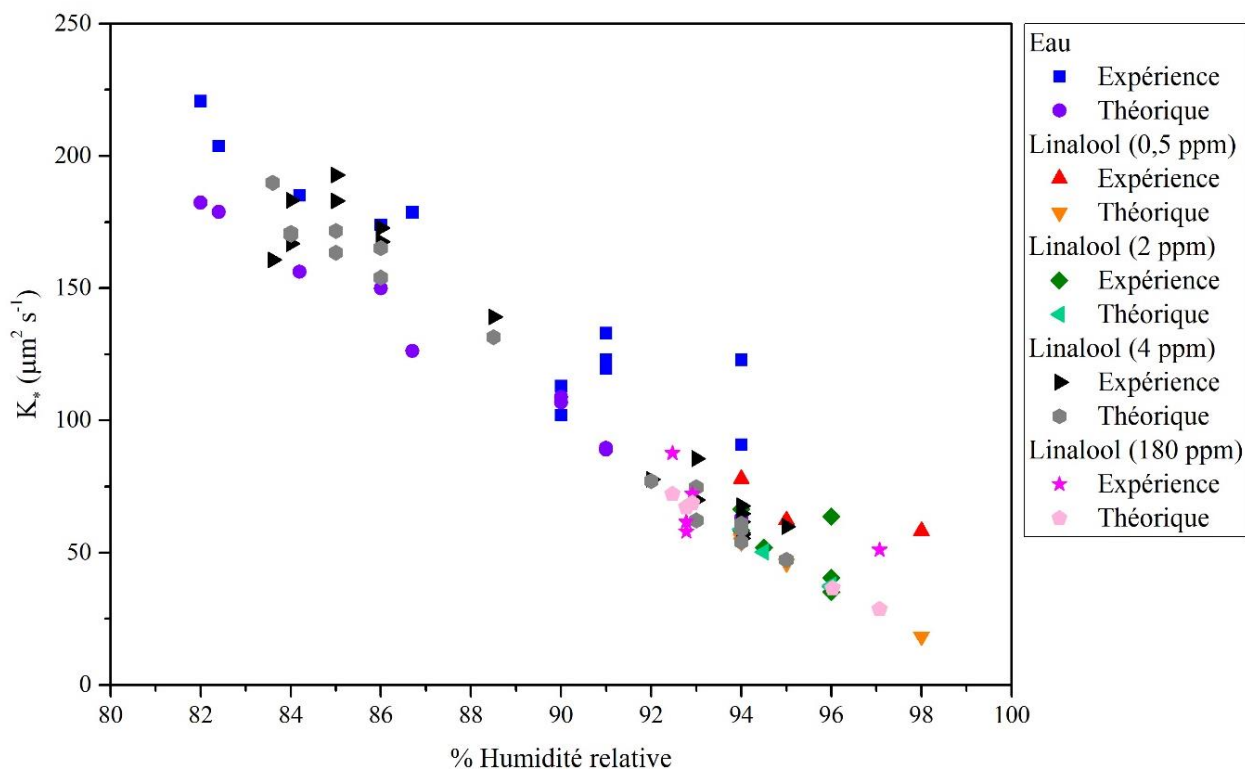


Figure 4-14 : Evolution de la constante d'évaporation K^* en fonction de l'humidité relative et de la concentration en linalool.

IV.2. Evolution des concentrations en linalool en phase gazeuse

Le couplage entre le lévitateur acoustique et le spectromètre de masse à temps de vol par transfert protonique, développé dans le cadre de cette thèse, a permis d'étudier le profil des variations de concentrations en phase gazeuse de linalool au cours de l'évaporation de gouttelettes.

Le linalool a été suivi au rapport $m/z = 137$, c'est-à-dire à la masse la plus sensible pour observer des variations de ses concentrations. Les courbes d'étalonnage de réponse du PTR-TOF-MS à ce composé ont déjà été présentées dans le **Chapitre 3**. Les expériences ont été réalisées ici pour des humidités relatives comprises entre 78 % et 92 %, valeurs prises en compte dans le traitement des cinétiques d'évaporation du linalool et des quantités de linalool transférées dans la phase gazeuse.

Des solutions aqueuses de linalool ont été préparées comme décrit précédemment, c'est-à-dire à la limite de sa solubilité, soit à une concentration de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Les particules ont été introduites à l'aide de l'injecteur piézoélectrique comme décrit dans le **Chapitre 2**. Des tests effectués en amont en déposant directement une gouttelette de linalool en solution sur le transducteur piézoélectrique ont mis en évidence l'explosion de la gouttelette en un ensemble de microgouttelettes masquant alors le signal d'évaporation.

La **Figure 4-15**, représente l'évolution de la concentration de linalool en phase gazeuse lors de l'injection consécutivement en lévitation de 3 gouttelettes à 92 % d'humidité relative.

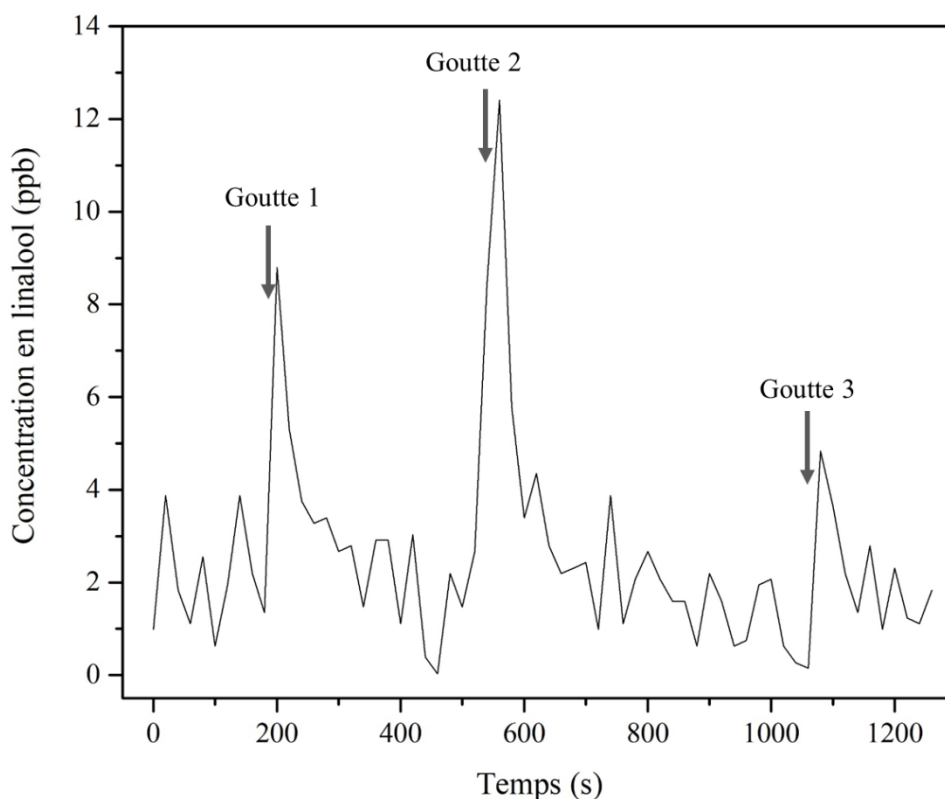


Figure 4-15: Suivi de la concentration en linalool en phase gazeuse, mesurée par PTR-TOF-MS à $m/z = 137$, lors de l'injection de 3 gouttes consécutivement, à 92 % d'humidité relative. Les diamètres des gouttes 1, 2 et 3 mesuraient respectivement 117, 240 et 105 μm . Les 3 flèches représentent les temps d'injection des particules.

L'évolution des concentrations en linalool lors de l'injection peut se décrire en 2 étapes : (1) augmentation rapide du linalool en phase gazeuse lors de l'injection (entre 20 et 40 s). Cette étape est due à une évaporation rapide du linalool présent en phase particulaire, (2) diminution progressive de la concentration en linalool gazeux au cours du temps, jusqu'à revenir à la ligne de base (zéro). Notons que la valeur du rapport signal/bruit est ici de 2 à 4, ce qui est très faible.

La **Figure 4-16** représente l'évolution de la quantité totale de linalool transférée en phase gazeuse lors de l'évaporation des gouttelettes, en fonction de leur taille (diamètre) initiale. Comme attendu, la quantité de linalool augmente avec l'augmentation de la taille des gouttelettes et donc de la quantité de linalool injecté.

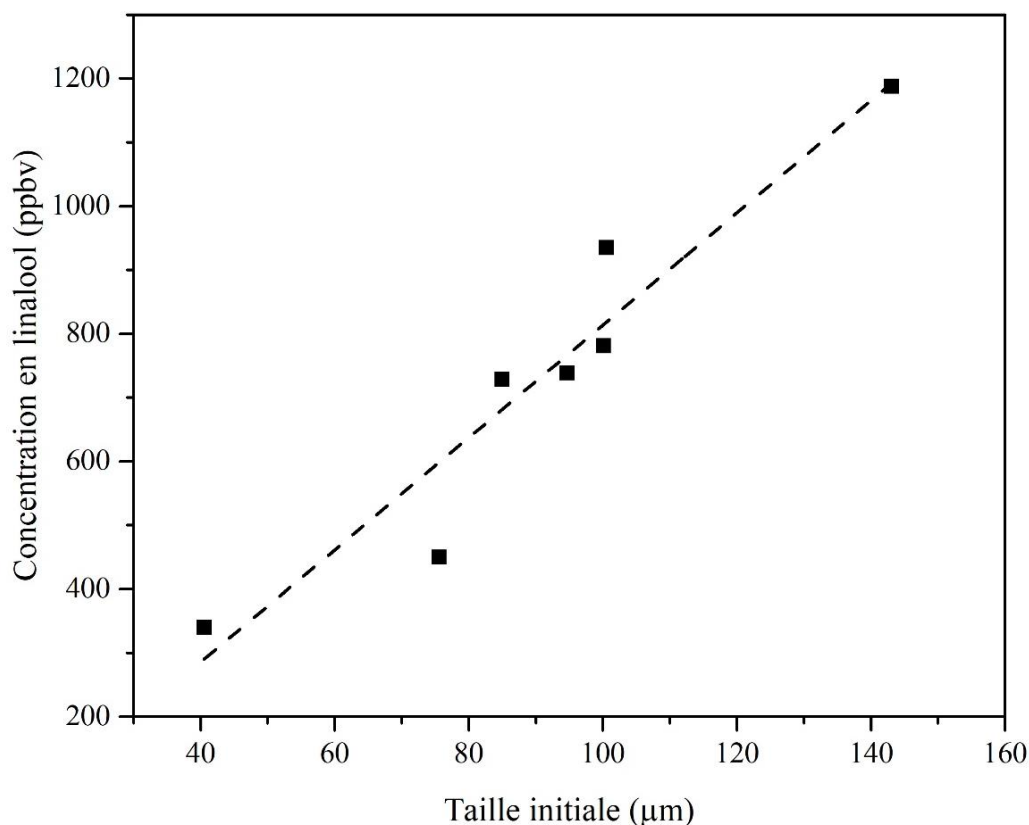


Figure 4-16: Influence de la taille (diamètres) des gouttelettes sur la quantité de linalool évaporée.

Cependant, comme décrit dans le **Chapitre 3** dans le cas de l'éthanol, seule une faible partie de l'intensité du signal provient de l'évaporation de la gouttelette et ce, particulièrement lors de l'injection de particules de diamètres importants.

En résumé, le couplage actuel entre le lévitateur acoustique et le PTR-TOF-MS ne permet pas d'étudier quantitativement les cinétiques d'évaporation des gouttelettes de linalool mais en revanche permet une détection qualitative des composés en phase gazeuse. Des améliorations devront être apportées au montage et notamment à la méthodologie d'injection des gouttelettes pour finaliser ces expériences.

V. Evaporation de particules de mélanges de sels inorganiques et de composés organiques

V.1. Conditions expérimentales

Les processus d'évaporation de particules de mélanges de sels inorganiques et de composés organiques ont également été étudiés à fortes humidités relatives. Certains mélanges, à fortes concentrations en sels, n'ont pas pu être étudiés, l'ajout de sel en solution à forte concentration ayant

entraîné une modification de la limite de solubilité des composés organiques (« salting-out ») étudiés, ce qui a conduit à leur précipitation. Les spectres Raman de mélanges ont été mesurés dans le cas du mélange MBTCA ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) et NaCl ($4,3 \text{ mol L}^{-1}$) pour conforter cette hypothèse (**Figure 4-17**). On peut voir sur la **Figure 4-17** que les solutions de mélanges montrent la formation d'un précipité à partir d'une concentration en chlorure de sodium de $4,3 \text{ mol L}^{-1}$.

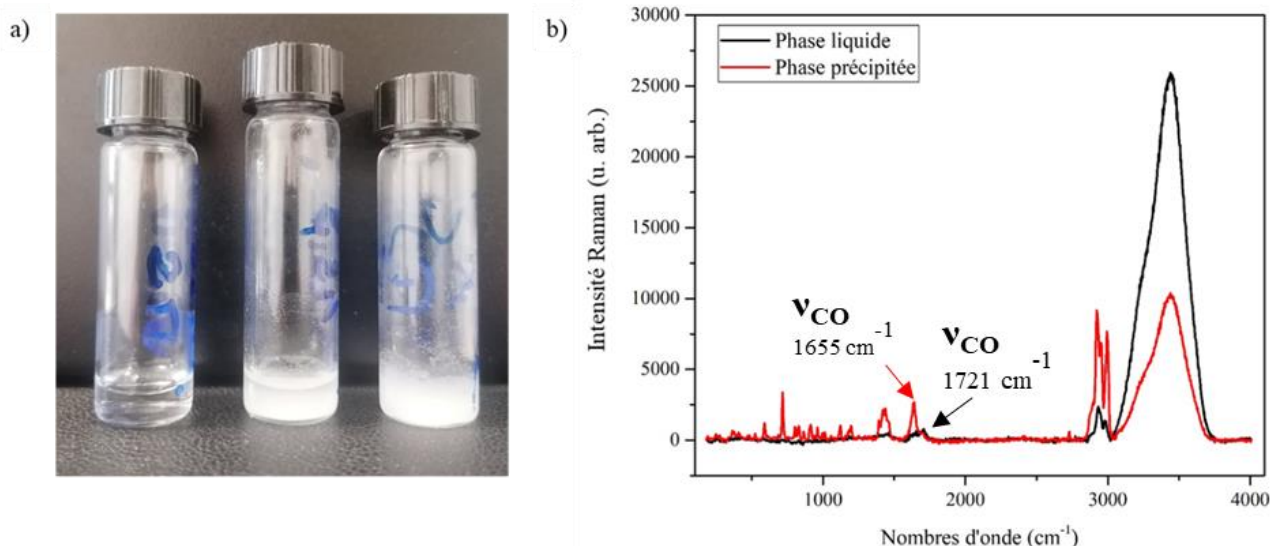


Figure 4-17: (a) Photographie de solutions de mélanges entre du MBTCA ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) et du chlorure de sodium, de gauche à droite à 2 mol L^{-1} , $4,3 \text{ mol L}^{-1}$ et 5 mol L^{-1} (b) Spectres Raman d'une solution en mélange de MBTCA ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) et de NaCl ($4,3 \text{ mol L}^{-1}$). En noir est représenté le spectre Raman de la phase liquide de la solution et en rouge le spectre Raman de la phase précipitée.

Les spectres Raman de la phase liquide et de la phase précipitée mettent en évidence deux différences : (1) Un déplacement de la bande à 1720 cm^{-1} vers 1655 cm^{-1} dans le cas du précipité (mode de vibration des CO) et (2) une plus faible intensité de la bande à 3500 cm^{-1} (mode de vibration de l'eau). Ces deux spectres Raman ont ensuite été comparés aux spectres Raman d'une solution de MBTCA liquide et de MBTCA solide (**Figure 4-18**). Les résultats obtenus mettent en évidence une similitude entre le spectre du précipité et celui du MBTCA en poudre (confirmant la précipitation d'une partie du MBTCA), tandis que celui de la phase liquide de la solution est similaire à celui du spectre du MBTCA liquide seul. Les spectres Raman des autres solutions de mélanges n'ont pu être mesurés de par les concentrations trop faibles pour obtenir un spectre suffisamment lisible.

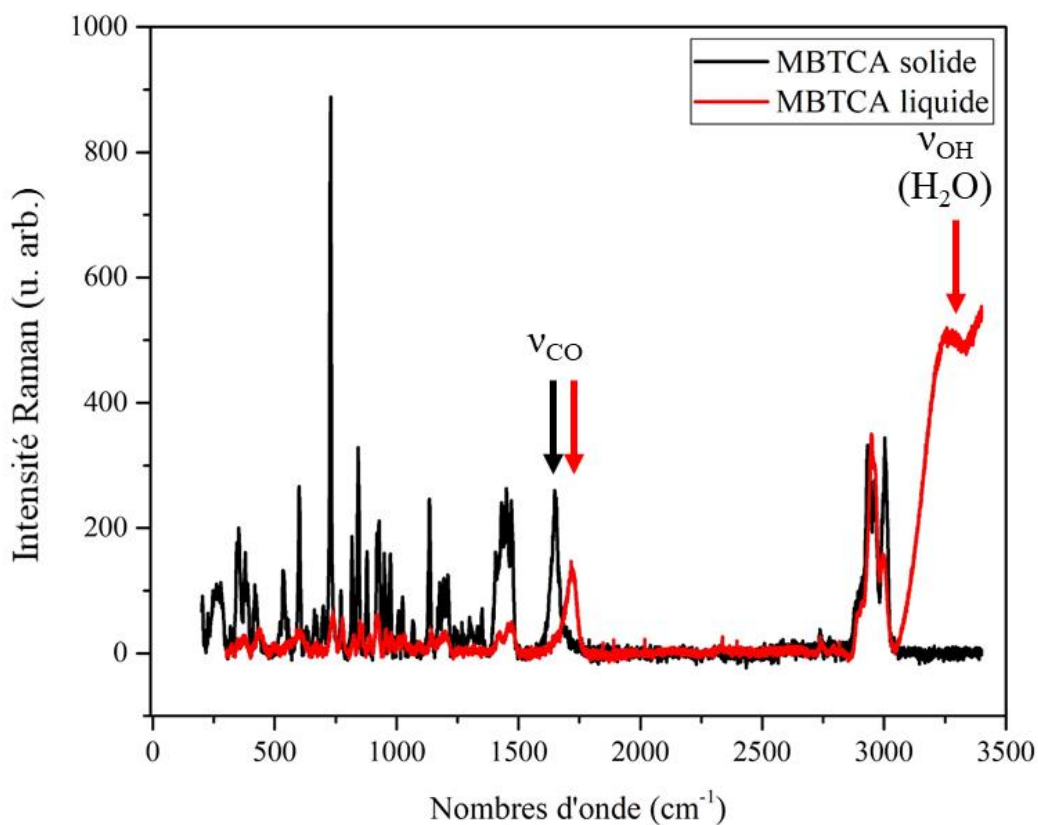


Figure 4-18: Spectres Raman du MBTCA solide (spectre noir) et liquide (spectre rouge).

V.2. Processus d'évaporation

V.2.1. Mélanges linalool / sels inorganiques

Les processus d'évaporation de particules de mélanges de solutions de linalool ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) et de sels inorganiques (NaCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) à différentes concentrations ont été étudiés. Les **Figure 4-19** et **Figure 4-20** présentent respectivement l'évolution des cinétiques et des taux d'évaporation des différents mélanges étudiés. Comme précédemment, ceux-ci ont été mesurés afin de comprendre l'influence des effets de mélanges sur l'évaporation des gouttelettes. Par comparaison avec des gouttelettes de linalool seul en solution aqueuse, la présence de sels, même en faible quantité ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), conduit à une modification de la vitesse d'évaporation comparable à celle des gouttelettes de sels seuls (**Figure 4-19**).

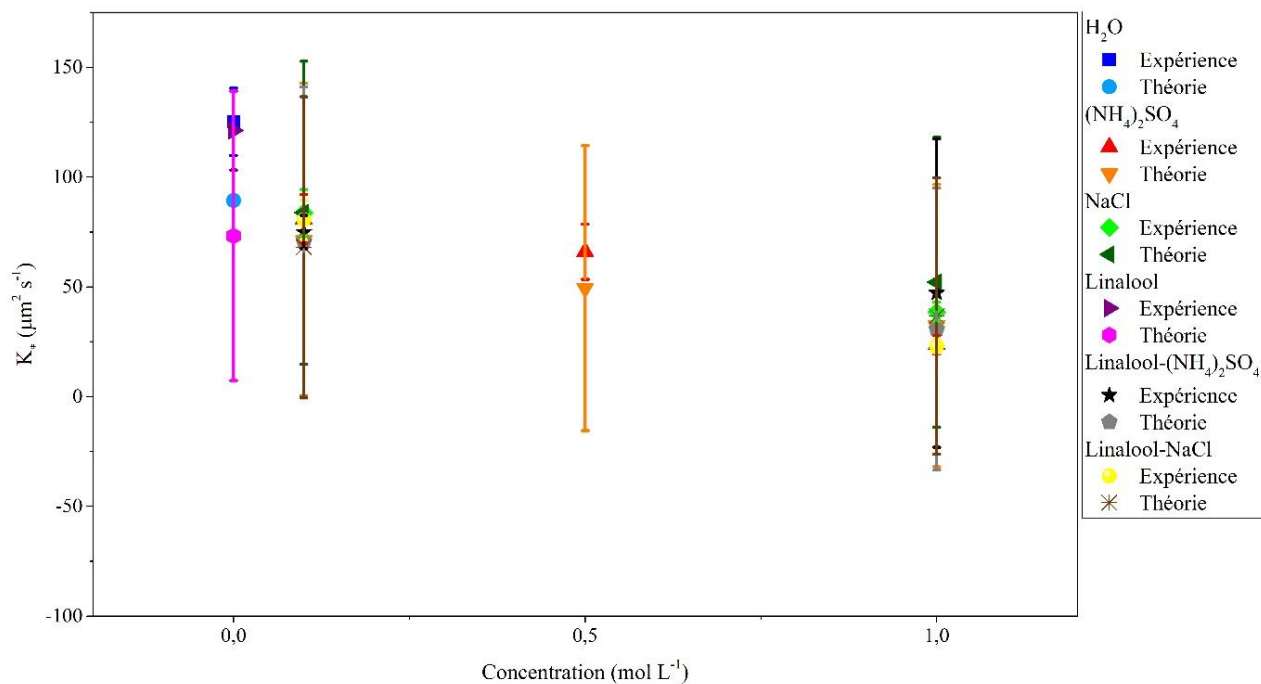


Figure 4-19: Evolution des vitesses d'évaporation de gouttelettes de mélanges de solutions de linalool et de différentes concentrations en sels inorganiques. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes systématiques théoriques et expérimentales.

Pour les taux d'évaporation, le comportement des particules de mélanges apparaît également similaire à celui de gouttelettes de sels seuls (**Figure 4-20**), pour des concentrations en sels comprises entre 0,1 mol L⁻¹ et 1 mol L⁻¹.

La concentration en linalool à sa limite de solubilité dans le mélange semble n'avoir aucune influence sur les processus d'évaporation des gouttelettes de sels. Notons que le linalool étant un composé très peu soluble dans l'eau, il est en quantité très faible dans la particule (10 à 100 fois moins concentré que les sels). De plus, comme l'ont montré les résultats précédents (**Figure 4-12** et **Figure 4-13**), le linalool est très volatil et exhibe le même comportement que les gouttelettes d'eau lorsqu'il est seul en solution très diluée. Il est de facto très probablement rapidement transféré en phase gazeuse, sans influencer les propriétés des sels présents dans la particule de mélange.

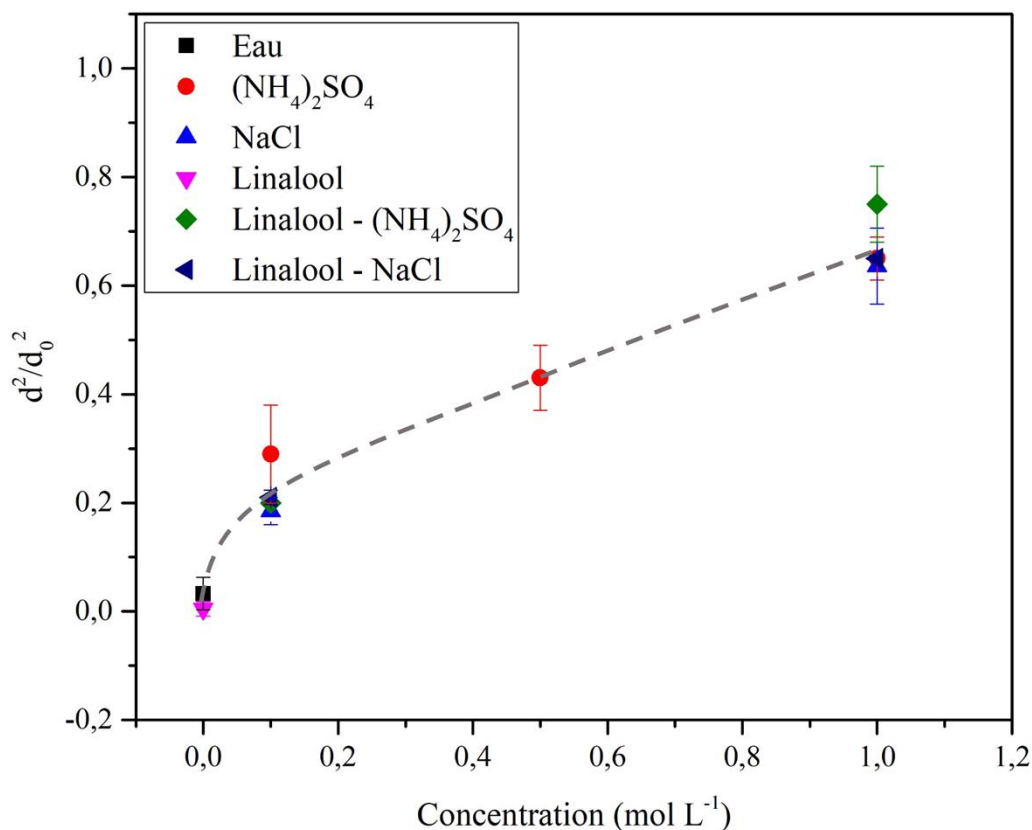


Figure 4-20 : Evolution du rapport final d^2/d_0^2 pour des mélanges de solutions de linalool / sels inorganiques à différentes concentrations en sels. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes statistiques.

V.2.2. Mélanges acide pinonique / sels inorganiques

L'effet de l'ajout d'acide pinonique sur les processus d'évaporation de particules de sels en solution a également été étudié. Les évolutions de la cinétique et du taux d'évaporation en fonction de la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou en NaCl sont présentées respectivement sur les **Figure 4-21** et **Figure 4-22**.

Au niveau des vitesses d'évaporation (**Figure 4-21**), les résultats des expériences ne montrent aucune influence de l'acide pinonique (dans les concentrations utilisées ici) sur les cinétiques d'évaporation des gouttelettes de solutions de sels. Inversement, l'ajout de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sels en solution diminue significativement la vitesse d'évaporation de la gouttelette de solution d'acide pinonique, qui décroît de $135 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ à (i) $75 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ en présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et (ii) à $80 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ en présence de NaCl. Notons que ces valeurs sont proches de celles des gouttelettes des mêmes sels à la même concentration. Les mêmes variations sont observées à des concentrations en sel plus élevées (1 mol L^{-1}), avec une diminution d'environ 70 % de la valeur de K^* de gouttelettes de mélange, comparées aux particules de solution d'acide pinonique seul.

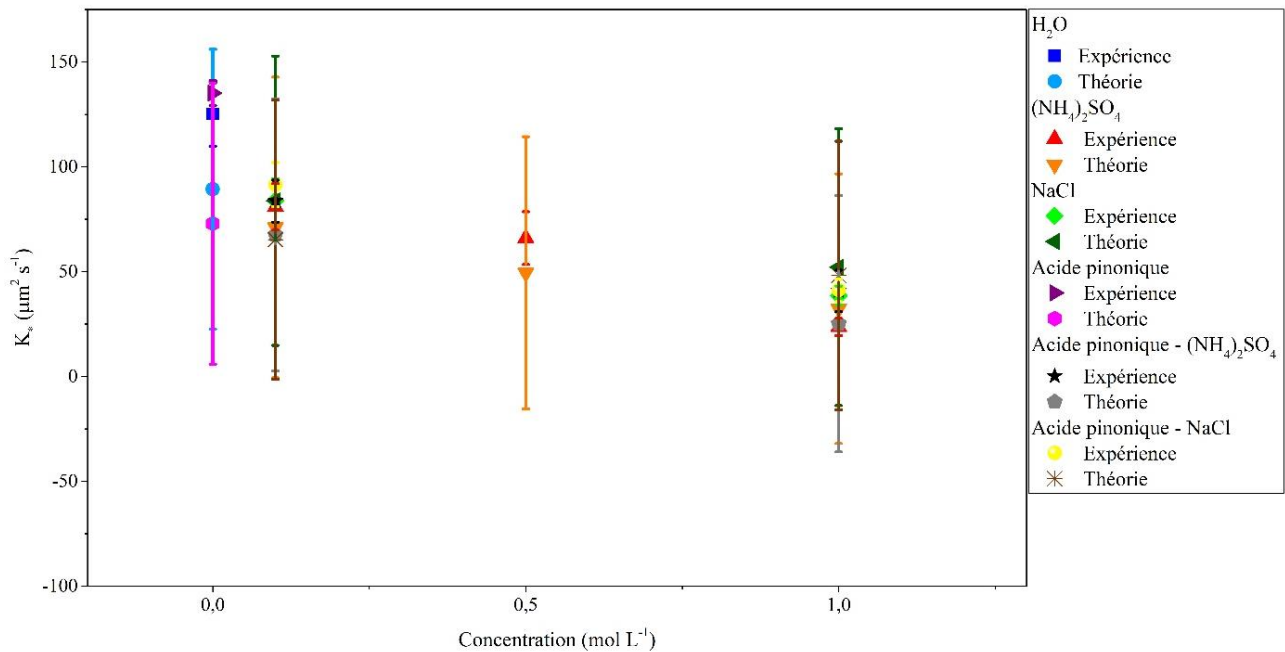


Figure 4-21: Evolution des vitesses d'évaporation de gouttelettes de mélanges de solutions d'acide pinonique et de différentes concentrations en sels inorganiques.

Pour les taux d'évaporation, les résultats montrent des comportements similaires entre les particules de sels et les gouttelettes de mélanges pour une même concentration (**Figure 4-22**). Le rapport final d^2/d_0^2 augmente linéairement lors de l'ajout de sel, en accord avec les précédents résultats (**Figure 4-8**).

Dans ces conditions expérimentales, l'acide pinonique n'a donc, tout comme le linalool, aucune influence sur les processus d'évaporation des particules de sels.

L'acide pinonique étant un composé peu soluble dans l'eau ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) et se trouvant, d'après l'approche VBS, à l'interface entre les phases gazeuse et particulaires, il va donc probablement progressivement s'évaporer de la gouttelette petit à petit. Les concentrations utilisées ici dans le cadre de cette étude restent cependant trop faibles pour modifier significativement les propriétés (tension de surface, viscosité, etc.) des gouttelettes de solutions de sels.

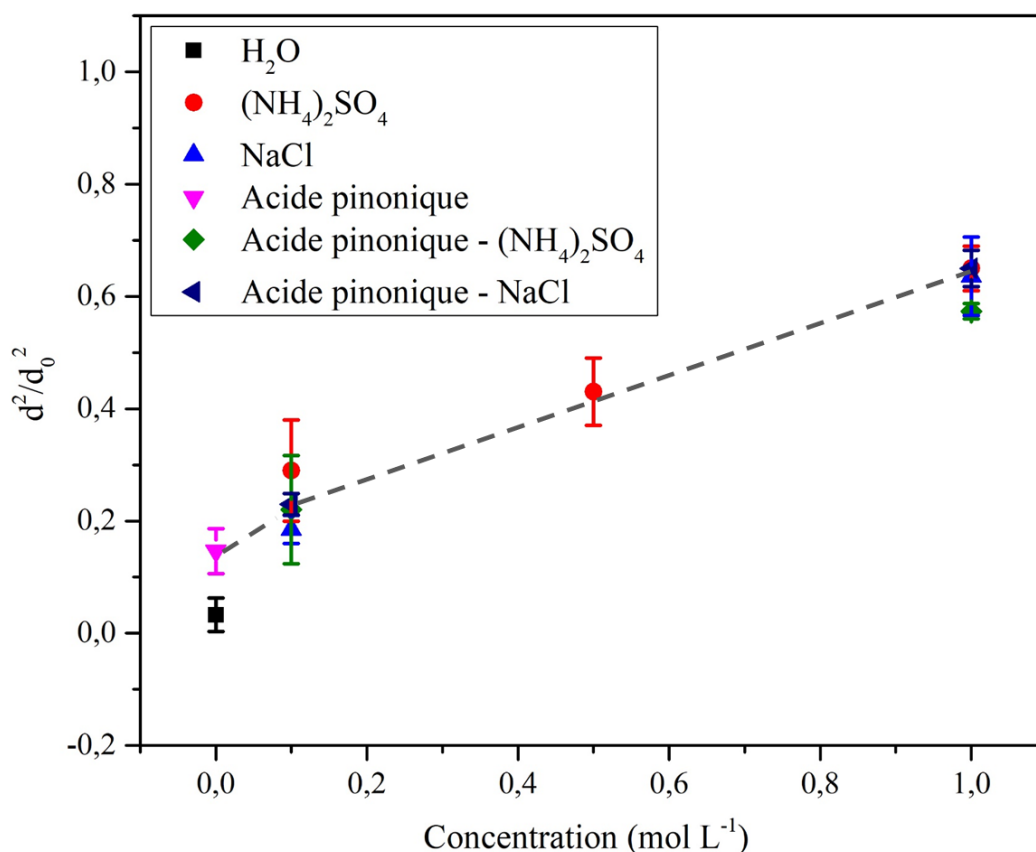


Figure 4-22: Evolution du rapport final d^2/d_0^2 pour des gouttelettes de mélanges de solutions d'acide pinonique et de différentes concentrations en sels inorganiques. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes statistiques.

V.2.3. Mélanges MBTCA / sels inorganiques

Les processus d'évaporation de gouttelettes de solutions de MBTCA à différentes concentrations ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et $1,28 \text{ mol L}^{-1}$) en présence de sels ont également été étudiés. Les **Figure 4-23** et **Figure 4-24** présentent les évolutions des vitesses d'évaporation K_* et des taux d'évaporation d^2/d_0^2 en fonction de la concentration en sels, pour des particules de mélanges MBTCA ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) / sels. Le MBTCA étant peu concentré par rapport à sa limite de solubilité ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$), les mélanges ont pu être réalisés avec des concentrations en sels comprises entre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $4,3 \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats obtenus ne montrent pas, une fois encore, de modifications significatives du comportement (cinétique et taux d'évaporation) des particules de sels en présence de MBTCA à faible concentration en solution.

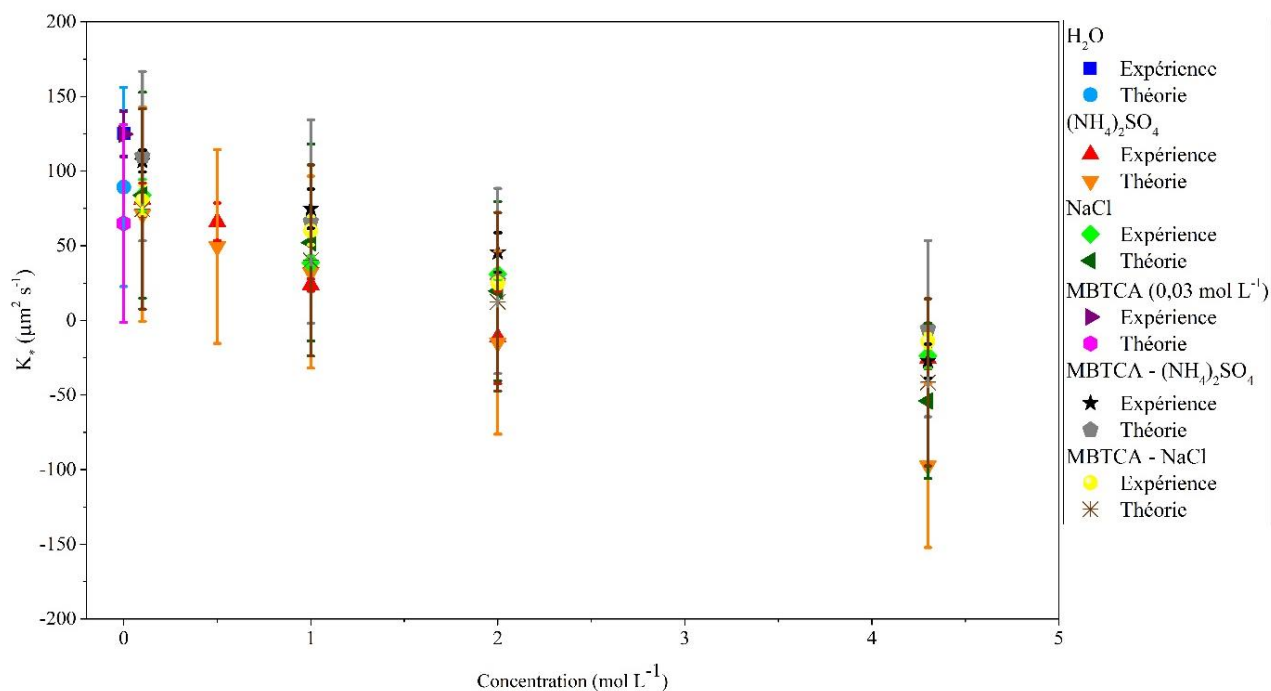


Figure 4-23: Evolution des vitesses d'évaporation pour des gouttelettes de solution de mélanges de MBTCA à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de différentes concentrations en sels inorganiques. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes systématiques théoriques et expérimentales.

En ce qui concerne les mélanges MBTCA ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) / sels inorganiques, les résultats obtenus sont présentés sur les **Figure 4-25** et **Figure 4-26**. Une diminution des vitesses d'évaporation des gouttelettes en lévitation est observée par rapport au MBTCA seul (22 % à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pour des concentrations en sel comprises entre $0,1$ et 2 mol L^{-1} . Similairement aux cas précédents, les vitesses d'évaporation des gouttelettes mesurées sont semblables à celles observées pour les gouttelettes des seuls sels en solution.

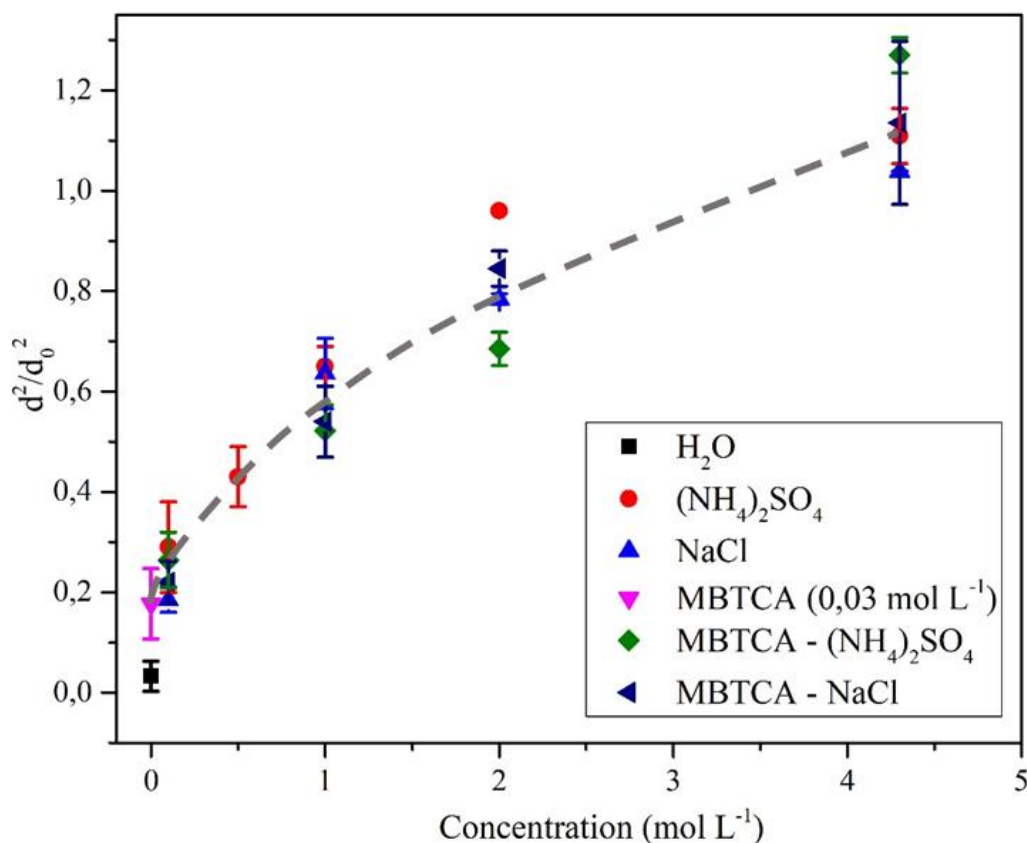


Figure 4-24 : Evolution du rapport final d^2/d_0^2 pour des gouttelettes de mélanges de solutions de MBTCA à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de différentes concentrations en sels inorganiques. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes statistiques.

Par contre, le rapport d^2/d_0^2 est ici fortement influencé pour des gouttelettes de mélanges de MBTCA à $1,283 \text{ mol L}^{-1}$, (1) pour des concentrations en sel à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, où les taux d'évaporation des mélanges sont similaires à ceux de particules de solutions de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et environ 40% plus faibles par rapport à ceux des sels seuls, (2) à 1 mol L^{-1} où les taux d'évaporation des mélanges sont environ 20 % inférieurs à ceux des sels inorganiques, (3) à 2 mol L^{-1} où les taux d'évaporation des particules de mélanges sont en moyenne inférieurs de 7%.

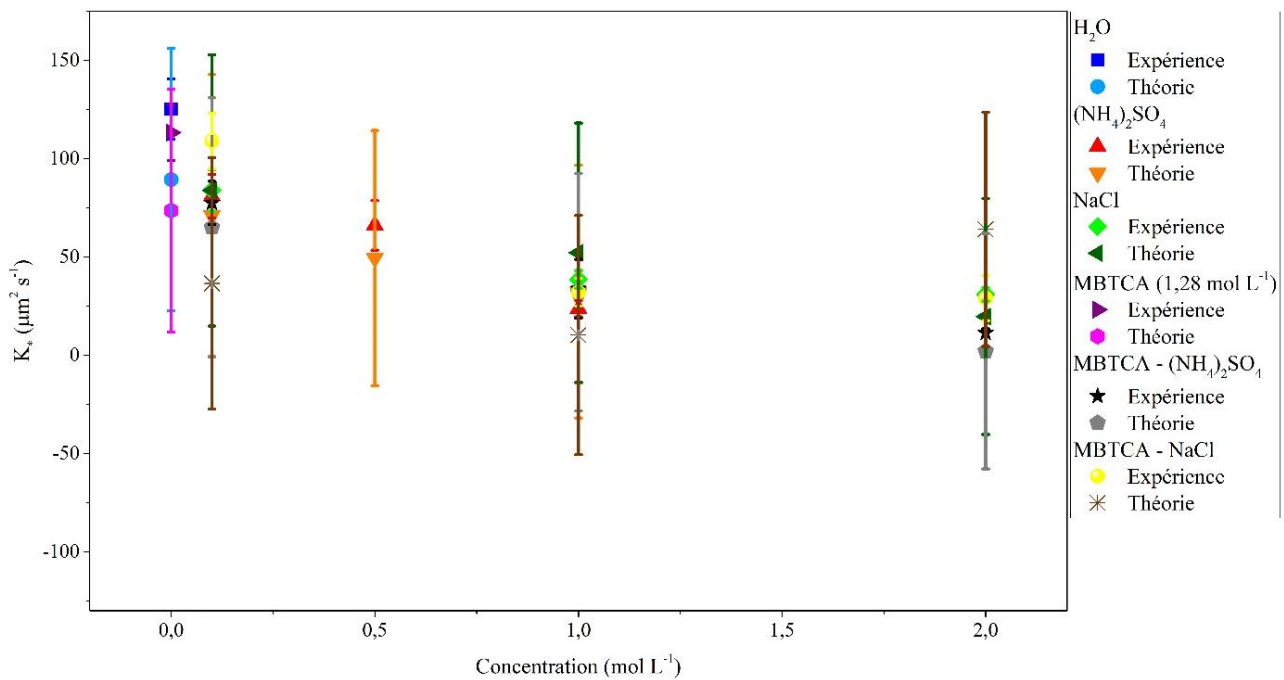


Figure 4-25: Evolution des vitesses d'évaporation de gouttelettes de mélanges de solution de MBTCA à 1,28 mol L⁻¹ et de différentes concentrations en sels inorganiques. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes systématiques théoriques et expérimentales.

Comme décrit précédemment, la précipitation du MBTCA est observée à partir d'une concentration en sel de 4 mol L⁻¹. La diminution du diamètre des gouttelettes lors des processus d'évaporation entraîne une augmentation des concentrations en sel et en MBTCA au sein de la particule. Des mesures de spectres Raman ont donc été effectués après évaporation, lorsque la particule est stable, pour vérifier l'état microphysique de la particule. La **Figure 4-27** présente les spectres Raman des mélanges MBTCA (1,28 mol L⁻¹) / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2 mol L⁻¹) et MBTCA (1,28 mol L⁻¹) / NaCl (2 mol L⁻¹) après stabilisation de la gouttelette en lévitation. Dans les deux cas, les spectres mesurés sont identiques à celui du MBTCA liquide. Les concentrations finales calculées en sels et en MBTCA au sein des gouttelettes sont présentées dans le **Tableau 4-5**. Malgré l'évaporation des particules, la concentration finale en sel ne dépasse pas les 2,4 mol L⁻¹ et n'est donc pas suffisante pour précipiter le MBTCA.

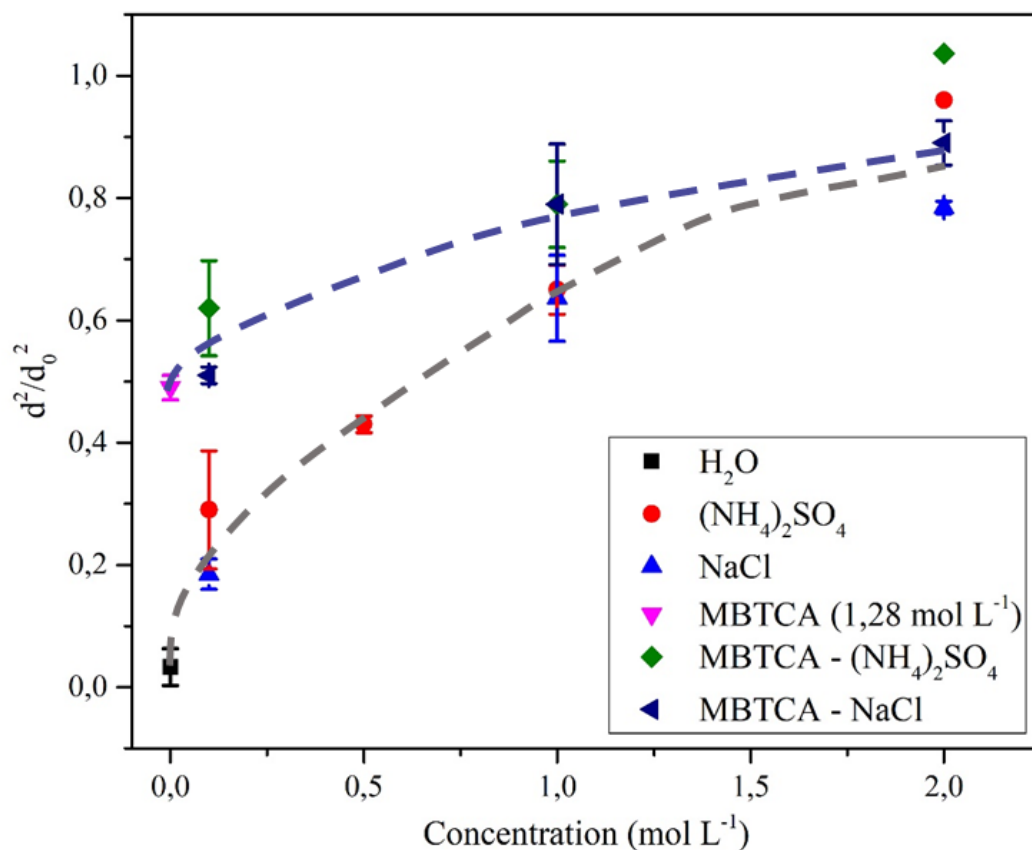


Figure 4-26: Evolution du rapport final d^2/d_0^2 pour des gouttelettes de mélanges de solutions de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de différentes concentrations en sels inorganiques. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes statistiques.

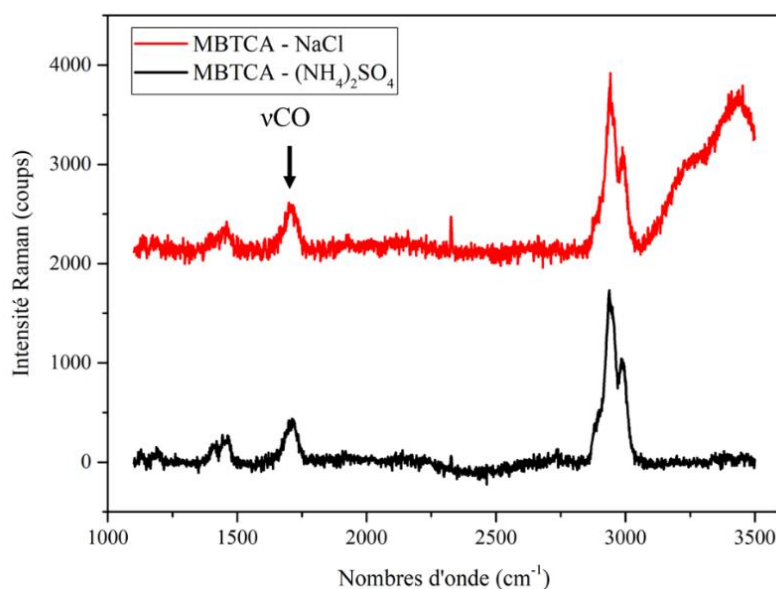


Figure 4-27: Spectres Raman mesurés après évaporation de gouttelettes en lévitation de mélanges de solutions de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de sel inorganique à 2 mol L^{-1} .

Comme précédemment, dans le cas des particules de sels seuls (**Figure 4-10**), la concentration finale en sel augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale, malgré une plus faible évaporation. Cependant, la reconcentration est cette fois plus faible en présence de MBTCA, due à une rétention d'eau plus élevée.

En conclusion de cette partie, aucune influence de la présence de MBTCA à forte concentration n'a été observée sur les cinétiques d'évaporation des gouttelettes de sels. Cependant, l'ajout de MBTCA à sa limite de solubilité donne lieu à une diminution du taux d'évaporation car l'équilibre est atteint plus tôt et donc à une meilleure rétention de l'eau au sein de la gouttelette.

Tableau 4-5: Evolution des concentrations finales en sels et en MBTCA après évaporation, en fonction de la concentration initiale en NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Mélanges	Concentration initiale en sel (mol L^{-1})	Concentration finale en MBTCA (mol L^{-1})	Concentration finale en sel (mol L^{-1})
MBTCA / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,1	2,7	0,2
	1	1,9	1,4
	2	1,2	1,9
MBTCA / NaCl	0,1	3,8	0,3
	1	1,9	1,5
	2	1,5	2,4

En résumé, le comportement des gouttelettes de mélanges est principalement régi par les sels inorganiques, excepté pour les particules de MBTCA à forte concentration. Ces résultats peuvent être expliqués par la faible proportion en composés organiques dans les gouttelettes qui, par conséquent, ne modifie pas significativement les propriétés des particules de sels inorganiques (tensions de surface, viscosité ..). Dans le cas des particules de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$, la forte proportion de MBTCA et donc la probable modification de la viscosité et de la tension de surface des particules en lévitation, entraîne ces modifications de comportement.

VI. Conclusion

Les processus d'évaporation de particules organiques d'intérêt atmosphérique en lévitation, en présence ou non de sels inorganiques ont été étudiés. Si la présence de composés organiques, dans les gammes de concentrations étudiées, ne modifie pas significativement les cinétiques d'évaporation des gouttelettes, ce n'est pas le cas pour les sels, même à de faibles concentrations, qui diminuent ces

cinétiques observées. La tension de surface des solutions de sels étant supérieure à celle de l'eau, l'évaporation des gouttelettes est limitée. Quant au taux d'évaporation, les composés organiques à de fortes concentrations et les particules composées de sels semblent mieux retenir l'eau.

Dans le cas des mélanges en présence de sel, les particules de linalool, d'acide pinonique et de MBTCA à faibles concentrations exhibent le même comportement que les gouttelettes de sels seuls. Seules les particules de mélanges de solutions de MBTCA ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) / sels voient leur comportement modifié, avec des processus qui sont régis à la fois par le sel et le MBTCA.

Seuls ou en mélange, l'évaporation des composés en phase particulaire est limitée par la tension de surface, la viscosité de la particule et la diffusion des molécules en phase gazeuse. En mélange, les interactions de type liaison hydrogène ou Van Der Waals modifient les propriétés physico-chimiques des aérosols et par conséquent les processus qui en découlent tels que l'évaporation ou la condensation.

Ces résultats sont importants et permettront de mieux comprendre l'influence des particules de mélanges sur la stabilité des noyaux de condensation de nuage. En effet, les transferts des molécules d'eau entre les deux phases jouent un rôle majeur dans la capacité des particules à former des noyaux de condensation des nuages, à diffuser la lumière, et affectent leur taille, leur durée de vie ainsi que la force des futures précipitations associées.

Afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques limitant l'évaporation des gouttelettes en lévitation, il sera intéressant, dans un premier temps d'étudier l'influence de la viscosité des particules de mélanges sur la diffusion des molécules d'eau au sein de la particule à partir de l'équation de Stoke-Einstein par exemple (**Price et al., 2014 ; Ullman et al., 2019**). Dans un second temps, il sera également intéressant de mesurer les tensions de surface des différents composés organiques et des mélanges qui sont à l'heure actuelle peu décrits dans la littérature (**Davies et al., 2019**).

***Chapitre 5 : Hygroscopicité de mélanges
complexes de composés organiques et de sels
inorganiques***

Ce chapitre présente l'étude en laboratoire des propriétés d'hygroscopicité d'aérosols modèles d'intérêt atmosphérique, composés de sels inorganiques identifiés dans les aérosols atmosphériques (e.g. NaCl, MgCl₂, NaNO₃, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NaSO₄) et très étudiés en laboratoire (Tang et al., 1993; Seinfeld et Pandis, 1997; Brechtel et Kreidenweis, 2000; Cruz et Pandis, 2000; Hameri et al., 2000; Martin, 2000; Peng et al., 2001; Gysel et al., 2002; Johnson et al., 2004; Mikhailov et al., 2004; Chan et al., 2005; Ahn et al., 2010; Hu et al., 2010; Pope et al., 2010; Gupta et al., 2015; voir Chapitre 2- Section VI) et de composés organiques. Quelques études ont porté sur l'étude de l'hygroscopicité d'aérosols organiques seuls ou en mélange avec des sels inorganiques. Les aérosols organiques étudiés étaient constitués essentiellement d'acides organiques de courte chaîne carbonée (e.g. acide malonique, acide glutarique, acide pinonique, acide adipique, acide phtalique, etc. (Cruz et Pandis 2000; Prenni et al. 2001; Hameri et al. 2002; Prenni et al. 2003; Chan et al., 2008; Rickards et al., 2013; Kuwata et al., 2013; Marsh et al., 2017; Han et al., 2022)).

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux propriétés d'hygroscopicité de deux traceurs de source et de processus de formation d'aérosols organiques secondaires biogéniques : le MBTCA (**acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique**) et l'acide pinonique (**acide 3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl-acétique**). Dans un second temps, les propriétés d'hygroscopicité de particules constituées d'un mélange de MBTCA et de sels inorganiques (NaCl et (NH₄)₂SO₄) ont été étudiées. Enfin, une étude des propriétés d'hygroscopicité de particules constituées de mélanges acide pinonique / sels inorganiques a été réalisée.

Une partie de ce travail s'est effectuée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Chul-Un Ro de l'Université d'Inha (Corée du Sud) soutenue, par le Programme PHC STAR. Un article a été publié à l'issue de cette collaboration (**Annexe 3**) et concerne l'étude des propriétés d'hygroscopicité du MBTCA seul ou en mélange avec NaCl.

I. Hygroscopicité de traceurs d'AOS

I.1. Hygroscopicité de l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA)

Les propriétés d'hygroscopicité de particules de MBTCA en solution ont été étudiées, pour des concentrations de 1,28 mol L⁻¹ (à la limite de solubilité du MBTCA dans l'eau) et de 0,3 mol L⁻¹, afin d'étudier l'influence de la concentration initiale sur le comportement de la particule lors des cycles de déshydratation et d'hydratation des particules.

Les solutions ont été préparées à partir de poudre de MBTCA solide (Toronto Research Chemistry), puis injectées sous forme de micro-gouttes à l'aide d'une micro-seringue de 1 μL , dans la cellule environnementale contenant une atmosphère à forte humidité relative ($> 85\% \text{ RH}$) et pour des températures comprises entre 298 K et 301 K. Le diamètre des particules formées in fine en lévitation par cette technique est compris entre 80 μm et 150 μm .

Une première particule de MBTCA à 1,28 mol L^{-1} a été injectée à 90 % d'humidité relative. L'évolution du rapport d/d_0 ainsi que l'évolution des spectres Raman obtenus au cours des cycles de déshydratation et d'hydratation sont présentés sur les **Figure 5-1** et **Figure 5-2**. Lors de la déshydratation de la particule entre 90 % et 8 % RH, la variation du rapport d/d_0 (**Figure 5-1**) montre une diminution progressive de la taille de la particule d'environ 25 % jusqu'à 55 % d'humidité relative, pour se stabiliser ensuite. La transition observée peut être considérée comme un point d'efflorescence (ERH), mesuré ici à $(55 \pm 1,5) \%$. Cette valeur est proche des valeurs rapportées dans la littérature pour des particules composées de solutions d'acide di- ou tri- carboxylique (**Peng et al., 2001**). Par ailleurs, cette valeur de ERH est similaire à celle mesurée pour des particules déposées sur un support (**Wu et al., 2020**) et présentant un comportement nommé par les auteurs comme de Type 1, pour lequel une transition liquide-solide est observée à 58% RH et attribuée à un mécanisme hétérogène de nucléation. Les spectres Raman (**Figure 5-2a**) de la particule, enregistrés lors de l'injection à forte humidité (90 %) montrent la présence de la bande caractéristique des modes d'élongation de l'eau à $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ ainsi que celle de la bande attribuée au mode d'élongation du groupement C=O du MBTCA en solution aqueuse à 1721 cm^{-1} (voir les attributions récapitulées dans **Tableau 4-2, Chapitre 4 – Section II**). Lors de la diminution progressive de l'humidité relative, on observe à 58% RH la disparition de la bande de l'eau à $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ et l'apparition de la bande caractéristique de la vibration des CO à 1655 cm^{-1} du MBTCA solide. Finalement, à 55% RH, la bande à 1721 cm^{-1} disparaît complètement au profit de celle à 1655 cm^{-1} traduisant la complète déshydratation de la particule. La taille et la morphologie de la particule solide restent inchangées jusqu'à la fin de la déshydratation (RH = 10 %). Une évolution similaire des spectres Raman a été obtenue lors de l'hydratation de particules déposées sur un support ayant un comportement de Type I (**Wu et al., 2020**).

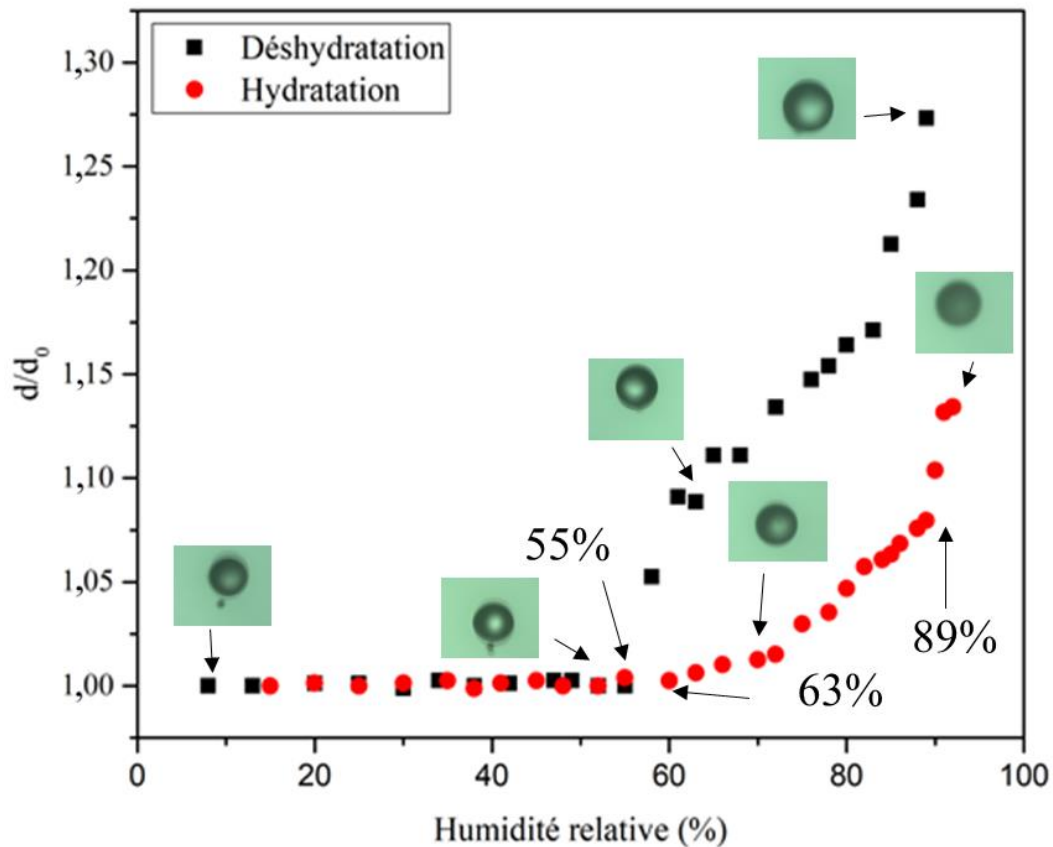


Figure 5-1: Courbes de déliquescence et d'efflorescence d'une seule particule ($d_0 = 100 \mu\text{m}$) de MBTCA en solution à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Lors de la réhydratation de la particule (RH variant de 10 % à 92 %), la taille de la particule reste inchangée jusqu'à RH = 63 %. A partir de cette valeur, la taille de la particule évolue progressivement jusqu'à l'observation d'une seconde transition à RH = 89 %, puis son diamètre va atteindre $91 \mu\text{m}$ à 92 %. Le facteur de grossissement (GF) de la particule à 92 % d'humidité relative est de 1,15. Les spectres Raman enregistrés au cours de la réhydratation de la particule de 8 à 92 % d'humidité relative (**Figure 5-2**) montrent l'apparition d'un épaulement de la bande à 1655 cm^{-1} à 1721 cm^{-1} , à partir de RH = 80% traduisant la solubilisation partielle du MBTCA. L'augmentation de l'humidité jusqu'à 90 % ne conduit pas à sa solubilisation totale. Ce résultat montre une faible absorption continue de l'eau par la particule de MBTCA solide lorsque la particule a été déshydratée dans une première étape, sans toutefois atteindre sa transition solide-liquide totale. Ceci est en désaccord avec l'étude réalisée sur des particules déposées sur un substrat, qui montre que la particule solide de Type I reste solide, quelle que soit l'humidité considérée (**Wu et al. 2020**). Par ailleurs, les expériences réalisées sur des particules composées d'acide succinique et d'acide oxalique ne montrent pas de point de déliquescence ni de réhydratation partielle des particules (**Peng et al., 2001**). Toutefois, dans ces

expériences, les facteurs de grossissement (GF) observés de 5 à 8 % sont proches des valeurs mesurées dans nos expériences.

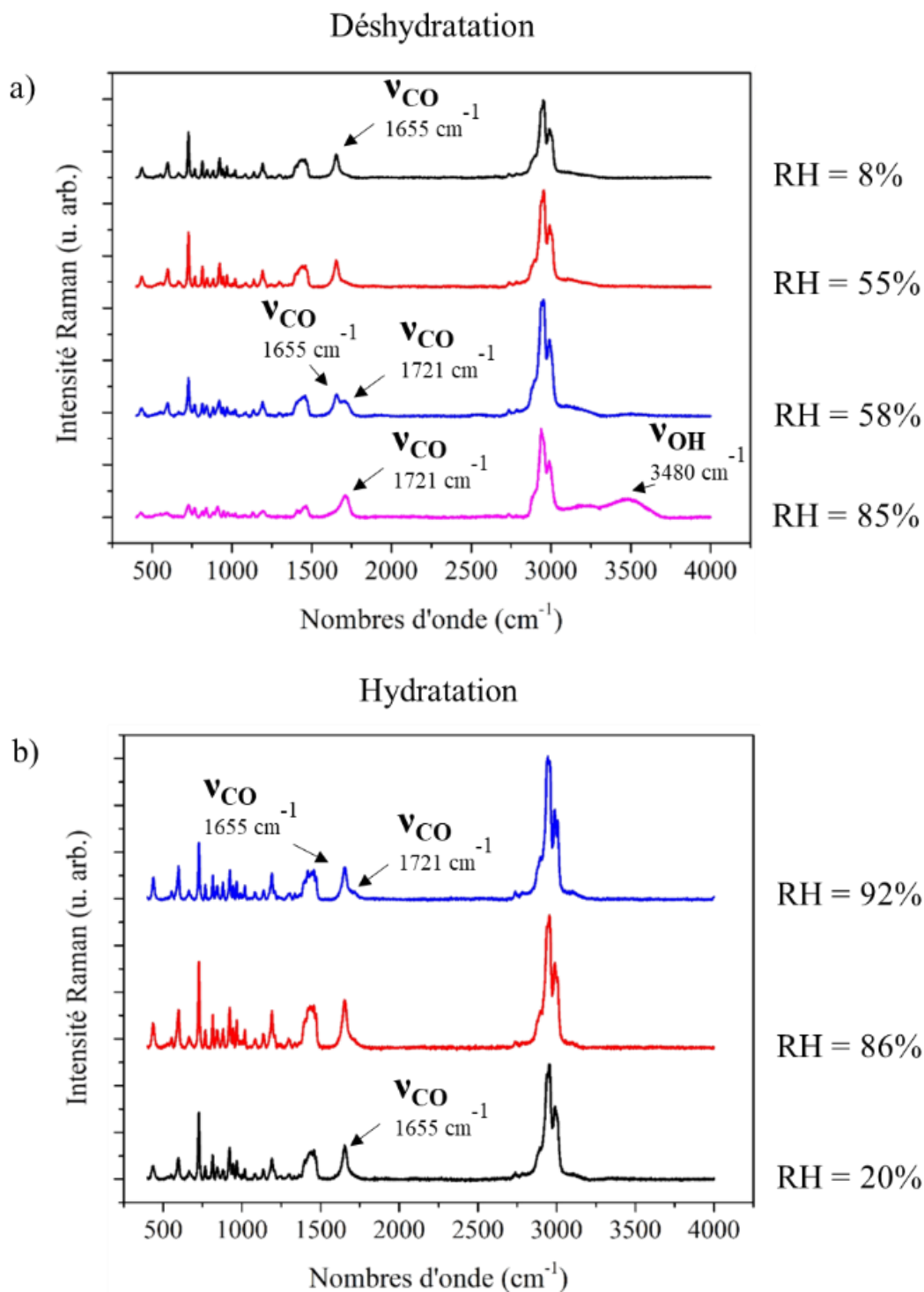


Figure 5-2: Evolution des spectres Raman d'une seule particule ($d_0 = 100 \mu\text{m}$) de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$, enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation.

Les résultats des expériences réalisées sur des particules de concentration initiale en MBTCA de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ sont présentés sur les **Figure 5-3** et **Figure 5-4**. Lors de la déshydratation de la particule, une

diminution progressive de sa taille de 8 % est observée sans atteindre un plateau. Aucun point d'efflorescence n'est observé dans ce cas entre 82 % et 12 % d'humidité relative. Les spectres Raman enregistrés lors de la baisse d'humidité dans la cellule montrent l'élargissement progressif de la bande à 1721 cm^{-1} , pouvant s'expliquer par la formation de MBTCA solide coexistant avec sa phase liquide, même à faible humidité (**Figure 5-4**). A 12 % RH, le spectre Raman mesuré montre une bande large centrée sur $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$, enveloppant celles à 1655 cm^{-1} et 1721 cm^{-1} , ce qui pourrait traduire la coexistence d'un mélange de MBTCA solide et liquide. Une situation similaire est rapportée par **Wu et al. (2020)**, pour des particules nommées de Type 3. Les auteurs attribuent ce processus à un mécanisme de nucléation homogène, mais attribuent en revanche la bande à 1680 cm^{-1} à un solide amorphe plutôt qu'à la coexistence de deux phases.

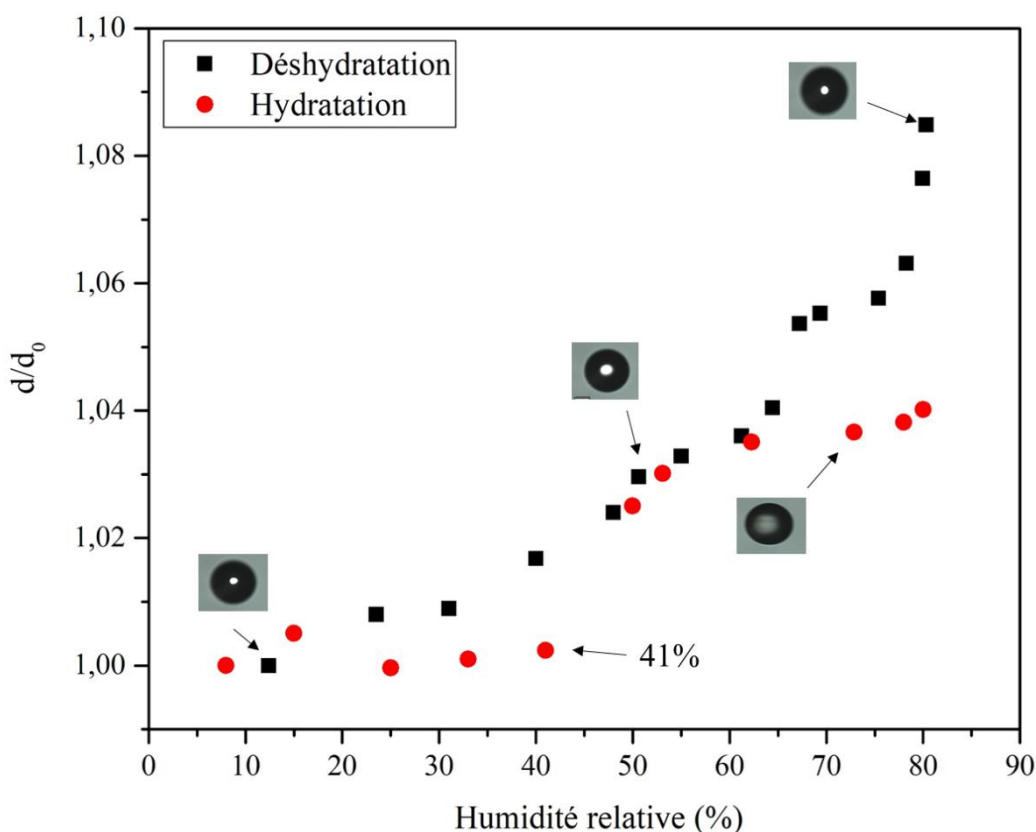


Figure 5-3: Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une seule particule de MBTCA à $0,3\text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Lors de la réhydratation de la particule, le suivi du rapport d/d_0 montre une augmentation de la taille de la particule de 4 % avec une transition à $\sim 40\%$. A partir de $\text{RH} = 50\%$, le diamètre de la particule se stabilise et semble ne plus adsorber d'eau ($\text{GF} = 1,03$; **Figure 5-3**) contrairement à ce qui a été observé précédemment.

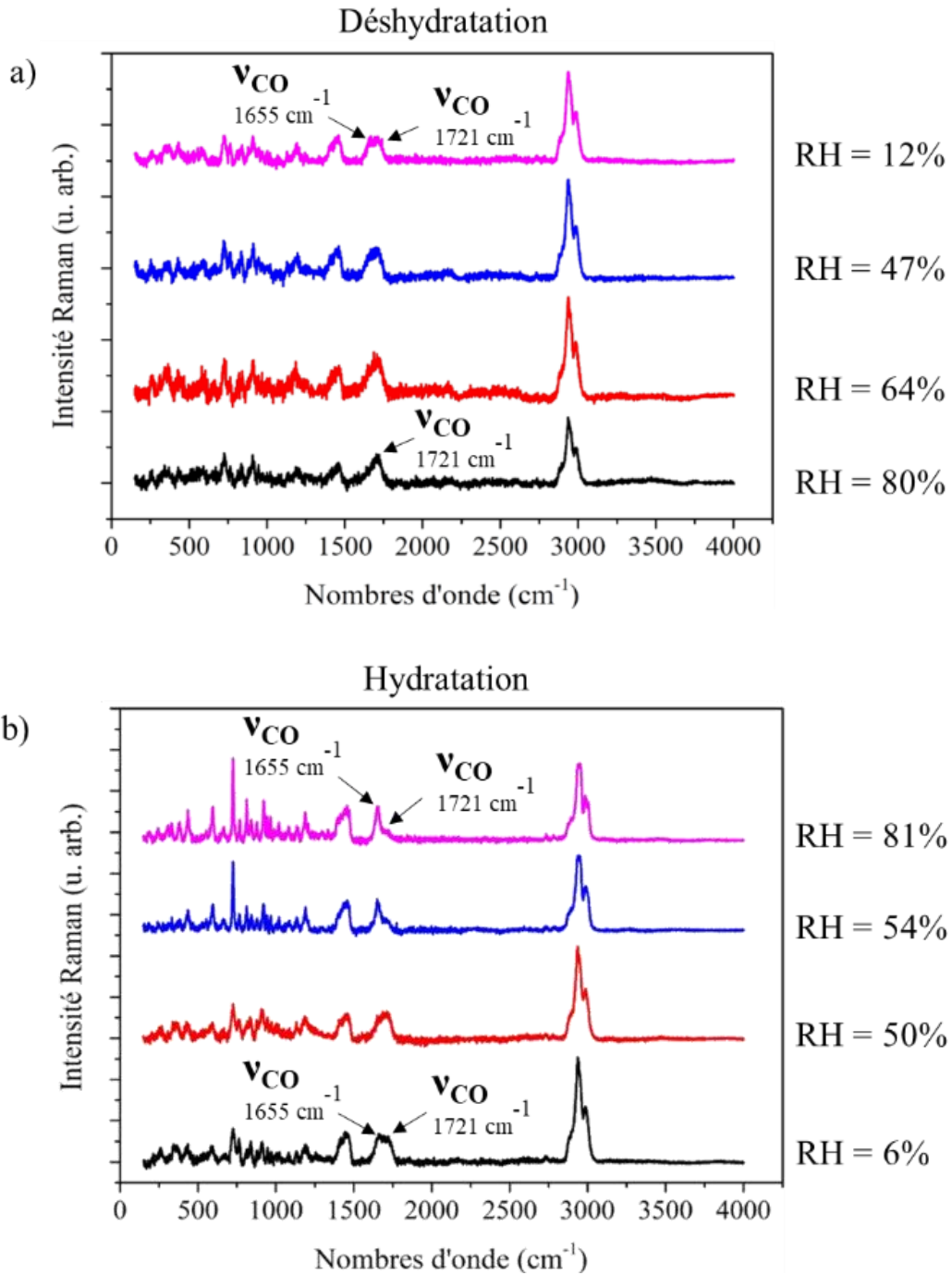


Figure 5-4 : Evolution des spectres Raman d'une particule de MBTCA à $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation.

Ce comportement est similaire à celui observé par **Wu et al. (2020)** pour des particules de Type 3. Comme précédemment, nous n'observons pas l'apparition de la bande de l'eau à 3500 cm^{-1} et ce, même à forte humidité relative (**Figure 5-4**). De manière surprenante, il est observé l'apparition progressive de la bande à 1655 cm^{-1} , caractéristique du MBTCA solide. Une évolution similaire des spectres Raman a été observée lors de l'hydratation de particules de Type 3 par **Wu et al. (2020)**.

L'efflorescence de la particule observée durant le cycle d'humidification pourrait être causée par un réarrangement structural du MBTCA amorphe vers une forme cristallisée qui se produirait lors de l'absorption de l'eau (Mikhailov et al., 2009 ; Wu et al., 2020). Il est à noter que ce processus d'efflorescence se produisant durant l'humidification a également été observé pour des particules réelles, collectées dans la forêt amazonienne (Pohlker et al., 2014).

En résumé, les particules de MBTCA en solution exhibent deux types de comportement en fonction de leur concentration initiale :

- (1) à forte concentration, les particules de MBTCA se comportent comme des particules de Type 1 lors de la déshydratation, comme décrit précédemment par Wu et al. (2020). Par ailleurs, lors de l'hydratation, les résultats montrent une déliquescence de la particule à partir de 63 % RH.
- (2) à faible concentration en MBTCA, les résultats mettent en évidence un comportement de particules de Type 3 sans efflorescence, ni déliquescence de la particule.

Ces résultats étaient attendus puisque dans le cas des particules dont la concentration est proche de la solubilité, des germes de nucléation sont susceptibles d'être présents, ce qui n'est pas le cas pour des solutions plus diluées.

I.2. Propriétés d'hygroscopicité de particules d'acide pinonique en solution

Les propriétés d'efflorescence de particules d'acide pinonique (acide 3-acetyl-2,2,diméthyl-cyclobutyl-acétique) en solution ont été étudiées, pour des humidités relatives variant de 95 % à 40 %. Une solution d'acide pinonique a été préparée pour une concentration à la limite de sa solubilité dans l'eau (i.e., 0,03 mol L⁻¹) à partir d'une poudre d'acide pinonique solide (Sigma Aldrich – pureté 98%) puis injectée dans la cellule de lévitation, selon le protocole décrit précédemment. Les particules étudiées présentaient un diamètre initial d'environ 100 µm.

Les spectres Raman de la particule n'ont pas pu être enregistrés ici, étant donnée la trop faible concentration d'acide pinonique en phase particulaire et l'évaporation rapide de la gouttelette lors de sa déshydratation. Le graphe montrant l'évolution de la taille des particules en fonction de l'humidité (**Figure 5-5**) est caractéristique d'un processus d'évaporation progressif de la gouttelette, avec une perte de 40 % de sa taille initiale sur la gamme de RH étudiée. Aucun point d'efflorescence n'a été observé ici. L'instabilité des particules d'acide pinonique dans le lévitateur à faible humidité relative, due à leur taille atteinte en fin de déshydratation (< 40 µm), n'a pas permis d'étudier le processus d'hydratation.

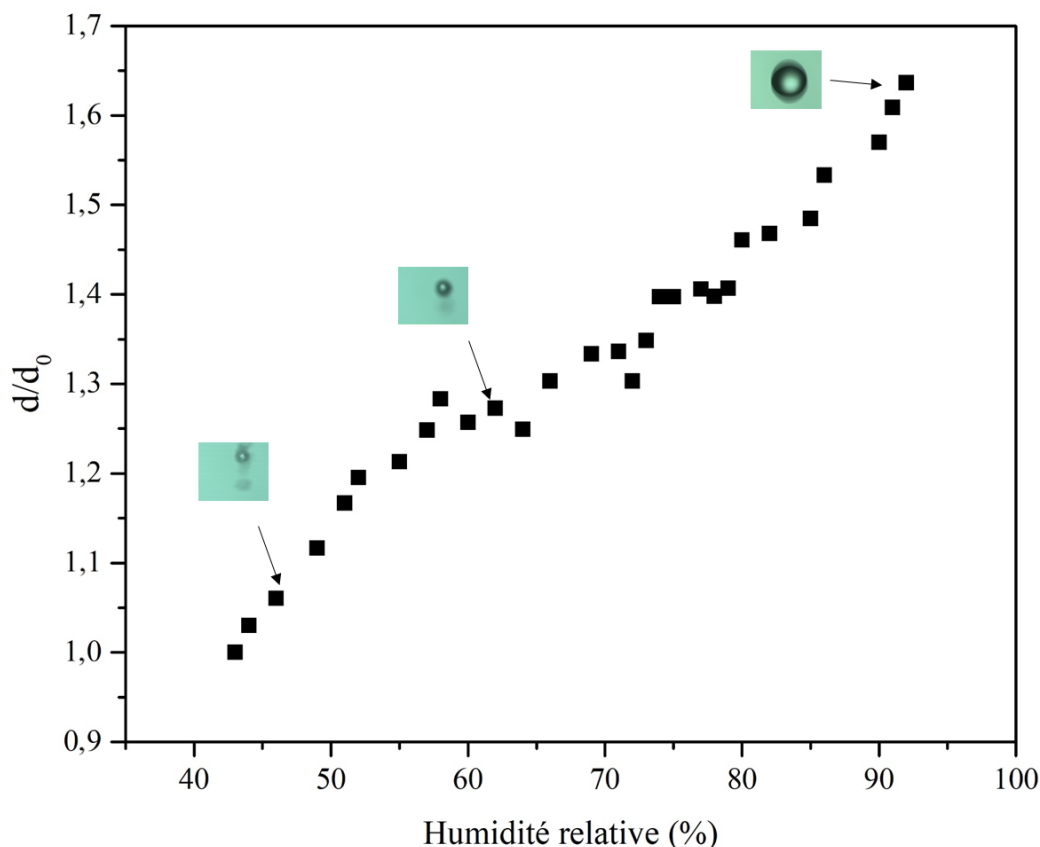


Figure 5-5: Courbe de déshydratation d'une particule d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de $100 \mu\text{m}$ de diamètre initial.

Cruz et Pandis (2000) ont étudié les processus de déliquescence de particules d'acide pinonique par H-TDMA (*Hygroscopic Tandem Differential Analyser*) (Tandem Differential Mobility Analyzer). Leurs résultats n'ont pas montré de déliquescence des particules d'acide pinonique pour des valeurs de RH inférieures à 95 %. Les auteurs ont attribué ces résultats à un point de déliquescence de l'acide pinonique supérieur à 95 %, ou à une adsorption d'eau trop faible pour être détectée par l'instrument.

En résumé, au contraire du MBTCA, les particules d'acide pinonique en solution ne montrent pas de processus d'efflorescence ou de déliquescence et suivent un processus d'évaporation de l'eau tel qu'étudié dans le **Chapitre 4- Section IV**.

II. Hygroscopicité de particules composées de mélanges MBTCA / sels inorganiques en solution

Les propriétés d'hygroscopicité des particules dépendent de leur composition chimique. La plupart des sels inorganiques ont la capacité d'adsorber l'eau mais cette propriété peut être altérée en présence

d'un composé organique. Dans ce contexte, cette partie présente les propriétés d'hygroscopicité de particules composées d'un mélange d'un sel inorganique (NaCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), composés abondants dans l'atmosphère, et de MBTCA.

II.1. Mélanges MBTCA / chlorure de sodium (NaCl)

Les propriétés d'hygroscopicité de NaCl sont bien connues (**Ahn et al., 2010; Hu et al., 2010 ; Pope et al., 2010 ; Gupta et al., 2015**) et sont considérées comme des modèles pour ce type d'études (**Zieger et al., 2017 ; Wang et al., 2020**). Les particules de NaCl présentent un point d'efflorescence entre 47 % et 52 % (selon les études) et un point de déliquescence à 75% (**Ahn et al., 2010; Hu et al., 2010 ; Pope et al., 2010 ; Gupta et al., 2015 ; Seng, 2017**). Par ailleurs, nous avons vu précédemment que les particules de MBTCA présentent, dans nos conditions expérimentales et selon sa concentration initiale, des propriétés d'hygroscopicité contrastées avec un ERH \sim 55%, proche de celui de NaCl. Dans cette partie, il s'est agi d'étudier l'effet d'un mélange sel-MBTCA sur les propriétés d'hygroscopicité d'une particule en lévitation.

Des solutions aqueuses de mélanges MBTCA / NaCl en proportions variées (12,8 :1 ; 1,28 : 1) ont été préparées puis injectées dans la cellule de lévitation, à forte humidité relative ($\text{RH} > 85 \%$), à l'aide d'une micro-seringue selon le protocole décrit dans le **Chapitre 2**. Après stabilisation, le diamètre apparent des gouttelettes obtenues a varié entre 80 μm et 105 μm . Les gouttelettes ont ensuite été soumises à des cycles de déshydratation et d'hydratation successifs, en faisant varier RH dans la cellule entre 90 % et 10 %. Comme précédemment, les variations de taille (d/d_0) et les modifications des spectres Raman du MBTCA ont été enregistrées au cours de ces cycles.

Pour le mélange MBTCA / NaCl avec un ratio 12,8 :1, deux types de comportement ont été observés. Nous les noterons par la suite Type A et Type B. L'évolution de la taille des particules présentant un comportement de Type A, soumises à une variation de RH ainsi que les spectres Raman enregistrés au cours des cycles déshydratation-hydratation, sont présentés respectivement en **Figure 5-6** et **Figure 5-7**.

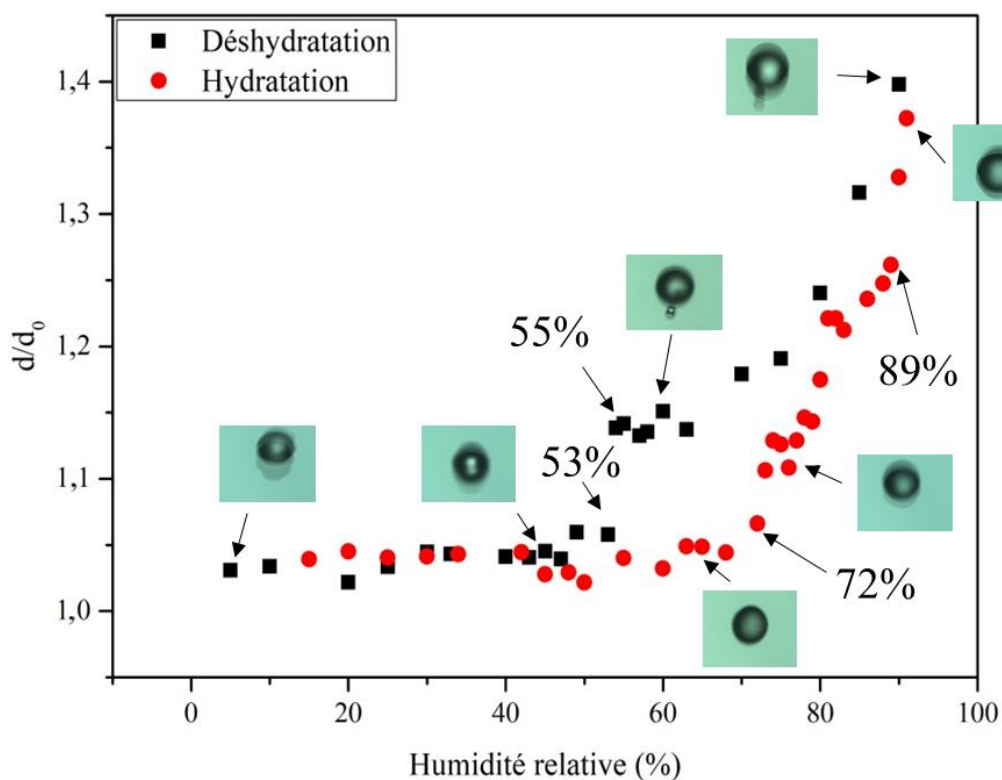


Figure 5-6: Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une particule de type A ($d_0 = 91 \mu\text{m}$ à 90 % d'humidité relative) contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

L'évolution du ratio d/d_0 au cours de la déshydratation (**Figure 5-6**) montre un point d'efflorescence de la particule à $(53 \pm 1,5) \% \text{ RH}$. Les spectres Raman enregistrés entre 90 % et 10 % d'humidité relative (**Figure 5-7a**), mettent en évidence la disparition progressive de la bande à 3500 cm^{-1} jusqu'à 55 % d'humidité relative, puis l'apparition progressive de la bande à 1655 cm^{-1} attestant de la cristallisation du MBTCA. A 10 % d'humidité relative, les spectres Raman exhibent les bandes de vibration à 1655 cm^{-1} et 1721 cm^{-1} , attestant d'un mélange de MBTCA sous les formes liquide et solide. L'efflorescence de la particule se produit prématurément par rapport au ERH de NaCl seul, attendu à 47,7 % (Ahn et al., 2010; Gupta et al., 2015) mais cette valeur est proche de la transition observée pour le MBTCA seul, à 55% et celle de NaCl seul, en lévitation, à 52 % (Seng, 2017). Les transitions du MBTCA et de NaCl se produisant à des RH très proches, on pouvait s'attendre à un processus d'efflorescence simultané des deux composés, conduisant à l'observation d'une transition moyenne. Il est à noter que la présence de NaCl ne semble pas permettre la cristallisation totale du MBTCA, contrairement à ce qui est observé lors de la déshydratation de gouttelettes de MBTCA seul à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$.

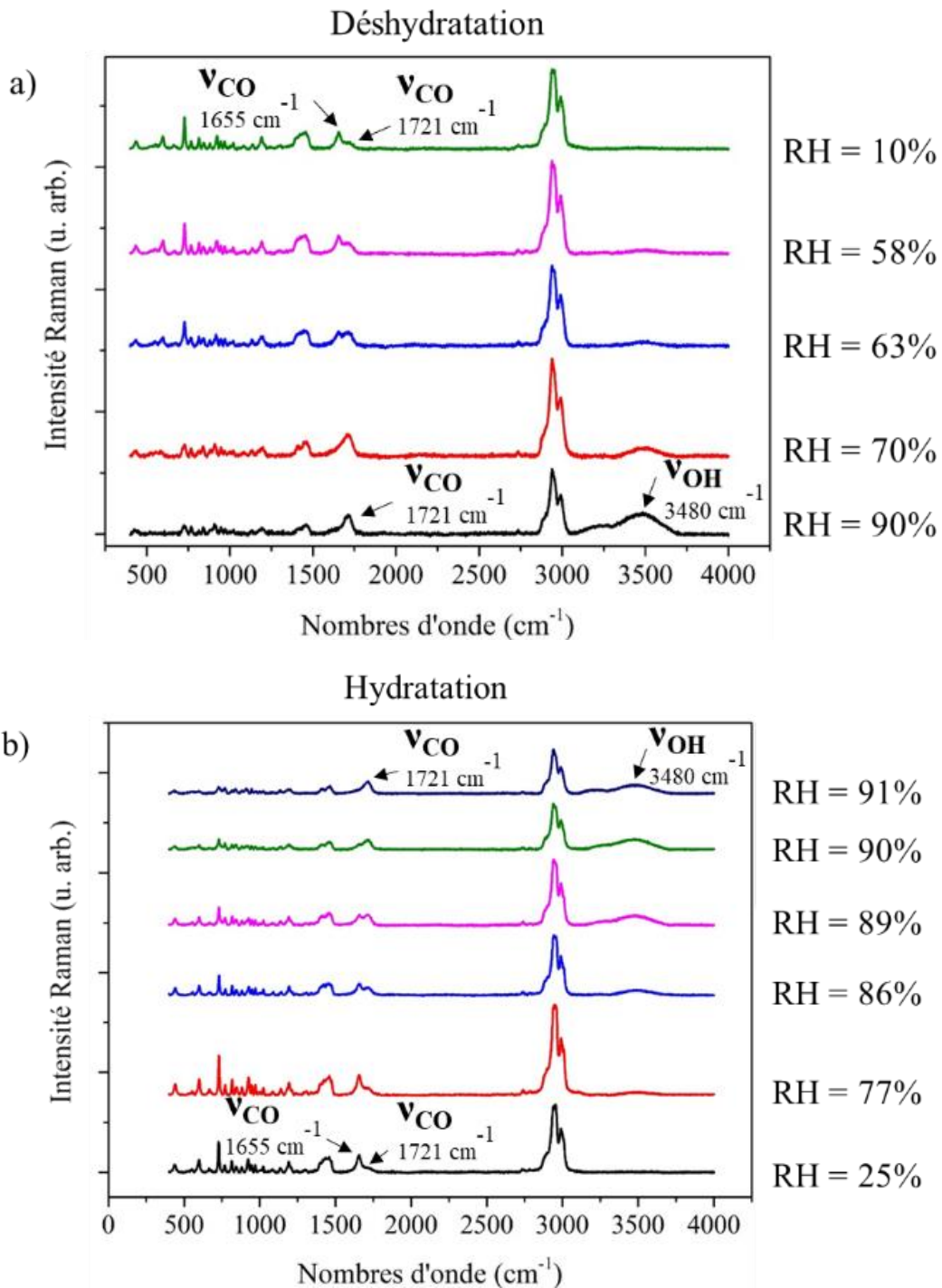


Figure 5-7: Evolution des spectres Raman d'une particule de type A contenant un mélange de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation.

Lors du cycle de réhydratation, le suivi du diamètre de la particule indique un premier point de déliquescence à $(73 \pm 1,5) \% \text{ RH}$ puis une deuxième transition à $89 \% \text{ RH}$ (**Figure 5-6**). Les spectres Raman (**Figure 5-7b**) montrent l'apparition de la bande de vibration des OH des molécules d'eau à 3480 cm^{-1} simultanément à l'apparition progressive de la bande à 1721 cm^{-1} à partir de $77 \% \text{ d'humidité relative}$, attestant de l'absorption d'eau et de la présence de MBTCA liquide. A partir de

89 % RH, la particule absorbe continuellement de l'eau et seule la bande à 1721 cm^{-1} reste visible. La transition à 73 % correspond au point de déliquescence attendu pour NaCl. La transition observée pour le MBTCA seul à RH = 63% n'est pas observée pour le mélange. Il est à noter la présence d'une partie liquide de MBTCA dans la particule en début d'hydratation, qui modifie probablement le processus d'hydratation de la particule.

Les deux composés, MBTCA et NaCl, ont des ERH et DRH distincts. Par conséquent, dans le cas d'un mélange binaire, un processus en deux étapes impliquant une transition au point de mutuelle déliquescence ou mutuelle efflorescence (indépendant des proportions du mélange initial mais de la composition du point eutonique) est attendu, ce qui n'est pas le cas ici. Nous observons une seule efflorescence correspondant au point ERH du composé organique et une seule déliquescence correspondant au DRH du sel. Alors que le processus d'efflorescence en deux étapes conduirait à la formation d'une structure cœur-coquille (Ge et al., 1996 ; Gupta et al., 2015), celui que nous observons pour les particules de Type A se produit en une seule étape et semble traduire une co-cristallisation ou une co-solidification (si un solide amorphe est formé) simultanée des deux composés sous forme de microcristaux intimement mélangés. Il est à noter que la solidification du MBTCA n'est pas complète, une proportion de MBTCA liquide étant encore observée, même à 10 % RH. L'absorption d'eau qui suit conduit plus favorablement à la déliquescence de NaCl qui induirait celle du MBTCA. Le point de DRH observé est celui du sel qui semble favoriser la déliquescence du MBTCA, ce qui traduit le fait que nous n'observons pas de processus en deux étapes avec un point de mutuelle déliquescence.

Le comportement des particules de Type B est présenté sur les **Figure 5-8** et **Figure 5-9**. Comme pour le processus de Type A, l'évolution du diamètre de la particule met en évidence une efflorescence à RH = 56 %. Les spectres Raman enregistrés lors de la déshydratation (**Figure 5-9a**) montrent la solidification partielle du MBTCA à partir de 67 %, qui se traduit par l'apparition de la bande des CO à 1655 cm^{-1} et la disparition progressive de la bande à 1721 cm^{-1} . Le MBTCA est donc, contrairement au cas de Type A, à l'état solide à faible humidité relative (RH = 10%).

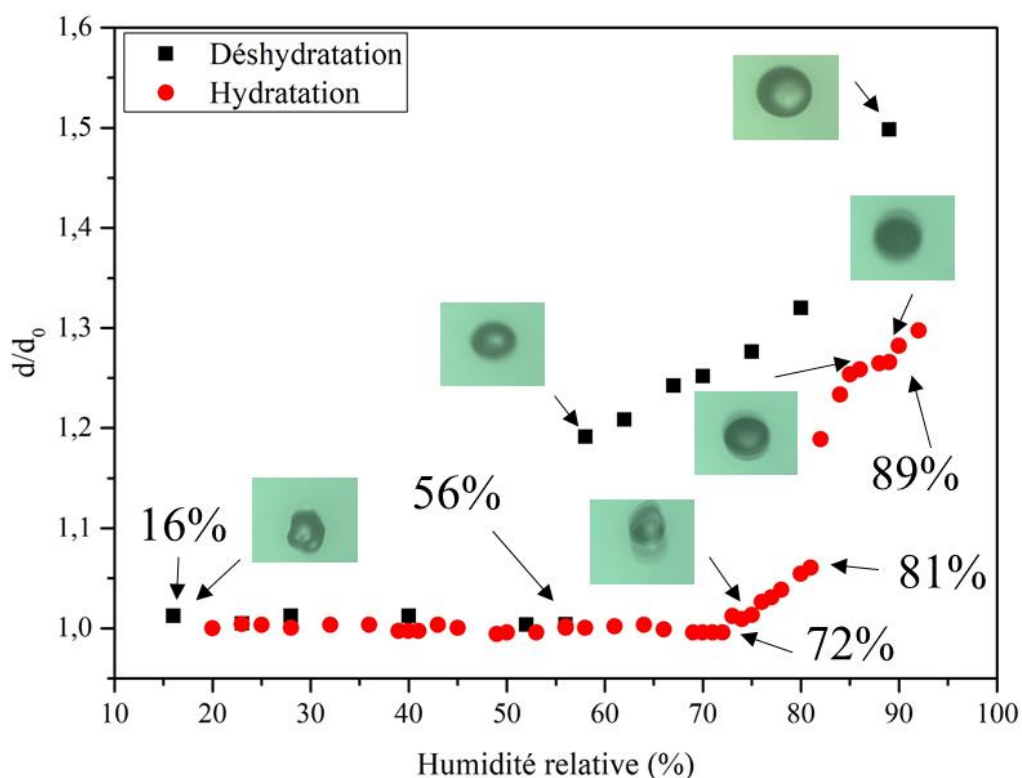


Figure 5-8: Courbes d'efflorescence et de déliquescence lors d'un premier processus d'hygroscopicité d'une particule de Type B ($d_0 = 102 \mu\text{m}$) contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Lors de l'hydratation de la particule, trois transitions sont observées : une première à 72 % RH, correspondant à la déliquescence de NaCl, une seconde transition à RH = 81 % et une dernière transition à RH = 89 %, similaire à celle observée précédemment dans le cas du MBTCA seul. Les spectres Raman enregistrés lors de l'hydratation (**Figure 5-9b**) mettent en évidence l'apparition d'un épaulement à 1721 cm^{-1} à partir de RH = 72 %, montrant une première absorption de l'eau par la particule. A 82 % d'humidité relative, le spectre Raman obtenu met en évidence la solidification du MBTCA, avec la bande de vibration des CO à 1655 cm^{-1} . A partir de 90 % RH, les spectres Raman exhibent à nouveau l'apparition d'un épaulement à 1721 cm^{-1} , traduisant la transition solide-liquide progressive du MBTCA. A forte humidité, la particule est partiellement liquide et ce malgré la présence de NaCl. Le facteur de grossissement à 90 % d'humidité relative est de 1,28 proche de celui de la particule de comportement de Type A (GF = 1,33).

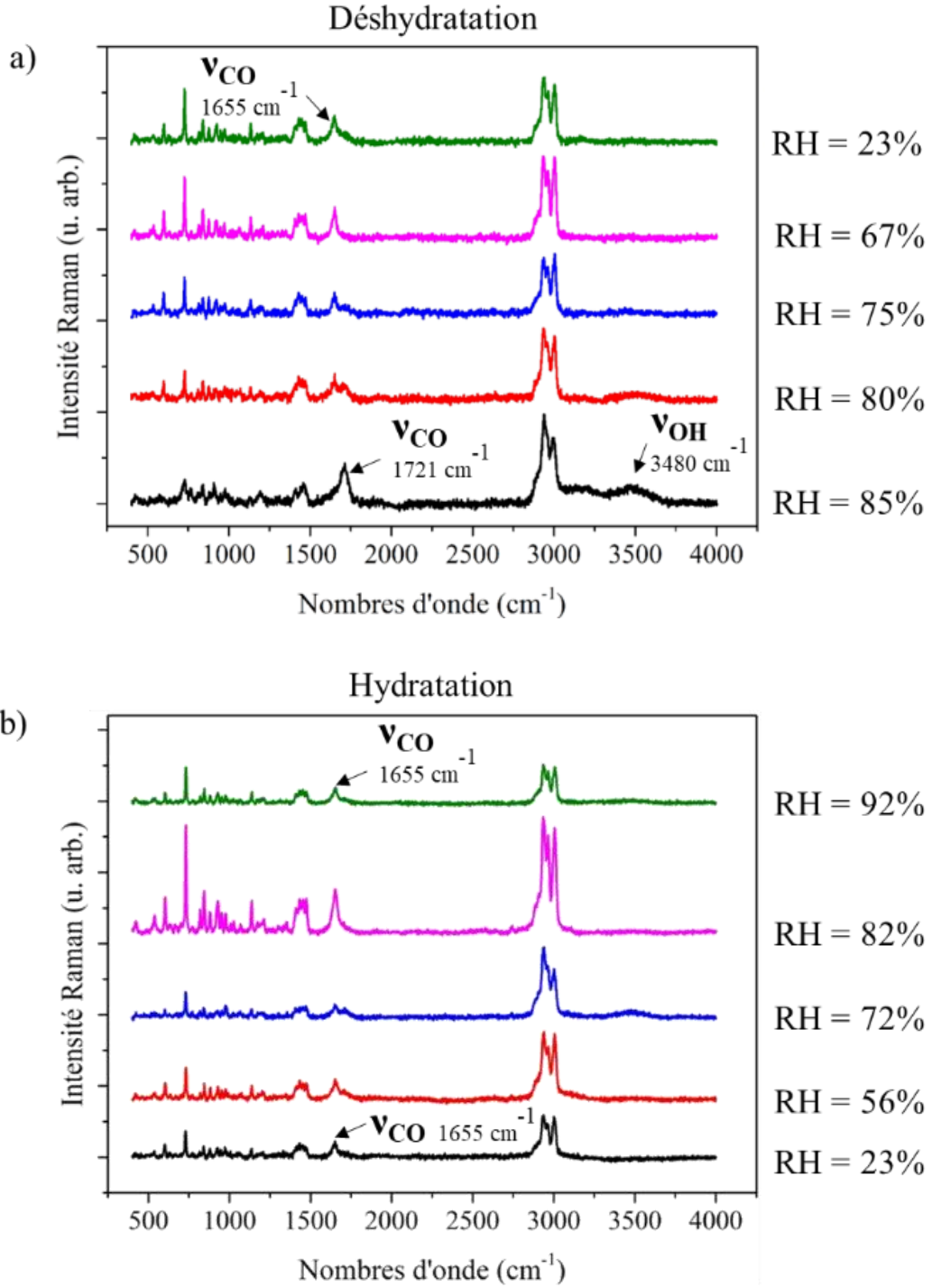


Figure 5-9: Evolution des spectres Raman lors d'un premier cycle d'hygroscopicité d'une particule de Type B contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation.

Pour le comportement des particules de Type B, nous observons un processus en deux étapes avec la déliquescence de NaCl à 75 % et celle du MBTCA à 81%. Un processus en deux étapes typiques d'un mélange binaire est exclu ici, dans la mesure où un point de MDRH inférieur à celui du DRH d'un des deux composés est attendu.

Un deuxième cycle de déshydratation et d'hydratation a été effectué pour une particule de Type B. Le suivi de sa taille présenté sur la **Figure 5-10** montre une transition unique à 67 % lors de la déshydratation. Pour l'hydratation, une faible augmentation de la taille (diamètre) de 6% est observée à partir de 75 % d'humidité relative. Ce point de transition correspond au DRH de NaCl seul. Le facteur de grossissement est fortement impacté lors de ce deuxième cycle d'hygroscopicité, avec une diminution de 15,5 % en comparaison du cycle précédent.

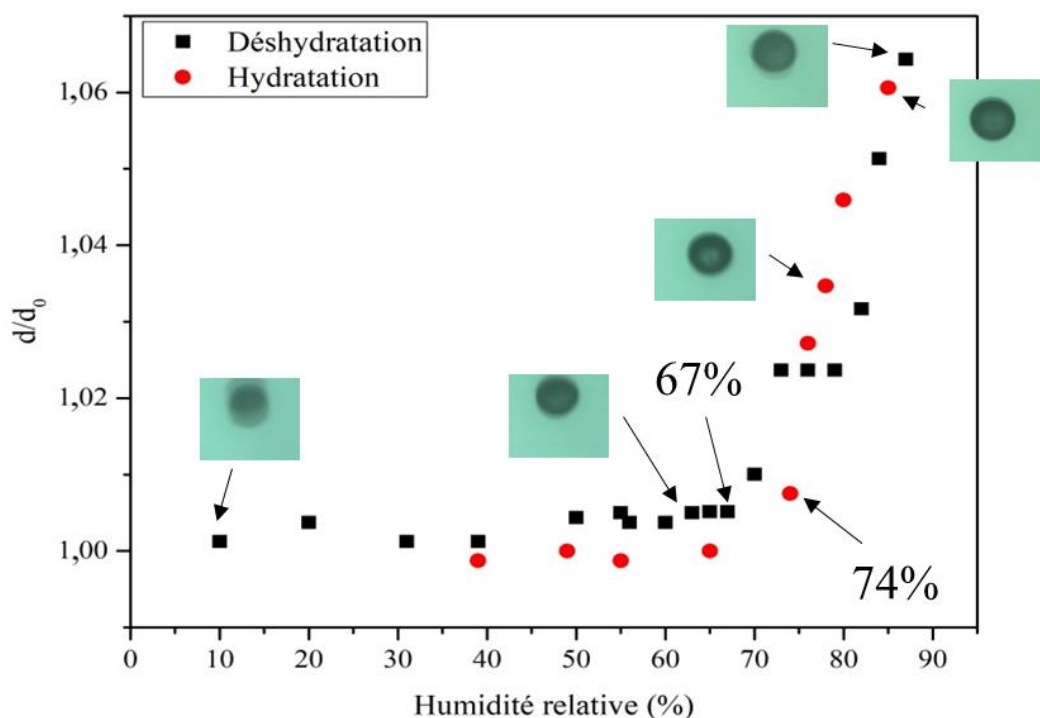


Figure 5-10: Courbes d'efflorescence et de déliquescence lors d'un deuxième processus d'hygroscopicité d'une particule de Type B, contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Les spectres Raman présentés sur la **Figure 5-11** montrent l'apparition d'un épaulement de la bande de vibration des CO à 1721 cm^{-1} , attestant d'une adsorption d'eau par le MBTCA au cours du deuxième cycle d'hydratation de la particule. Le comportement de la particule lors de ce deuxième cycle d'hygroscopicité est donc différent de celui observé pendant le premier cycle.

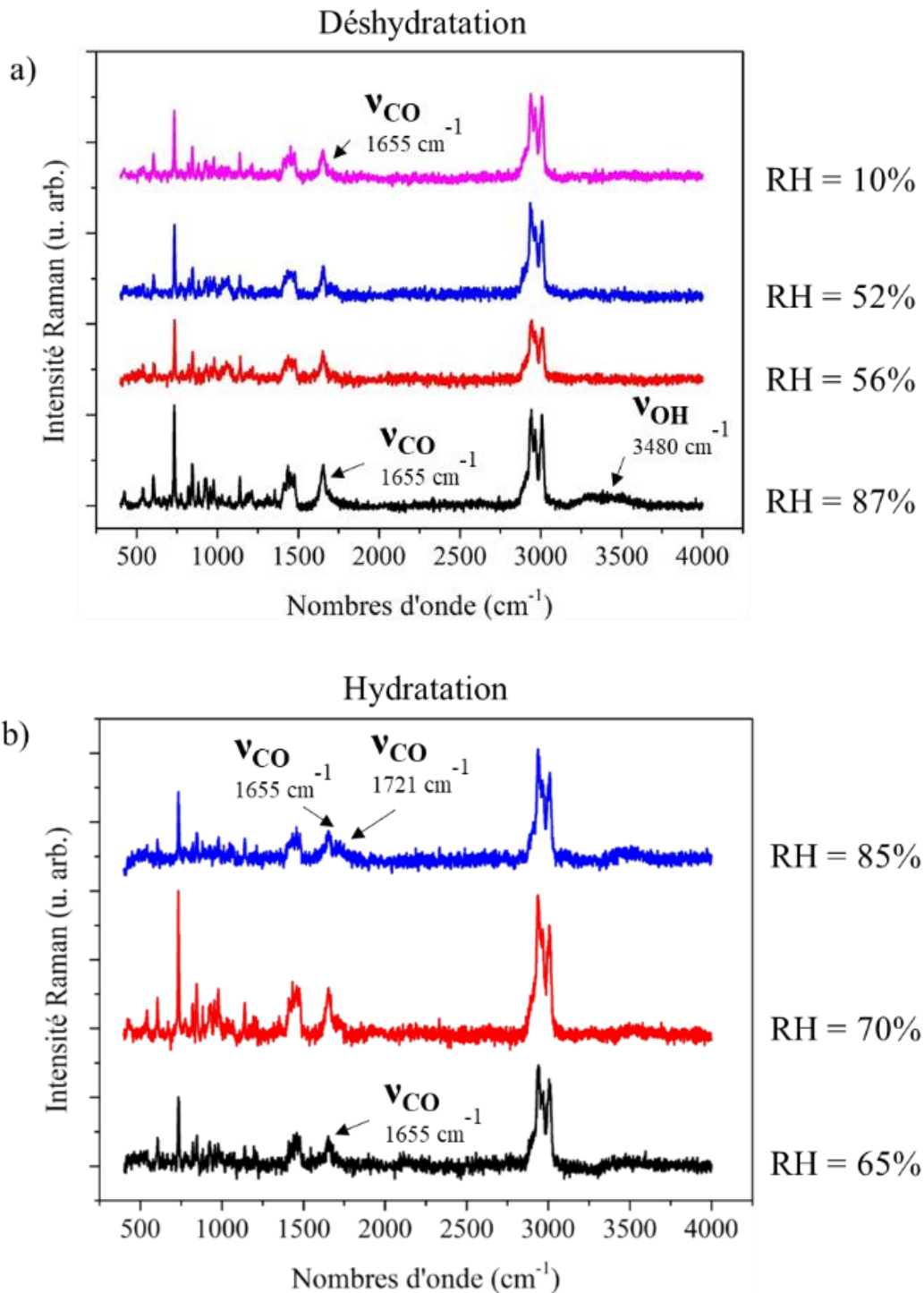


Figure 5-11 : Evolution des spectres Raman lors d'un deuxième cycle d'hystérésis d'une particule de Type B contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation.

En résumé, les résultats montrent deux comportements des particules de mélanges en solution aqueuse de MBTCA ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) et de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pendant les cycles de déshydratation et d'hydratation de la particule. Les particules de Type A montrent un comportement en une seule étape

pour l'efflorescence et la déliquescence, tandis que celles de Type B présentent un processus d'efflorescence en une étape mais une déliquescence en deux étapes.

Afin de progresser dans la compréhension de ces observations, une solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} a été préparée. Les particules ont été injectées en lévitation à forte humidité relative. Comme précédemment, elles présentent à nouveau deux types de comportements (Types A ou B) au regard des courbes d'hydratation et de déshydratation des particules.

Le suivi du rapport d/d_0 lors des cycles de déshydratation et d'hydratation des particules de Type A (**Figure 5-12**) exhibe un point d'efflorescence à $\text{RH} = 56\%$ et un seul point de déliquescence à $\text{RH} = 73\%$.

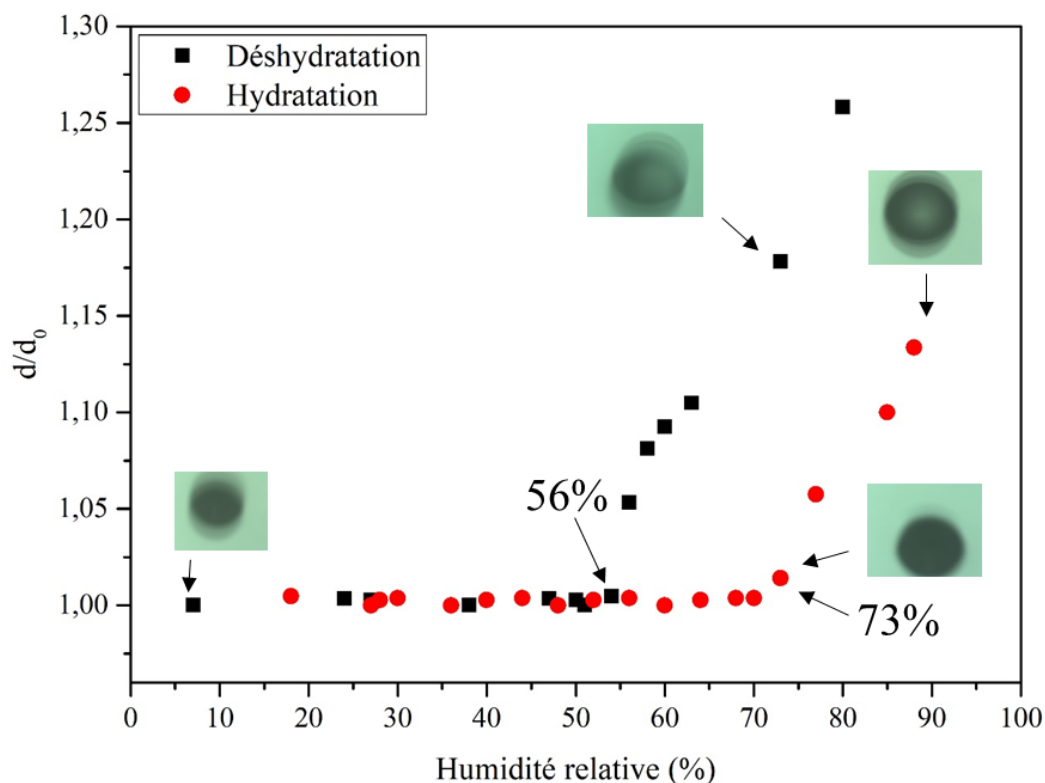


Figure 5-12: Courbes d'efflorescence et de déliquescence lors d'un premier processus d'hygroscopicité d'une première particule de Type A ($d_0 = 147 \mu\text{m}$) contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} . La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Le spectre Raman enregistré immédiatement après l'injection de la particule à $\text{RH} = 85\%$ (**Figure 5-13a**) montre les bandes caractéristiques du MBTCA liquide, avec une bande à 1721 cm^{-1} . La bande de vibration de l'eau à 3480 cm^{-1} est observée à plus forte intensité, comparée à celle du précédent mélange, du fait d'une plus forte concentration en sel.

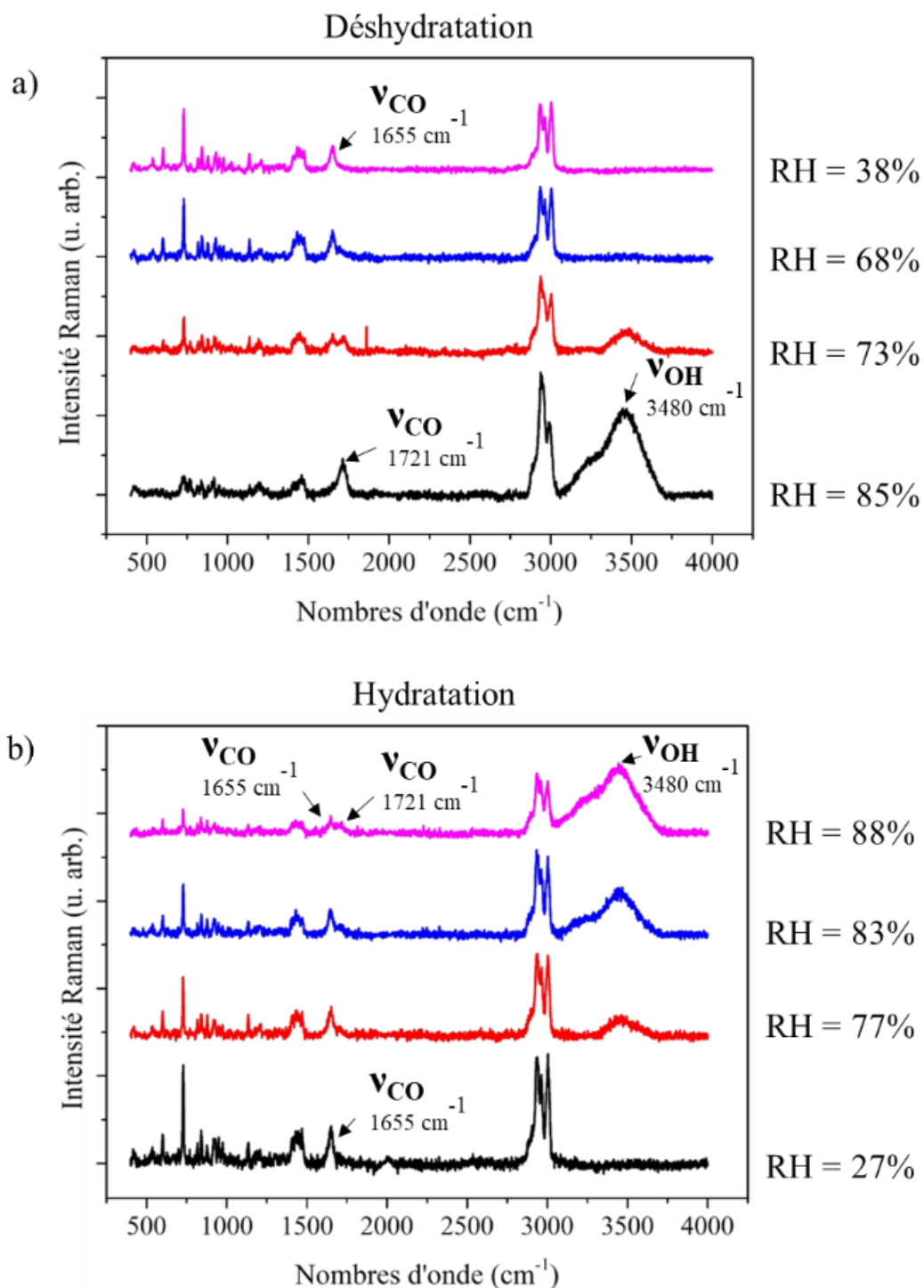


Figure 5-13: Evolution des spectres Raman lors d'un premier cycle d'hygroscopicité d'une particule de Type A contenant un mélange de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} , enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation.

L'évolution des spectres Raman (**Figure 5-13a**) au cours de la déshydratation montre la solidification progressive du MBTCA avec le déplacement de la bande de vibration des CO de 1721 cm^{-1} vers 1655 cm^{-1} , ainsi que la disparition de la bande de vibration de l'eau à 3500 cm^{-1} .

Lors de l'hydratation (**Figure 5-13b**), les spectres Raman montrent l'apparition de la bande de vibration des CO à 1721 cm^{-1} caractéristique du MBTCA liquide à partir de 77 % d'humidité relative. A RH = 88%, la particule devient un mélange de MBTCA solide et liquide. Il est à noter que pour des RH > 90 %, nous n'observons pas de solubilisation complète, contrairement aux particules de Type A, pour lesquelles la concentration en NaCl était plus faible. En effet, NaCl étant très hygroscopique, on se serait attendu à des particules totalement liquides pour des concentrations en sel plus importantes.

Ces résultats montrent des valeurs de ERH et DRH de la particule de mélange MBTCA / NaCl proches de celles du Type A décrit précédemment, avec une transition à RH = 53 %, correspondant à l'efflorescence du MBTCA et de NaCl et une déliquescence à RH = 73 % du sel. Le facteur de grossissement de la particule à 90 % de 1,08 est toutefois, très inférieur à celui des particules de mélanges MBTCA / chlorure de sodium à $0,1\text{ mol L}^{-1}$. L'évolution de la présence simultanée des phases liquides et solides du MBTCA dans la particule au cours des cycles est différente et semble traduire des états de mélange différents d'une particule à une autre.

Un deuxième cycle de déshydratation et d'hydratation a aussi été effectué sur ce type de particules. Le suivi de la taille (diamètre) de la particule présenté en **Figure 5-14** met en évidence un point d'efflorescence de la particule à $(52 \pm 1,5)\%$ et un point de déliquescence à 73 % d'humidité relative.

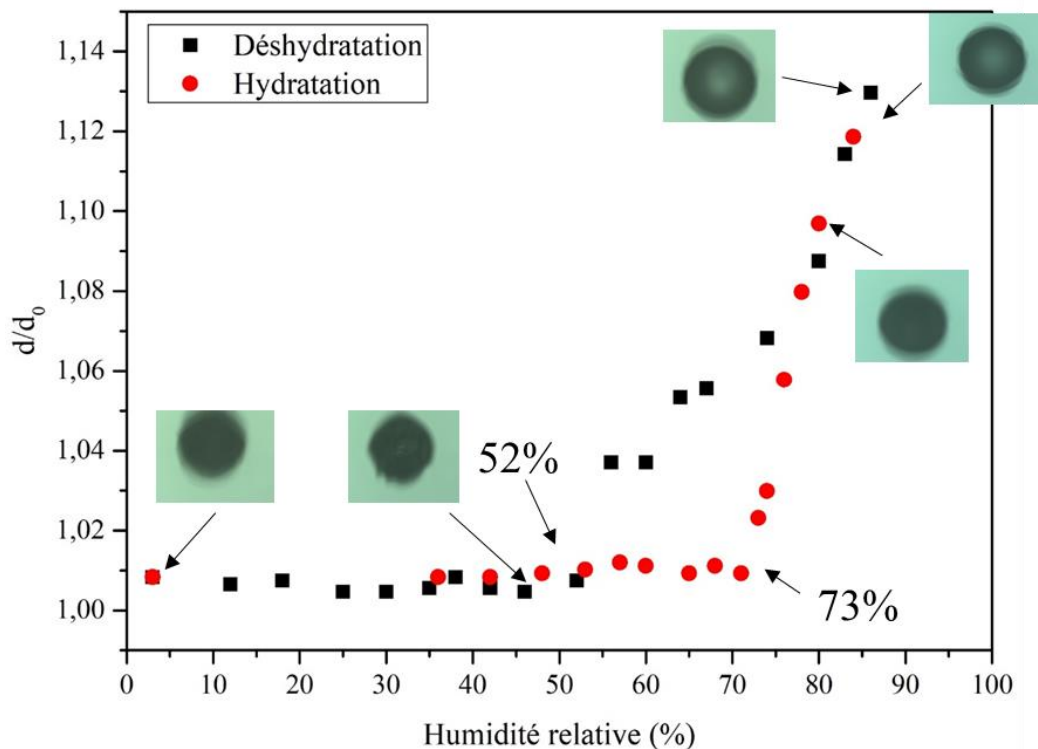


Figure 5-14: Courbes d'efflorescence et de déliquescence lors d'un deuxième processus d'hygroscopicité d'une particule de type A contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} . La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Les spectres Raman obtenus au cours du second cycle (**Figure 5-15**) mettent en évidence la déshydratation progressive conduisant à une particule de MBTCA solide puis l'hydratation progressive de la particule où le MBTCA se présente sous la forme d'un mélange liquide / solide à 88 %. Ce comportement est identique à celui observé lors du premier cycle.

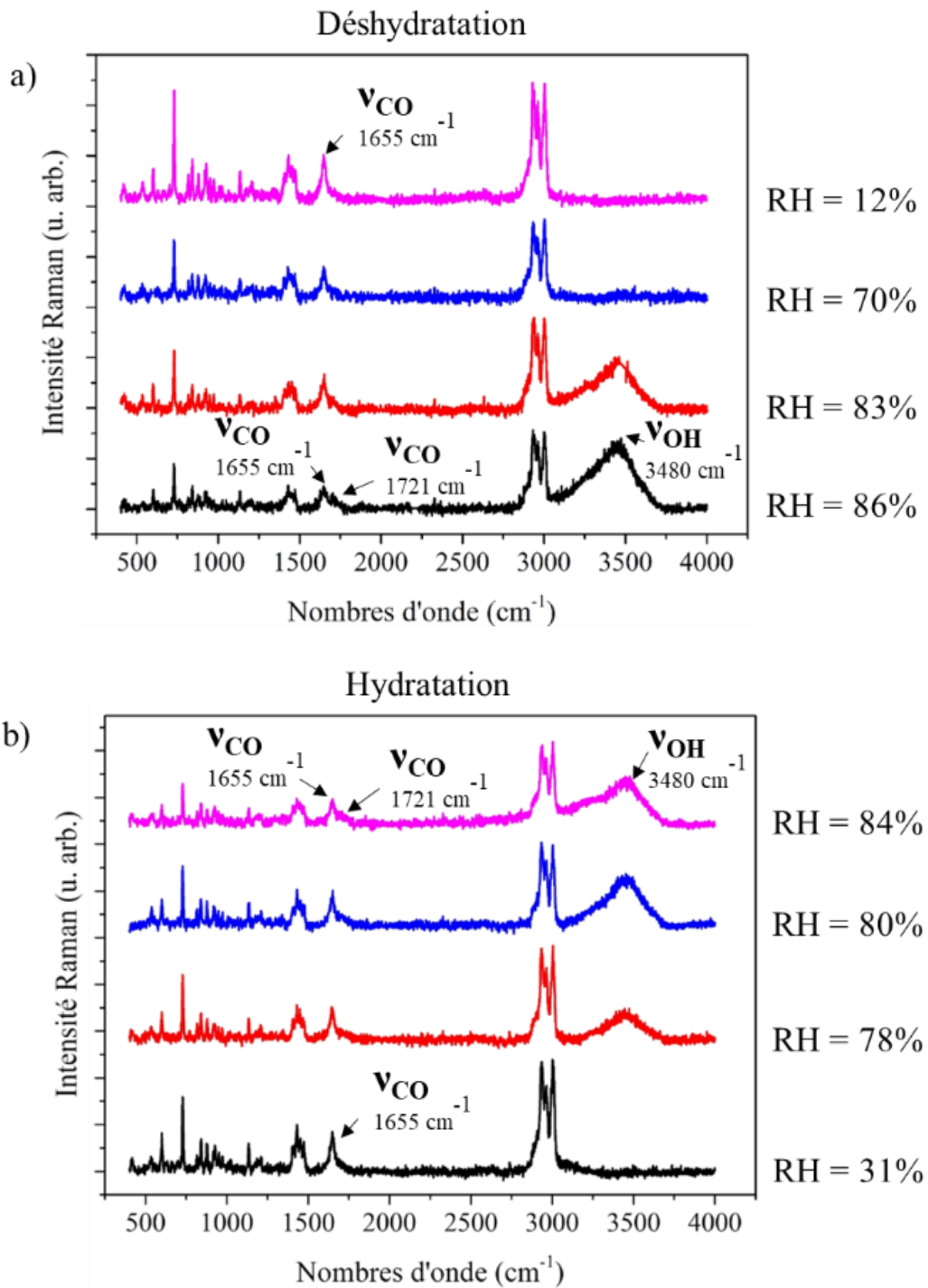


Figure 5-15: Evolution des spectres Raman lors d'un deuxième cycle d'hygroscopicité d'une particule de type A contenant un mélange de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} , enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation.

Le facteur de grossissement de la particule après ce deuxième cycle est proche du précédent (GF= 1,12) à RH = 85 %.

L'évolution de la taille d'une particule de Type B ainsi que les spectres Raman mesurés lors des cycles d'hydratation et de déshydratation sont présentés respectivement en **Figure 5-16** et **Figure 5-17**. Lors de la déshydratation, on observe un point d'efflorescence de la particule à 58 %. Les spectres Raman obtenus ne montrent pas de solidification totale du MBTCA et ce, même à 10 % d'humidité relative. Ce comportement est similaire à celui observé pour des particules de Type B, constituées de NaCl en plus faible proportion. Il est à noter que l'évolution du rapport des bandes à 1655 cm^{-1} et 1721 cm^{-1} est variable au cours de la déshydratation. En effet, il devrait logiquement augmenter lors de la diminution de RH or, à 40% d'humidité relative, la particule semble d'avantage contenir de MBTCA liquide qu'à 52 % RH (**Figure 5-17c**).

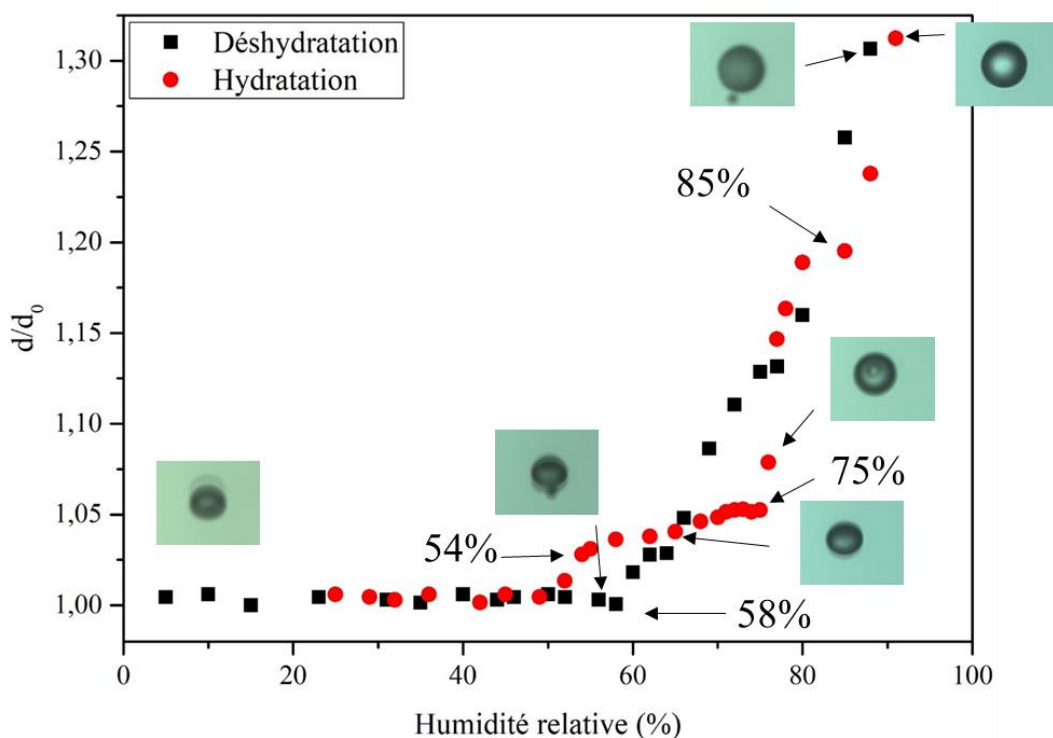
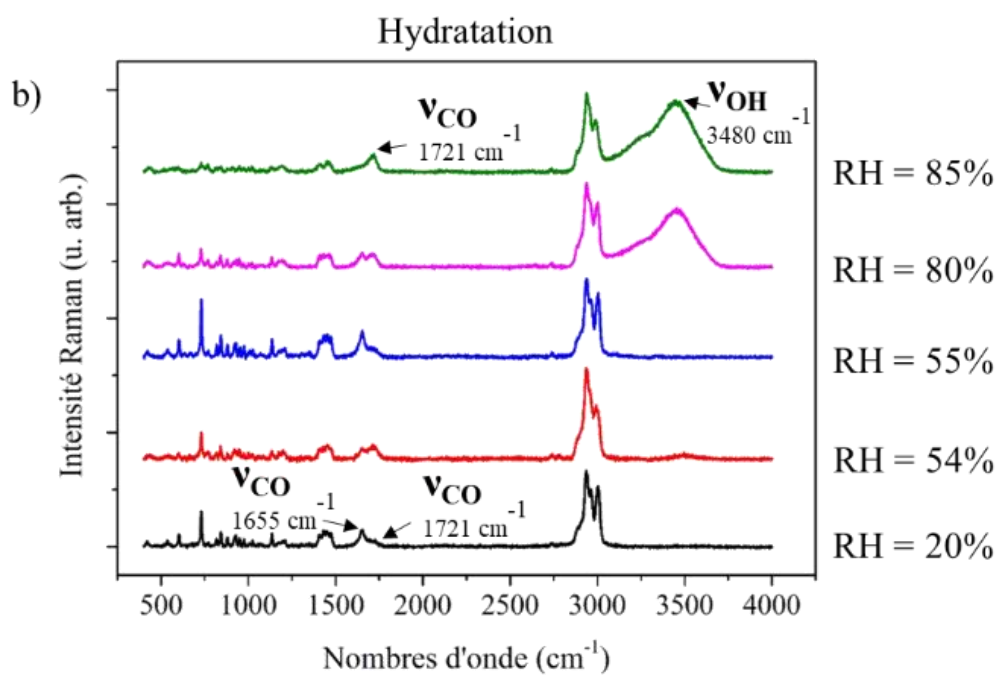
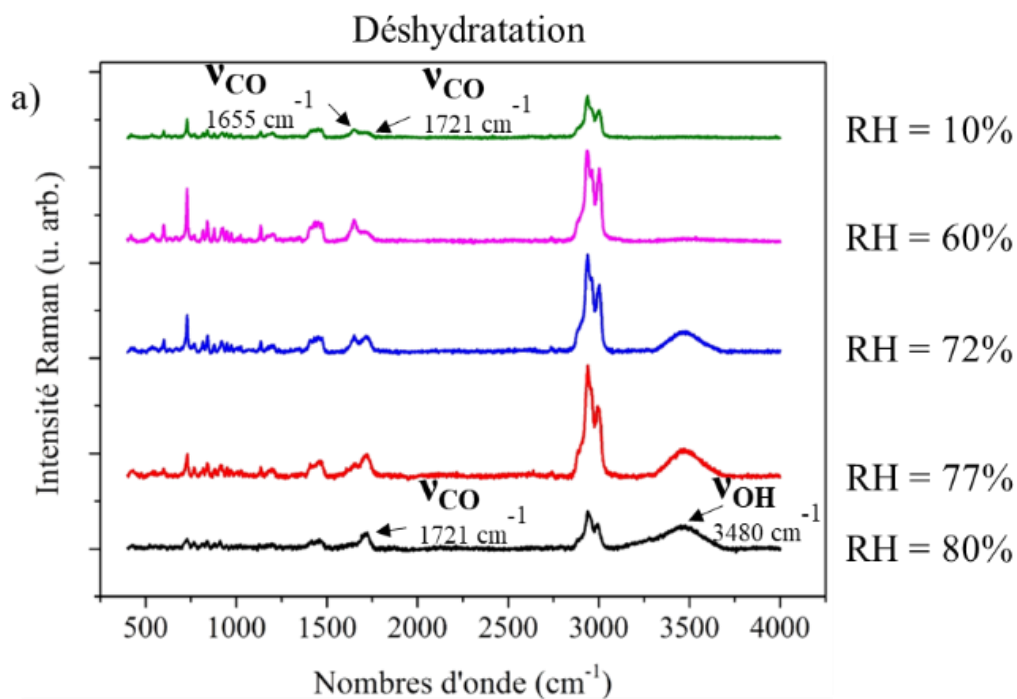


Figure 5-16: Courbes d'efflorescence et de déliquescence lors d'un premier processus d'hygroscopicité d'une particule de Type B ($d_0=85\mu\text{m}$ à 88 % RH) contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} . La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Lors de la réhydratation de la particule, plusieurs transitions sont observées (**Figure 5-16**), comme précédemment pour ce type de particule. Aucune modification de la morphologie et de la taille de la particule n'est observée entre 10 % et 54 % d'humidité relative, avec une transition observée pour un RH = 54 %. A cette valeur, nous observons une augmentation progressive de la taille de la particule ainsi que les deux bandes de vibration à 1655 cm^{-1} et 1721 cm^{-1} (**Figure 5-17b**). A 75 % d'humidité relative, une seconde transition est observée et correspond à la déliquescence de NaCl, accompagnée d'une augmentation de taille, jusqu'à 80 % RH. A partir de 80 %, la particule est totalement liquide et continue à absorber de l'eau, ce qui se traduit également par la présence de la bande de l'eau à 3480 cm^{-1} de forte intensité et qui est caractéristique de particules contenant une forte proportion en NaCl. Alors que le processus d'hydratation présente également trois transitions pour une plus forte concentration en NaCl, les spectres Raman obtenus ici montrent une évolution différente. En effet, pour des particules de Type B contenant une plus faible proportion de sel, à 80 % d'humidité, le MBTCA n'est pas totalement liquide alors qu'il l'est lorsque NaCl est en plus forte concentration. Ceci montrerait que pour ce type de particule, NaCl influence la déliquescence du MBTCA.

Pour les particules de Type B avec une forte concentration en NaCl, nous observons un processus de déliquescence typique d'un mélange binaire, avec une première transition correspondant au MDRH à 54 % puis la déliquescence du sel à 75 %. La mutuelle déliquescence ne devrait pas dépendre de la composition initiale du mélange. Or, ce comportement n'a encore été observé que pour ce rapport de mélange. Des expériences effectuées sur des mélanges à d'autres proportions seront nécessaires pour confirmer cette interprétation.



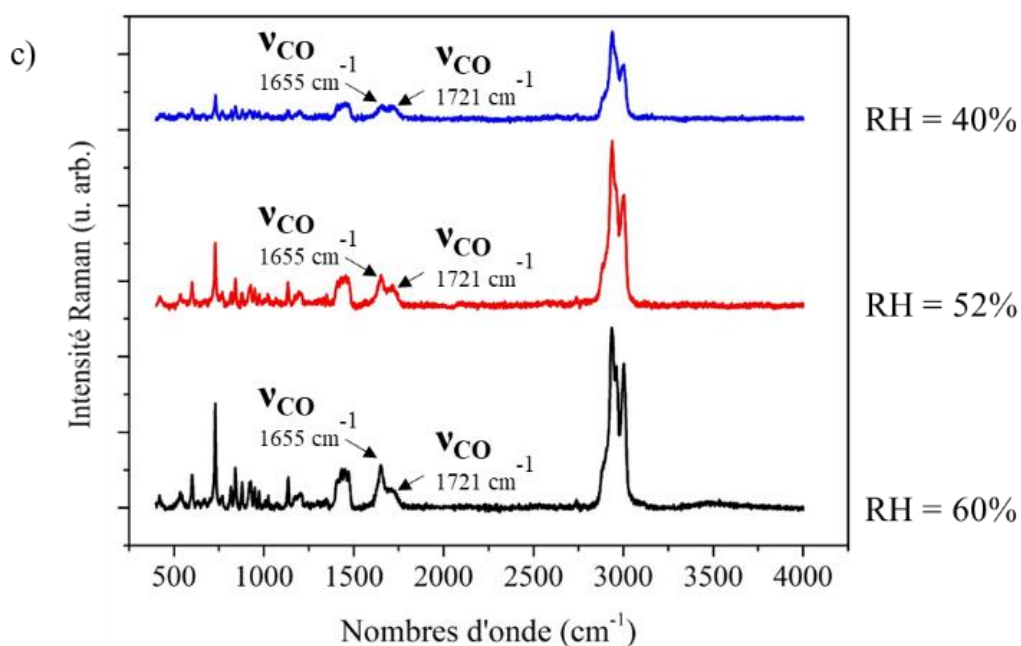


Figure 5-17: Evolution des spectres Raman lors d'un premier cycle d'hygroscopicité d'une particule de Type B contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (b) un processus d'hydratation. La Figure (c) représente les spectres Raman de la particule mesurés pendant la déshydratation à 60, 52 et 40 % d'humidité relative.

Afin de modéliser au mieux les comportements hygroscopiques des mélanges étudiés, des calculs basés sur le modèle thermodynamique E-AIM ont été effectués (**Tableau 5-1**). Le MBTCA n'étant pas décrit dans le module, un composé modèle, l'acide glutarique (ou acide pentanedioïque), a été choisi comme proxy le plus proche dans ces calculs. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau 5-1**. Les calculs proposent des valeurs de MDRH à 57,7 % puis des points de déliquescence inférieurs à ceux de NaCl. Ces résultats ne permettent cependant pas de décrire totalement les différents comportements des particules observés lors des variations d'humidité relative. L'état de mélange de la particule doit obligatoirement être pris en compte, afin de mieux modéliser ses propriétés d'hygroscopicité.

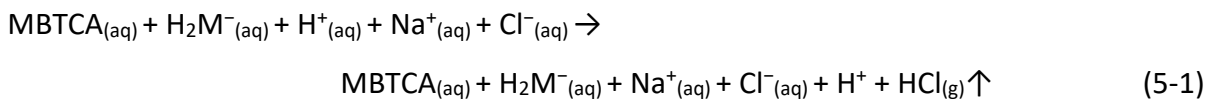
Tableau 5-1: Modélisation des MDRH et DRH de particules de mélange en solution d'acide glutarique et de NaCl, à partir du modèle E-AIM (Clegg et al., 1998).

Composition de mélange	MDRH	DRH
Acide glutarique ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) – NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)	57,7 %	69,4 %
Acide glutarique ($1,28 \text{ mol L}^{-1}$) – NaCl (1 mol L^{-1})	57,7 %	70,9 %

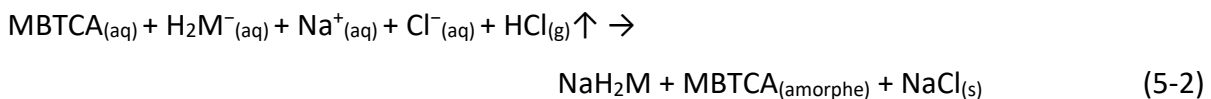
Les expériences réalisées sur des mélanges présentant une plus faible concentration en MBTCA (i.e. 0,3 mol L⁻¹) ont montré des ERH et DRH de respectivement 58 % et 71 % pour le mélange MBTCA / NaCl 1 :1, 53 % et 75% pour le mélange 1 :2 et 54 % et 75 % pour le mélange 1 :3. Les spectres Raman obtenus lors des cycles de déshydratation mettent en évidence la coexistence du MBTCA dans les deux états liquide et solide à faible humidité relative, et ce pour les trois mélanges. Lors de l'hydratation, les spectres Raman décrivent le MBTCA dans les deux états solide et liquide pour les mélanges 1 :1 et 1 :2 et seulement liquide pour le mélange 1 :3. Le comportement observé lors de la déshydratation est similaire à celui observé pour tous les mélanges. L'hydratation est pour ces trois compositions gouvernée par la déliquescence de NaCl. (**Annexe 3**).

Contrairement aux expériences réalisées sur des supports (**Wu et al., 2020**), les résultats obtenus sur des particules en lévitation ne montrent pas ou très peu de réactivité entre les deux composés, mais seulement une influence de la proportion de MBTCA sur la capacité des particules de sel à adsorber l'eau. Le MBTCA est un triacide, avec les trois constantes de dissociation suivantes : pKa₁ = 3,59 ; pKa₂ = 4,85 ; pKa₃ = 6,79 (**Wu et al., 2020**). La réaction entre le MBTCA et NaCl se déroule de la manière suivante.

Pendant la déshydratation, on a :



Après l'efflorescence de la particule :



Où H₂M⁻ désigne le MBTCA dissocié et NaH₂M, le sel de MBTCA.

Les différences de réactivité observées entre les expériences en lévitation et sur substrat ont été attribuées aux conditions expérimentales différentes qui, dans le cas de la lévitation, ne favorise pas la formation de HCl en phase gazeuse.

En résumé, et comme discuté précédemment, les différents comportements des particules sont probablement causés par des états de mélange différents des composés au sein de la particule. Un récapitulatif des transitions observées pour les différents mélanges est présenté dans le **Tableau 5-2**.

Tableau 5-2: Récapitulatif des transitions observées pour des mélanges de solutions de MBTCA / NaCl à différentes concentrations

MBTCA :NaCl	Transitions lors de la déshydratation	Transitions lors de l'hydratation	MBTCA en fin de déshydratation	MBTCA en fin d'hydratation
12,8 :1 Type A	53 %	73 % / 89 %	mélange solide - liquide	Liquide
12,8 :1 Type B	56 %	72%/81%/89%	solide	Mélange solide - liquide
1,28 :1 Type A	56 %	73 % / 89 %	solide	Mélange solide - liquide
1,28 : 1 Type B	58 %	54%/75%/85%	mélange solide - liquide	Liquide
1 :1	58 %	71 %	mélange solide - liquide	Mélange solide - liquide
1 :2	53 %	75 %	mélange solide - liquide	Mélange solide - liquide
1 :3	54 %	75 %	mélange solide - liquide	Liquide
MBTCA 1,28 mol L ⁻¹	53 %	63 % / 89 %	solide	Mélange solide - liquide
MBTCA 0,3 mol L ⁻¹	-	50 %	sel d'acide	Mélange solide - liquide
NaCl	47,7 %	75 %	solide	Liquide

Plusieurs études récentes ont montré l'influence de l'état de mélange des particules, pour des mélanges organiques – inorganiques, sur les propriétés d'hygroscopicité et sur leur activation en noyau de condensation (**Freedman et al., 2017 ; Stevens et al., 2019 ; Li et al., 2021**). Dans certaines conditions, une séparation de phase peut apparaître lors de la déshydratation des particules et donner lieu à différents états de mélange au sein des particules, i.e. de type cœur-coquille, partiellement englobé ou plus complexe, avec de multiples inclusions d'une phase dans la matrice de l'autre (**Freedman et al., 2017**).

La réactivité du MBTCA avec le chlorure de sodium a été principalement observée pour des particules de mélange déposées sur un support, comme décrit par **Wu et al. (2020)**. D'autres études ont également montré une modification de la composition chimique des particules par réaction entre des acides organiques et des composés inorganiques, tels que NaCl ou NaNO₃. Ces réactions amènent à

la formation de sels organiques et à un appauvrissement en chlore ou en nitrate par libération respective d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'acide nitrique (HNO₃) (Ma et al., 2013 ; Ghorai et al., 2014 ; Wang et al., 2015 ; Li et al., 2017 ; Wu et al., 2020 ; Ma et al., 2022). Ces interactions entre composés organiques et inorganiques peuvent modifier profondément la composition chimique de la particule et transformer ainsi ses propriétés physico-chimiques.

II.2. Mélange MBTCA / sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄

Les propriétés d'hygroscopicité de particules de MBTCA en mélange avec du sulfate d'ammonium en solution aqueuse (à 0,1 mol L⁻¹ et 1 mol L⁻¹) ont également été étudiées, pour des ratios MBTCA : (NH₄)₂SO₄ de 12,8 :1 et 1,28 :1. L'hygroscopicité du sulfate d'ammonium a déjà été étudiée, avec un point d'efflorescence compris entre 43,2 % et 37,6 % (selon le dispositif expérimental utilisé – **Chapitre 2 – Section VI**) et un point de déliquescence à 80,2 % (Hu et al., 2010 ; Wu et al., 2019). Dans cette étude, les solutions de mélange ont été préparées à partir d'une poudre de MBTCA solide (Toronto Research Chemistry) et de cristaux de sulfate d'ammonium (Sigma Aldrich – pureté 99,999%).

Une première solution de mélange MBTCA : (NH₄)₂SO₄ (12,8 :1) a été préparée puis injectée en lévitation, comme décrit précédemment. De façon similaire aux expériences effectuées en présence de chlorure de sodium, il a été observé deux types de comportement de particules, présentées ci-dessous comme les particules de Type A et Type B. Le sulfate d'ammonium étant peu concentré par rapport au MBTCA pour le mélange 12,8 :1, les bandes Raman caractéristiques du mode d'élongation de SO₄²⁻ à 974 cm⁻¹ lorsque la particule est cristallisée et à 979 cm⁻¹ lorsqu'elle est liquide, ne sont pas visibles sur les spectres obtenus ci-dessous.

Les particules de Type A montrent un point d'efflorescence à 58 % lors de la déshydratation de la particule (**Figure 5-18**).

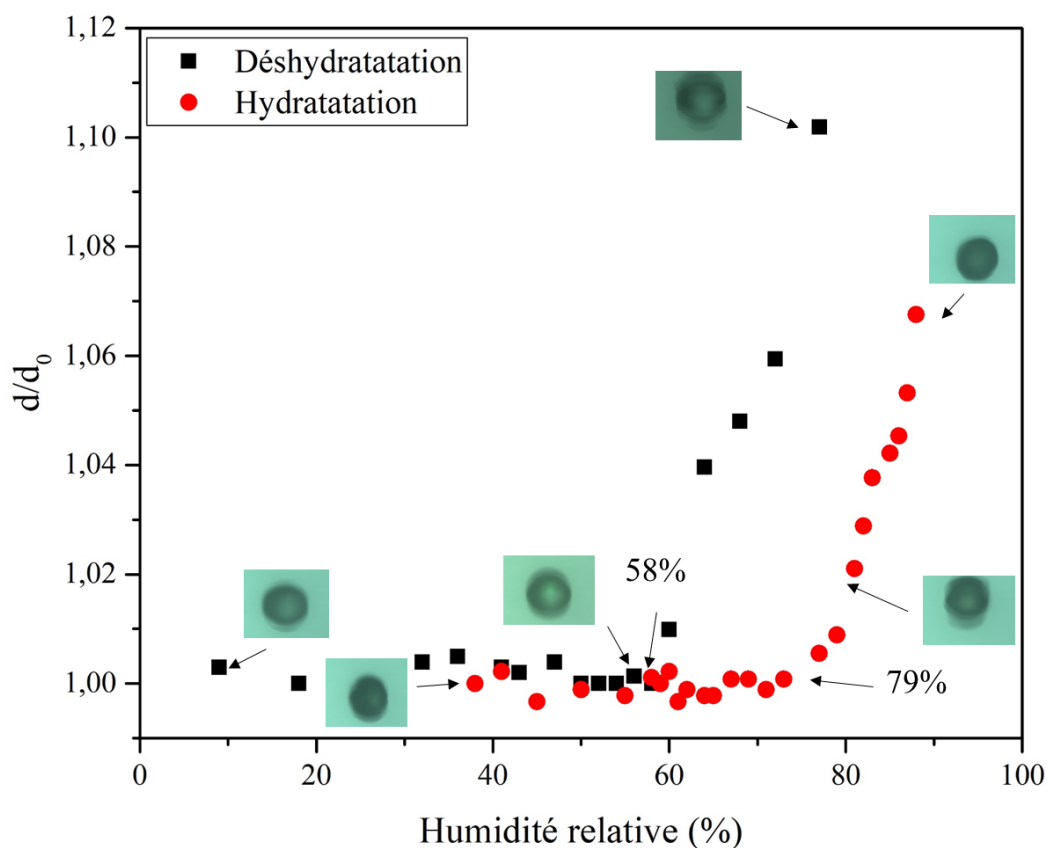


Figure 5-18 : Propriétés d'hygroscopicité d'une particule de Type A ($d_0 = 111 \mu\text{m}$) contenant un mélange de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente l'évolution de la taille pendant la déshydratation et la courbe rouge pendant l'hydratation.

Les spectres Raman obtenus lors de la déshydratation montrent un déplacement de la bande de vibration des CO de 1721 cm^{-1} à 1655 cm^{-1} dès 58 % d'humidité relative, caractéristique de la transition à l'état solide du MBTCA (**Figure 5-19**). Entre 58 % et 10 %, la taille et la morphologie sphérique de la particule ne sont pas modifiées. La transition observée est similaire à celle vue pour le MBTCA seul et pour les mélanges MBTCA : NaCl. Lors de la déshydratation des particules, le MBTCA impose donc la transition liquide – solide.

Avant hydratation, la particule a été maintenue en lévitation pendant une nuit à 45 % d'humidité relative. Le spectre Raman obtenu ne montre pas de changement par rapport au dernier spectre enregistré (**Figure 5-19**). Le MBTCA est toujours à l'état solide (bande à 1655 cm^{-1}) et la bande de l'eau à 3480 cm^{-1} n'est pas visible. Il est cependant observé un changement de morphologie de la particule qui n'est alors plus sphérique. Ceci peut être expliqué par un réarrangement structural du solide, conduisant à un solide plus organisé.

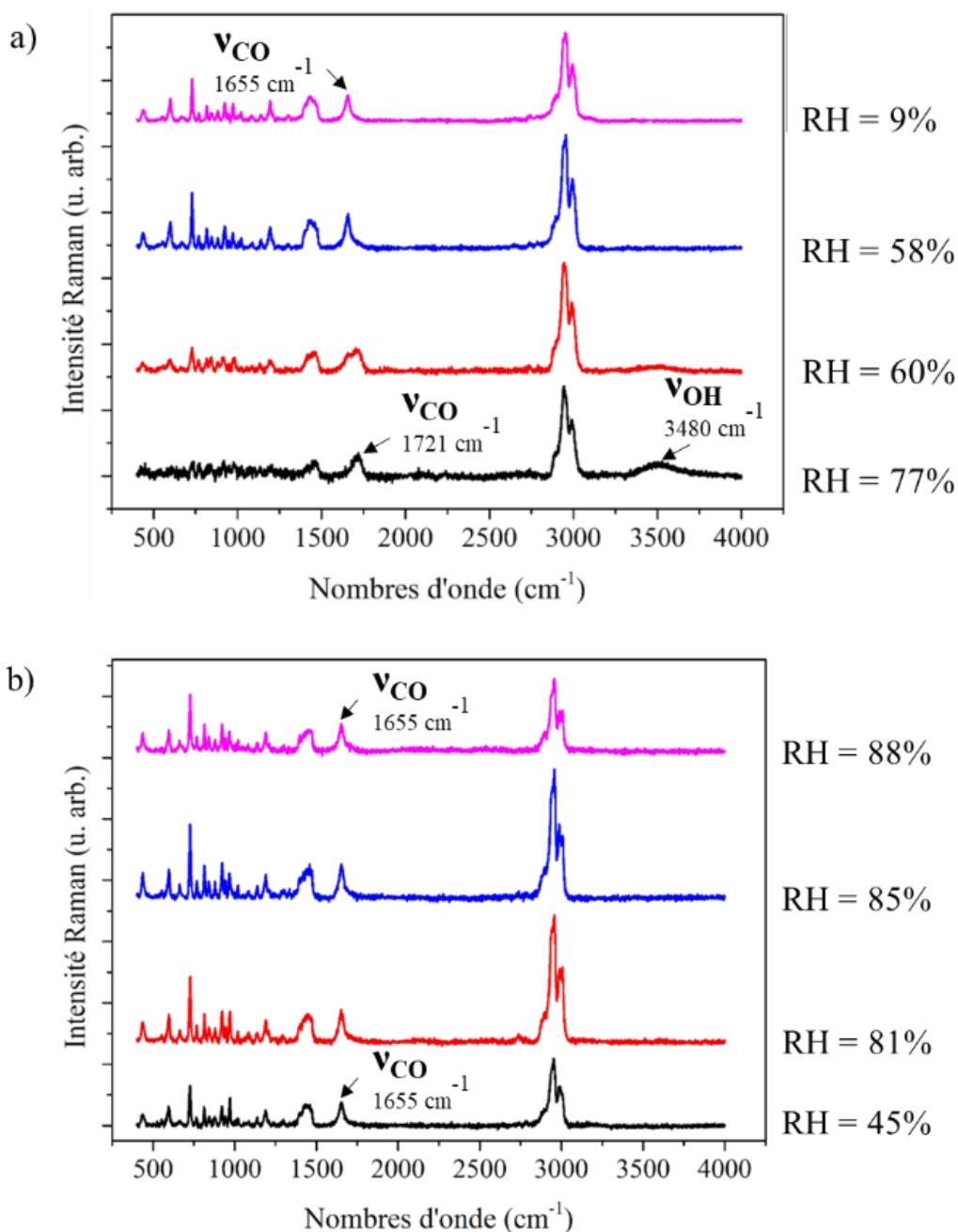


Figure 5-19: Propriétés d'hygroscopicité d'une particule de Type A ($d_0 = 111 \mu\text{m}$) contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Les Figures (a) et (b) présentent les évolutions respectives des spectres Raman obtenus lors de la déshydratation et de l'hydratation.

Lors de l'augmentation de l'humidité relative, le suivi de la taille (diamètre) des gouttelettes permet d'exhiber un point de déliquescence de la particule à $(79,0 \pm 1,5) \%$, similaire à celui du sulfate d'ammonium seul, attendu à 80 %. Pour le MBTCA, les spectres Raman mesurés restent inchangés entre 45 % et 88 % et seule la bande à 1655 cm^{-1} est observée. La réorganisation structurale de la particule explique probablement le fait que le MBTCA ne s'hydrate pas. Malgré la déliquescence de la particule, la bande de l'eau à 3480 cm^{-1} n'est pas visible sur le spectre Raman enregistré à RH =

88%. La déliquescence du sulfate d'ammonium n'induit donc pas celle de la part organique de la particule.

L'évolution du rapport d/d_0 et les spectres Raman obtenus au cours des cycles de déshydratation et d'hydratation de particules de Type B sont présentées en **Figure 5-20** et **Figure 5-21**. Au cours de la déshydratation, la particule montre un point d'efflorescence à 48 %. Cette valeur est supérieure à celle attendue pour l'ERH du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (43,2 - 37,6) % (**Wu et al., 2019**) mais inférieure à la valeur mesurée pour le MBTCA (i.e. 53 - 58) %.

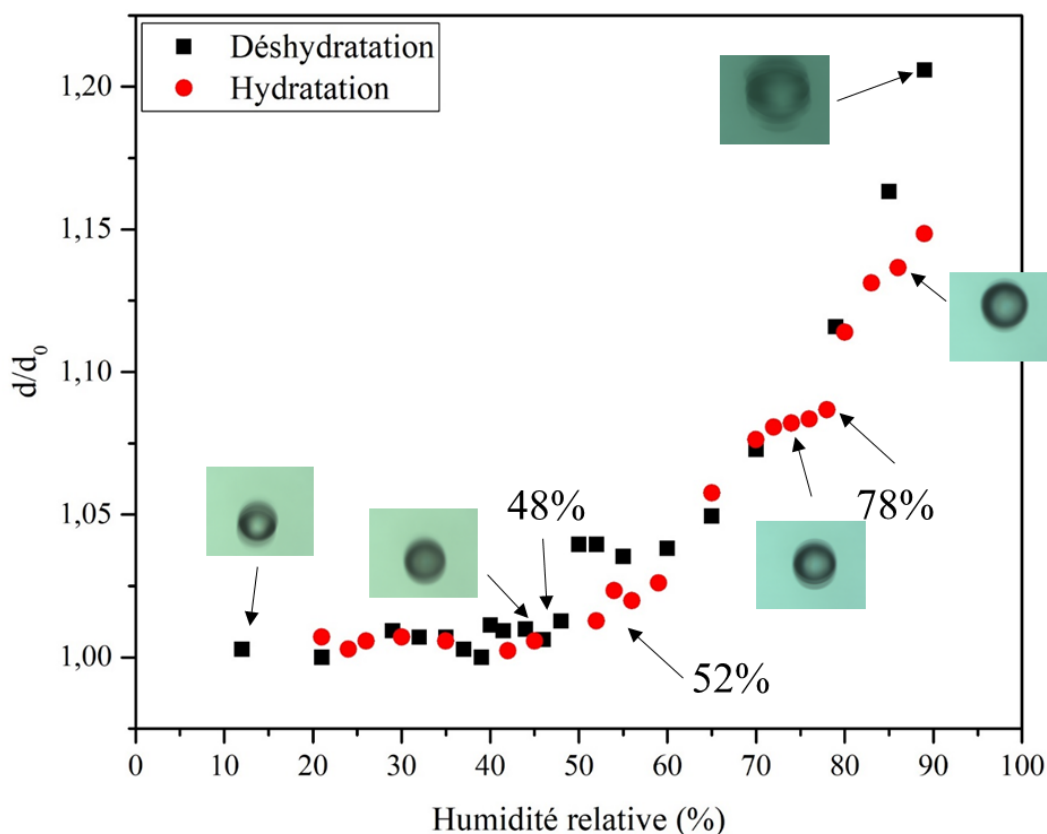


Figure 5-20: Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une particule de Type B ($d_0 = 85 \mu\text{m}$) contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Les spectres enregistrés lors de la déshydratation (**Figure 5-21**) montrent une légère déformation de la bande à 1721 cm^{-1} . A 12 % d'humidité relative, la bande relative à la vibration des CO se situe entre 1655 et 1721 cm^{-1} , avec un maximum d'intensité à 1721 cm^{-1} . Le MBTCA se trouve probablement sous la forme d'un mélange biphasique, avec une forte proportion de la phase liquide. Entre 48 % et 12 % d'humidité relative aucun changement de taille et morphologie n'est observé.

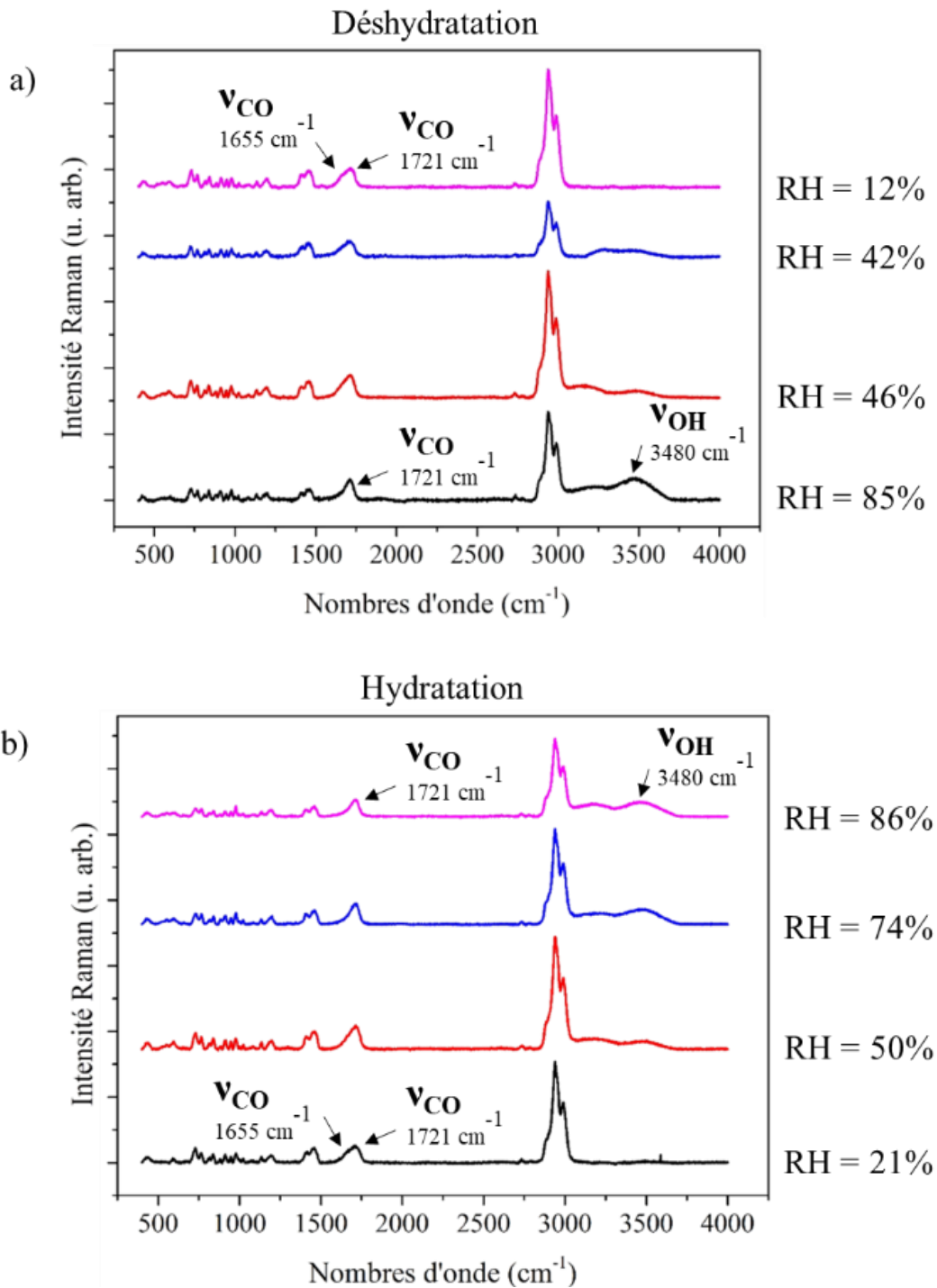


Figure 5-21: Evolution des spectres Raman d'une particule de Type B contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enregistrés lors (a) d'un processus de déshydratation et (b) d'un processus d'hydratation.

Lors de l'augmentation de l'humidité relative, la variation de la taille de la particule et la modification des spectres Raman décrivent deux transitions (**Figure 5-20** et **Figure 5-21**):

Entre 10 % et 50 % RH, aucune modification du spectre Raman, de la taille et de la morphologie de la particule n'est observée. A partir de RH = 52 %, une première transition est mise en évidence, avec

l'augmentation de la taille de la gouttelette, accompagnée de l'apparition de la bande à 1721 cm^{-1} et de celle de l'eau à 3480 cm^{-1} , montrant que cette transition correspond probablement au DRH du MBTCA. A 78 %, une seconde transition est observée : les spectres Raman exhibent uniquement la bande à 1721 cm^{-1} du MBTCA liquide. Cette transition correspond à la déliquescence du sulfate d'ammonium, conduisant à une particule totalement liquide.

En résumé, les particules composées d'un mélange 12,8 :1 de MBTCA / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ présentent deux types de comportement lors de leurs cycles de déshydratation et hydratation. Le premier, de Type A, présente des processus de déshydratation et d'hydratation en une seule étape alors que le second, de Type B, exhibe un comportement en deux étapes lors de son hydratation.

Dans un second temps, nous avons étudié le comportement de particules composées d'un mélange en solution aqueuse de proportions 1,28 :1. Le sulfate d'ammonium étant maintenant 10 fois plus concentré dans la particule, il est possible de suivre les bandes caractéristiques du MBTCA et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ au cours des cycles de déshydratation et d'hydratation. Les particules ont été injectées en lévitation avec des tailles comprises entre $100\text{ }\mu\text{m}$ et $105\text{ }\mu\text{m}$. Les expériences effectuées ne montrent cette fois qu'un seul comportement lors des modifications d'humidité relative au sein de la cellule environnementale.

Le suivi de la taille de la particule est présenté en **Figure 5-22**. Lors de la déshydratation, la particule montre un point d'efflorescence à 47 % d'humidité relative. Le spectre Raman obtenu à 85 % exhibe la bande Raman caractéristique de la vibration des CO du MBTCA à 1721 cm^{-1} et la bande de vibration des ions SO_4^{2-} , centrée à 979 cm^{-1} , ce qui signifie que le MBTCA et le sulfate d'ammonium sont à l'état liquide, à cette valeur d'humidité relative (**Figure 5-23**). Lors de la diminution de RH, les spectres Raman obtenus mettent en évidence l'apparition progressive de la bande de vibration des CO à 1655 cm^{-1} à partir de 47 % d'humidité relative attestant de la présence de MBTCA solide. A faible RH (18 %), le MBTCA reste en partie liquide. La bande de SO_4^{2-} se déplace de 979 cm^{-1} à 974 cm^{-1} à partir de 47 % RH, caractéristique de l'efflorescence du composé (**Figure 5-23b**).

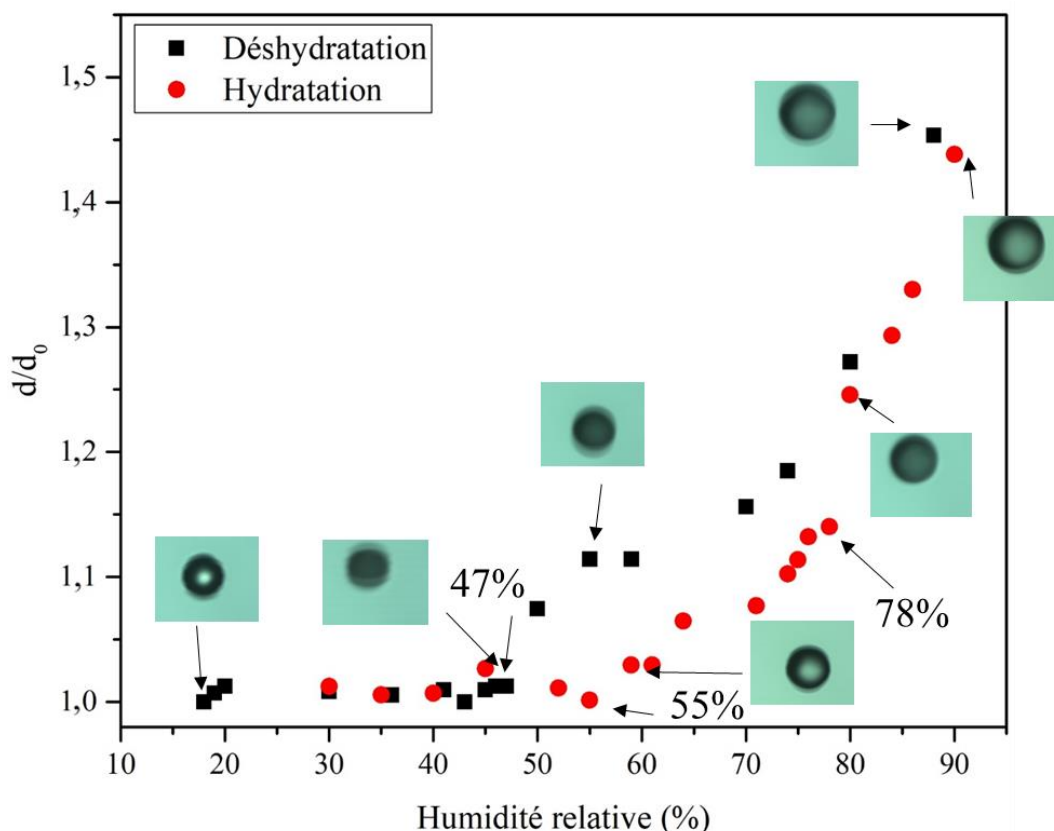


Figure 5-22: Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une particule ($d_0 = 105\mu\text{m}$) contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28\text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 1 mol L^{-1} . La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Lors de l'augmentation d'humidité relative, les variations de taille de la gouttelette et des spectres Raman traduisent deux transitions. Entre 30 % et 55 % RH, la particule absorbe de l'eau sans modification de sa morphologie, de sa taille et de sa composition. A partir de 55 % d'humidité relative, la taille des particules augmente et s'accompagne de l'apparition des bandes à 1721 cm^{-1} et à 3480 cm^{-1} , caractéristiques du début de solubilisation de la particule. Le spectre Raman mesuré à 78% RH montre l'apparition de la bande à 979 cm^{-1} , caractéristique du sulfate d'ammonium à l'état liquide. Au-delà de 78 % d'humidité relative, la particule absorbe continuellement de l'eau pour atteindre sa taille initiale. Les spectres Raman exhibent uniquement les bandes à 979 cm^{-1} , 1721 cm^{-1} et 3480 cm^{-1} , illustrant la solubilisation totale de la particule.

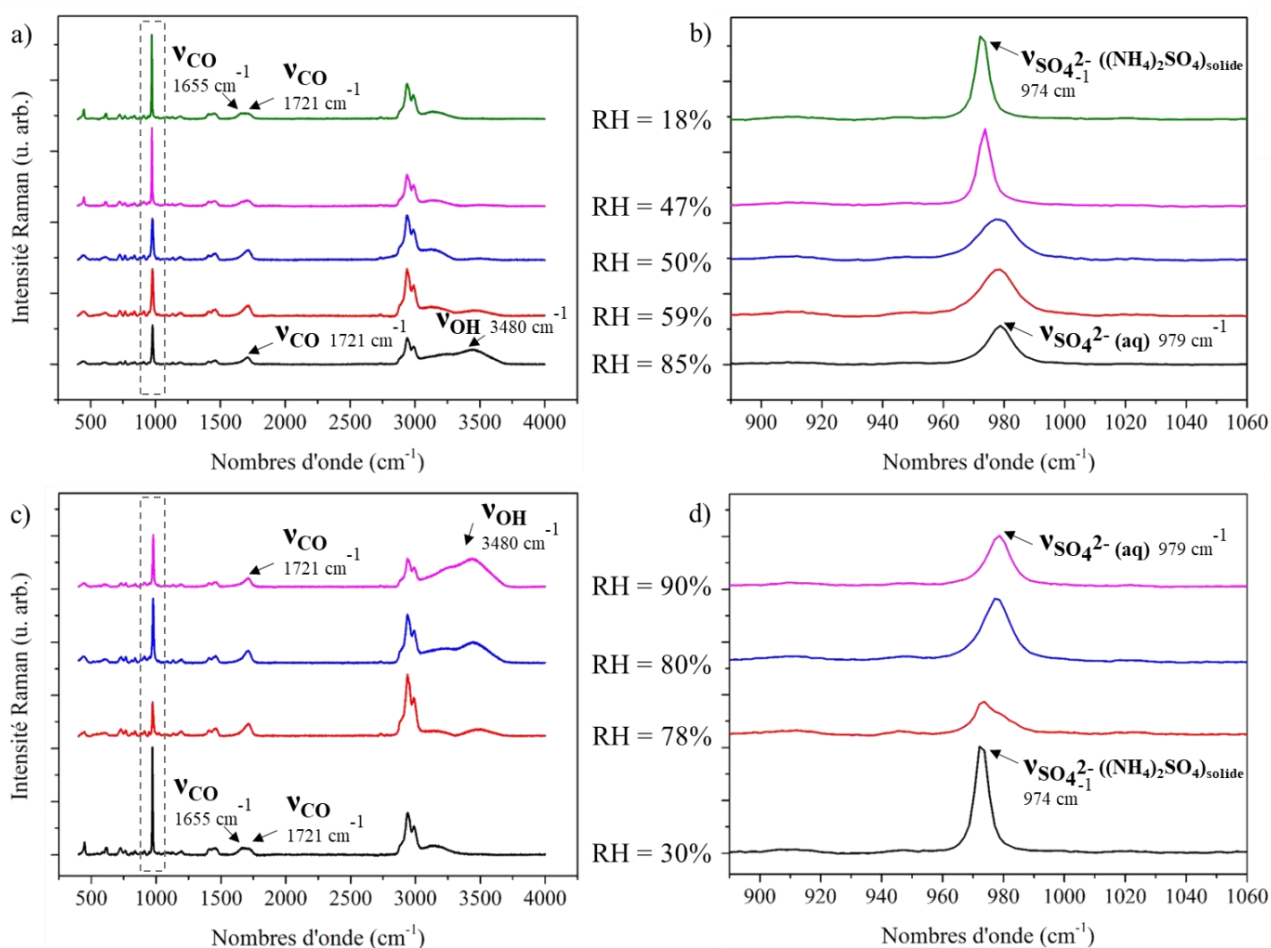


Figure 5-23: Evolution des spectres Raman d'une particule contenant un mélange en solution de MBTCA à $1,28 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 1 mol L^{-1} , enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (c) un processus d'hydratation. Les Figures (b) et (d) représentent l'évolution de la bande Raman associée au mode de vibration des ions SO_4^{2-} du sulfate d'ammonium, lors des cycles de déshydratation (b) et d'hydratation (d).

En résumé, les particules constituées de mélanges MBTCA / sulfate d'ammonium montrent des comportements similaires aux particules de mélanges MBTCA / NaCl, lorsqu'elles subissent des cycles d'hydratation et de déshydratation. Le **Tableau 5-3** récapitule les différentes transitions observées lors des différents cycles de déshydratation et d'hydratation, pour les particules de mélange MBTCA / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Comme précédemment, des calculs à partir du modèle thermodynamique E-AIM ont été effectués (**Tableau 5-4**) – en utilisant l'acide glutarique comme proxy du MBTCA – afin de modéliser les comportements hygroscopiques des mélanges étudiés. Les résultats obtenus ne permettent cependant pas de décrire totalement les différents comportements observés (valeurs de MDRH et DRH).

Tableau 5-3: Récapitulatif des transitions observées pour des mélanges MBTCA / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à différentes concentrations.

MBTCA : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Transitions lors de la déshydratation	Transitions lors de l'hydratation	MBTCA en fin de déshydratation	MBTCA en fin d'hydratation
12,8 :1 Type A	58 %	79 %	solide	solide
12,8 :1 Type B	48 %	52 % / 78 %	mélange solide - liquide	liquide
1,28 : 1 Type B	47 %	54 % / 78 %	mélange solide - liquide	liquide
MBTCA 1,28 M	53 %	63 % / 89 %	solide	mélange solide - liquide
MBTCA 0,3 M	-	50 %	sel d'acide	mélange solide - liquide
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	43,2 - 37,6 %	80,2 %	solide	liquide

Tableau 5-4: Modélisation des MDRH et DRH de particules de mélange en solution d'acide glutarique et de sel inorganique $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, obtenue en utilisant le modèle E-AIM (Clegg *et al.*, 1998).

Mélange composé organique – sel inorganique	MDRH	DRH
Acide glutarique (1,28 mol L ⁻¹) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,1 mol L ⁻¹)	61,3 %	70 %
Acide glutarique (1,28 mol L ⁻¹) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 mol L ⁻¹)	61,3 %	75,5 %

En conclusion, les propriétés d'hygroscopicité de particules en lévitation, composées de solutions de MBTCA en mélange avec un sel (NaCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) à différentes concentrations (0,1 mol L⁻¹ et 1 mol L⁻¹) ont été étudiées. La présence de MBTCA au sein de la particule modifie, dans certains cas (concentrations, RH), le comportement des particules de sel seul. Ces différents comportements peuvent être expliqués par l'état de mélange de la particule, c'est-à-dire par la façon dont les composés sont mélangés au sein de la particule lors de la première déshydratation. Il a déjà été montré que la séparation de phase lors de la déshydratation d'un mélange entre des composés organique et inorganique dépend de la taille de la particule, du rapport O :C du composé organique (traduisant son degré d'oxydation) et de la proportion de chacun des composés. (You *et al.*, 2014 ; Freedman *et al.*,

2017). Différents états de mélanges se succèdent donc lors de l'efflorescence de particules de mélange, d'autant plus que la concentration en MBTCA est proche de sa limite de solubilité.

L'état de mélange des particules joue donc un rôle important sur les propriétés d'hygroscopicité. Par exemple, un mélange de type cœur-coquille, avec le composé organique - plus hydrophobe - à la surface de la particule, peut considérablement modifier le comportement de déliquescence de la particule. D'autres études ont également observé différents comportements pour des particules de mélange organique / sels inorganiques. **Maskey et al. (2014)** ont par exemple comparé la déliquescence de particules de sulfate d'ammonium en mélange avec de l'acide succinique ou du levoglucosan en mélange homogène à l'état solide ou solidifiés sous la forme d'une structure cœur-coquille. Ils ont montré que les particules homogènes absorbaient plus l'eau que les particules à l'état cœur-coquille et ce pour les deux mélanges étudiés. Les points de déliquescence des particules homogènes d'acide succinique et de sulfate d'ammonium étaient précoces tandis que ceux des particules à l'état cœur-coquille étaient retardés. **Li et al. (2021)** ont effectué récemment des mesures d'hygroscopicité sur des particules de sulfate d'ammonium en présence de composés issus de l'oxydation de l' α -pinène. Ils ont démontré que les particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ avec une enveloppe de composés organiques secondaires plus épaisse, ont des facteurs de grossissement plus faibles, à une humidité relative inférieure à 94 %. Pour compléter ce travail, des expériences effectuées en spectrométrie Raman permettant d'analyser la surface et le cœur de la particule, pourraient permettre de confirmer cette théorie, en visualisant la microstructure des particules étudiées.

III. Hygroscopicité de particules constituées de mélanges acide pinonique / sels inorganiques

III.1. Mélange acide pinonique / chlorure de sodium (NaCl)

Les propriétés d'hygroscopicité de particules en lévitation, constituées de mélanges d'acide pinonique (acide 3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl-acétique, Sigma Aldrich – pureté 98%) et de chlorure de sodium en solution, à différents ratios (0,3 :1) et (0,03 :1)) ont été étudiées.

Une solution d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ en mélange avec NaCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a été préparée. Les gouttelettes ont été injectées en lévitation à l'aide d'une micro-seringue, à forte humidité relative. Le suivi du rapport d/d_0 , exprimant la variation de la taille de la gouttelette lors des cycles de déshydratation et d'hydratation est présenté sur la **Figure 5-24**. Les spectres Raman mesurés lors de ces cycles ne montrent pas de bandes caractéristiques de l'acide pinonique, en raison de sa trop faible concentration et ne sont donc pas présentés ici.

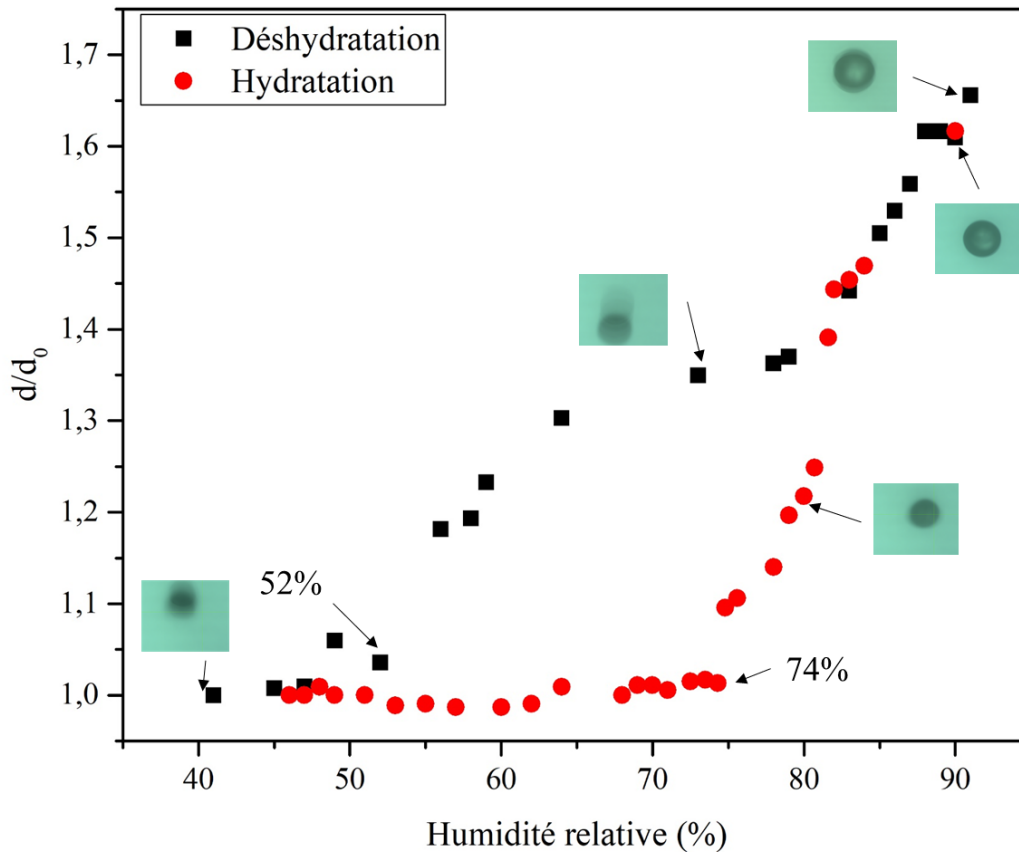


Figure 5-24: Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une particule ($d_0 = 90 \mu\text{m}$) contenant une solution mélange d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

L'étude du suivi de la taille de la gouttelette permet de mesurer les points d'efflorescence et de déliquescence de la particule qui sont, respectivement, de 52 % et 74 %, en très bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (Ahn et al., 2010; Hu et al., 2010 ; Pope et al., 2010 ; Gupta et al., 2015 ; Seng, 2017). Les propriétés d'hygroscopicité du chlorure de sodium à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ne sont donc pas modifiées par la présence d'acide pinonique, ici minoritaire dans le mélange.

Deux cycles successifs d'hydratation et de déshydratation ont également été effectués sur une particule de mélange d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} . La Figure 5-25 présente l'évolution du rapport d/d_0 de la particule en lévitation en fonction de l'humidité relative. Les points d'efflorescence de la particule obtenus lors des premier et second cycles sont respectivement de 52 % et 55 % ($\pm 1,5\%$). Les points de déliquescence mesurés respectivement à 74 % et 75 % correspondent à celui du chlorure de sodium seul (Ahn et al., 2010; Hu et al., 2010 ; Pope et al., 2010 ; Gupta et al., 2015).

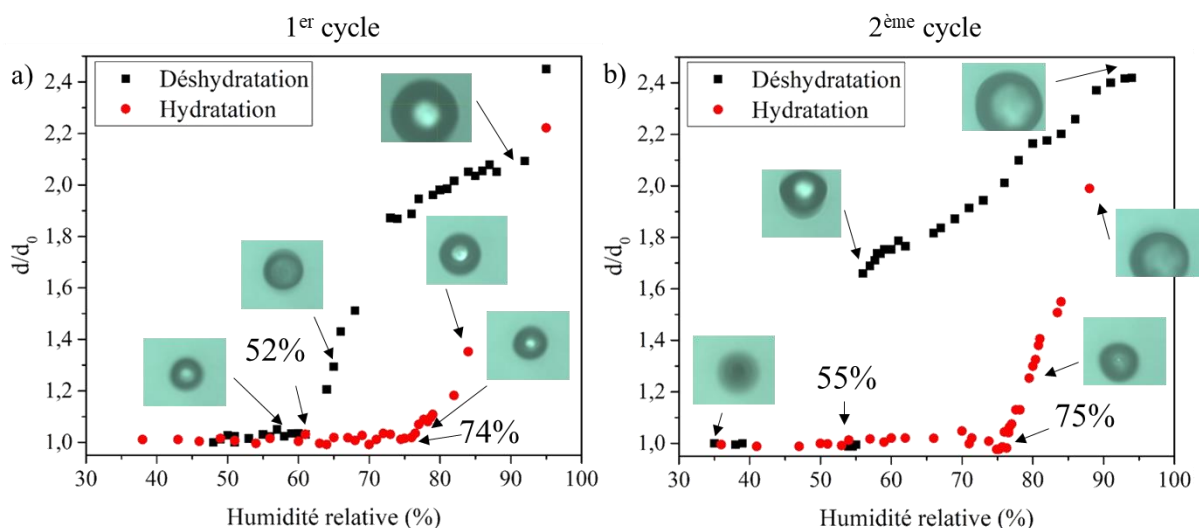


Figure 5-25 : Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une particule ($d_0 = 100 \mu\text{m}$) contenant un mélange en solution d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de NaCl à 1 mol L^{-1} . Les Figures (a) et (b) représentent respectivement les premier et second cycles de déshydratation (courbe noire) et d'hydratation (courbe rouge) de la particule.

En résumé, le comportement hygroscopique de particules de mélange de solutions de NaCl et d'acide pinonique n'est pas modifié et ce quelle que soit la proportion en sel au sein de la particule. Les facteurs de grossissement des mélanges acide pinonique / NaCl sont également beaucoup plus élevés que ceux observés pour les mélanges MBTCA / NaCl. Les différences de comportement observées dans cette étude avec celle sur le MBTCA peuvent s'expliquer par la faible proportion d'acide pinonique présent dans la particule.

III.2. Mélange acide pinonique / sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Les propriétés d'hygroscopicité de particules constituées de mélanges en solution aqueuse d'acide pinonique et de sulfate d'ammonium à différentes concentrations ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et 1 mol L^{-1}) ont été étudiées.

Une solution d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ en mélange avec $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a été préparée. Le suivi de la taille de la gouttelette - d'un diamètre initial d'environ $100 \mu\text{m}$ - déterminé au cours des cycles de déshydratation et d'hydratation, est présenté en **Figure 5-26**. Un seul comportement a été observé lors des différentes expériences. Les spectres Raman, enregistrés pendant les cycles d'hygroscopicité (non présentés ici) ne permettent pas de suivre les bandes caractéristiques de l'acide pinonique et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, du fait de leurs faibles concentrations, en deçà de la limite de détection de l'instrument.

La **Figure 5-26** met en évidence des points d'efflorescence et de déliquescence de la particule de respectivement 48 % et 79 %, correspondant aux ERH et DRH de particules de sulfate d'ammonium. La présence d'acide pinonique en trop faible concentration n'impacte donc pas les propriétés d'hygroscopicité de la particule régies par le seul sulfate d'ammonium.

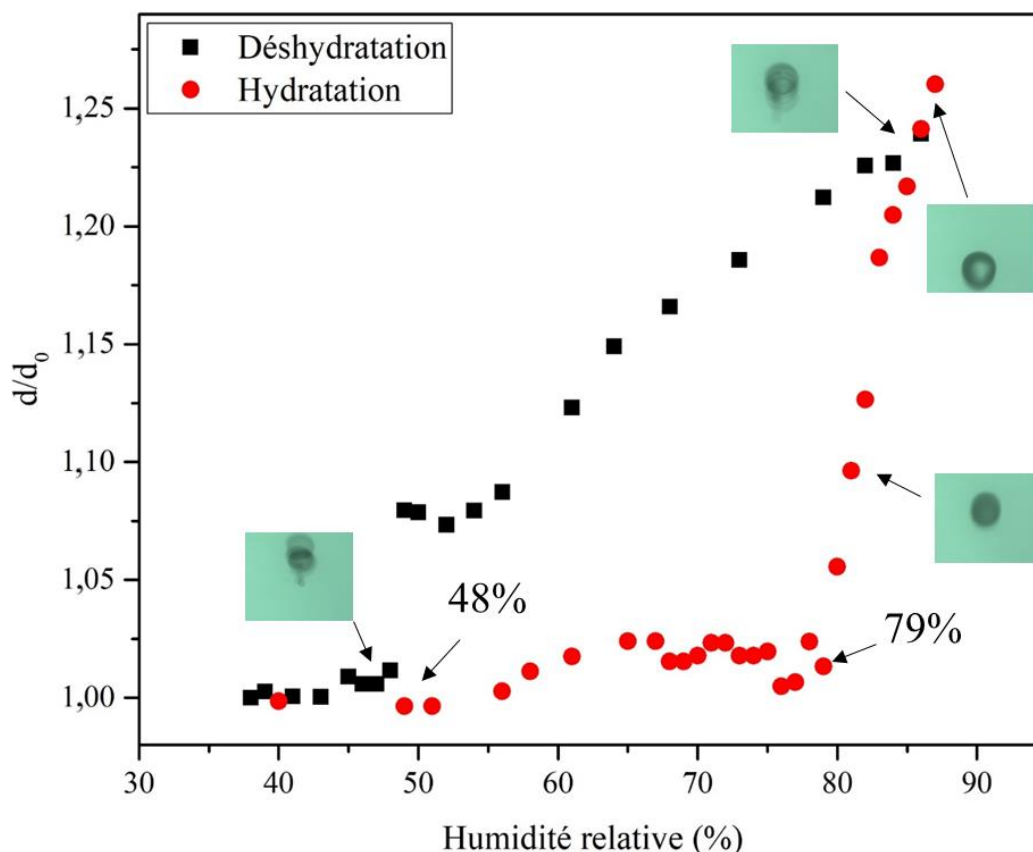


Figure 5-26: Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une particule contenant un mélange en solution d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe noire représente le cycle de déshydratation et la courbe rouge celui d'hydratation.

Les propriétés d'hygroscopicité de l'acide pinonique (toujours à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$) en présence de sulfate d'ammonium à 1 mol L^{-1} (soit 10 fois plus concentré que précédemment) ont également été étudiées. Plusieurs cycles de déshydratation et d'hydratation ont été effectués sur une même particule. Le suivi de la taille de la gouttelette lors des différents cycles est présenté sur la **Figure 5-27**. L'enchaînement successif de différents cycles conduit à la modification du point d'efflorescence de la particule, qui diminue de 77 % à 58 % d'humidité relative. En revanche, la transition observée lors de l'hydratation de la particule n'est pas affectée par les cycles successifs de déshydratation et d'hydratation, avec une valeur constante mesurée à 82 % RH.

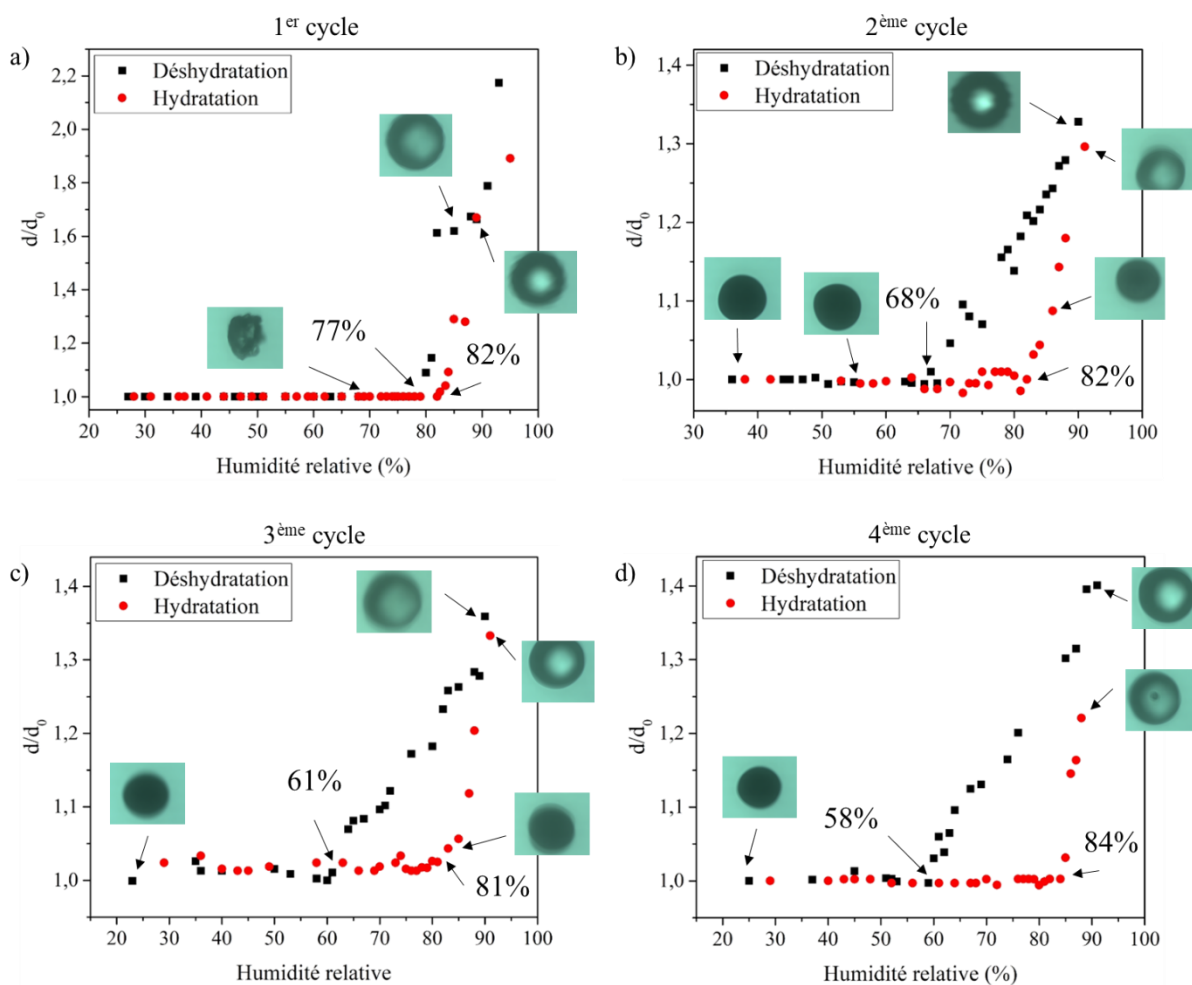


Figure 5-27: Courbes d'efflorescence et de déliquescence d'une particule contenant un mélange en solution d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 1 mol L^{-1} lors de 4 cycles d'hygroscopicité successifs. Les courbes noires représentent les cycles de déshydratation et les courbes rouges ceux d'hydratation.

Les spectres Raman enregistrés lors des premier et deuxième cycles sont présentés sur les **Figure 5-28** et **Figure 5-29**. Ces spectres mettent en évidence un déplacement de la bande de vibration des sulfates de 979 cm^{-1} à 975 cm^{-1} à 81% pour le premier cycle et 67% lors du deuxième, caractérisant la transition liquide-solide du sulfate d'ammonium, en accord avec le suivi du rapport d/d_0 . Ceci peut être expliqué par une diminution de la taille des particules au cours des cycles de déshydratation et donc à une diminution de la formation de germe de nucléation.

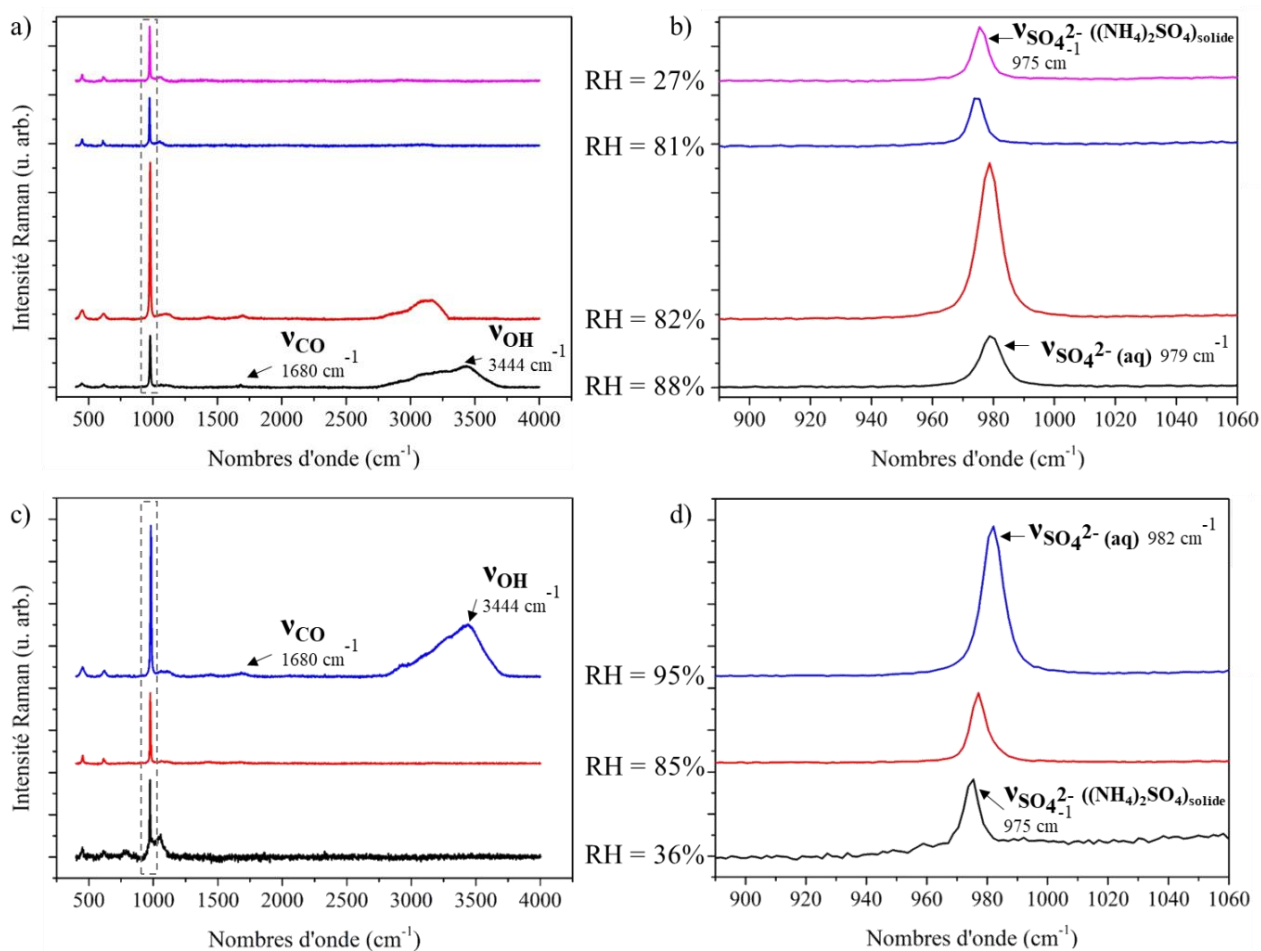


Figure 5-28: Evolution des spectres Raman obtenus lors d'un premier cycle d'hygroscopicité d'une particule contenant un mélange en solution d'acide pinique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 1 mol L^{-1} , durant (a) un processus de déshydratation et (c) un processus d'hydratation. Les spectres (b) et (d) représentent les spectres Raman entre 890 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} , lors des cycles de déshydratation (b) et d'hydratation (d).

Lors des trois premiers cycles d'hydratation, le suivi du rapport d/d_0 met en évidence des propriétés de déliquescence de particules, identiques à celles du sulfate d'ammonium seul (i.e. $\approx 80 \%$ (Wu et al., 2019)). Les spectres Raman confirment la déliquescence de la particule à environ 81% d'humidité relative, avec le déplacement de la bande des sulfates de 975 cm^{-1} à 980 cm^{-1} et l'apparition de la bande de l'eau à 3444 cm^{-1} (Figure 5-28 et Figure 5-29).

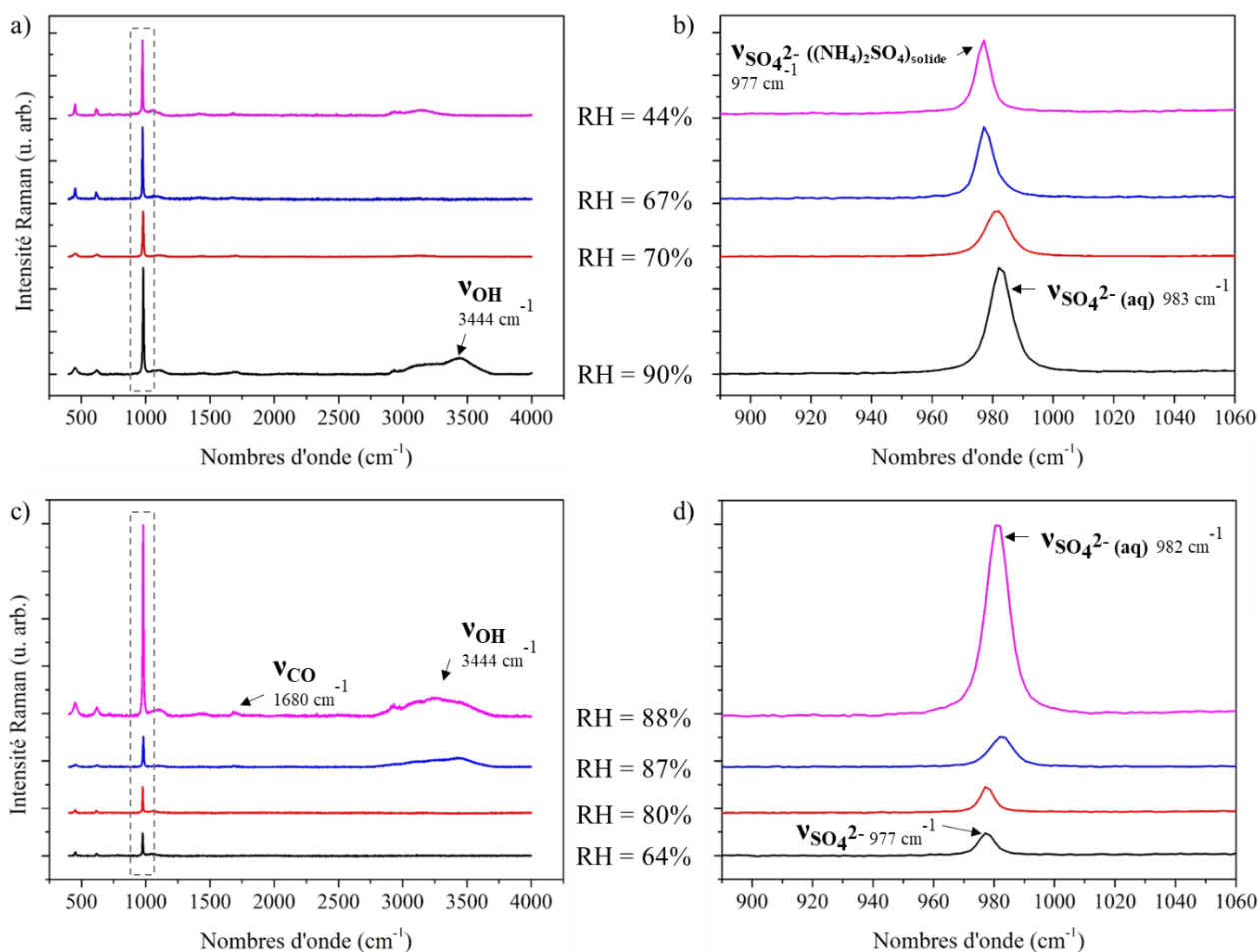


Figure 5-29 : Evolution des spectres Raman obtenus lors d'un deuxième cycle d'hygroscopicité d'une particule contenant un mélange en solution d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 1 mol L^{-1} , enregistrés durant (a) un processus de déshydratation et (c) un processus d'hydratation. Les spectres (b) et (d) représentent les spectres Raman entre 890 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} lors des cycles de déshydratation (b) et d'hydratation (d).

La **Figure 5-27** montre un retard de la déliquescence de la particule de 81 % à 84 % RH, lors du quatrième cycle d'hydratation, confirmé par les spectres Raman présentés en **Figure 5-30**. Ce changement de comportement peut être expliqué par une modification de l'état de mélange de la particule, lors de la déshydratation. La plus faible taille de la particule (de diamètre $156 \mu\text{m}$ contre $188 \mu\text{m}$ lors du premier cycle) lors du dernier cycle a probablement conduit à la formation d'un état de mélange hétérogène, d'autant plus que le facteur de grossissement est lui aussi diminué de 25 % par rapport au premier cycle.

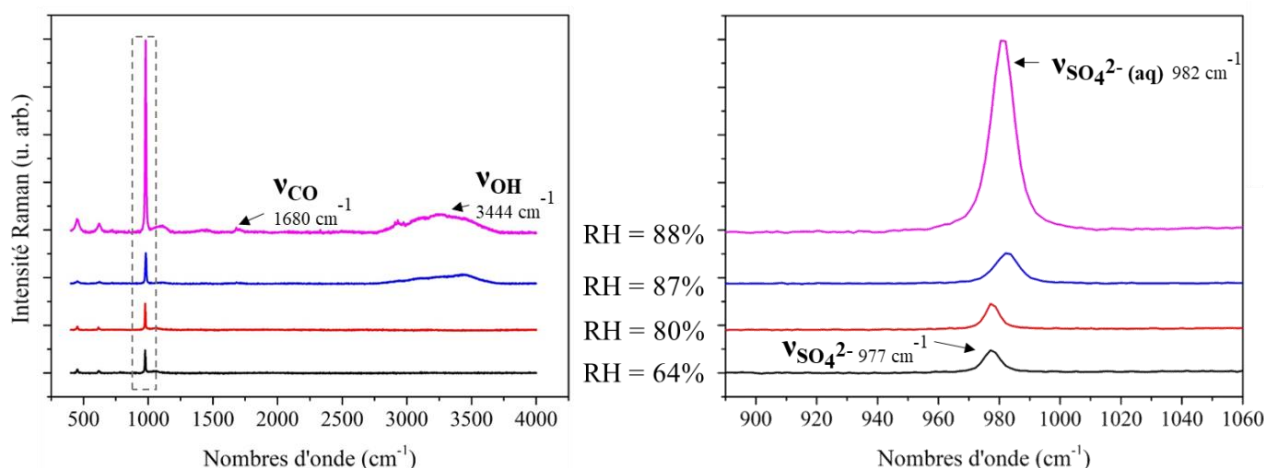


Figure 5-30: Evolution des spectres Raman obtenus lors d'un quatrième cycle d'hygroscopicité d'une particule contenant un mélange en solution d'acide pinonique à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 1 mol L^{-1} , durant un processus d'hydratation.

Les spectres Raman enregistrés lors des différents cycles d'hydratation et de déshydratation exhibent une bande de faible intensité à 1680 cm^{-1} , correspondant à la vibration des CO de la fonction acide de l'acide pinonique (**Chapitre 3 - Section II**). Cette dernière est constamment centrée sur 1680 cm^{-1} , caractérisant l'état solide de l'acide pinonique, même à très forte humidité relative. Ce résultat est en accord avec les propriétés physico-chimiques de cet acide qui est très peu soluble dans l'eau, comparé au MBTCA.

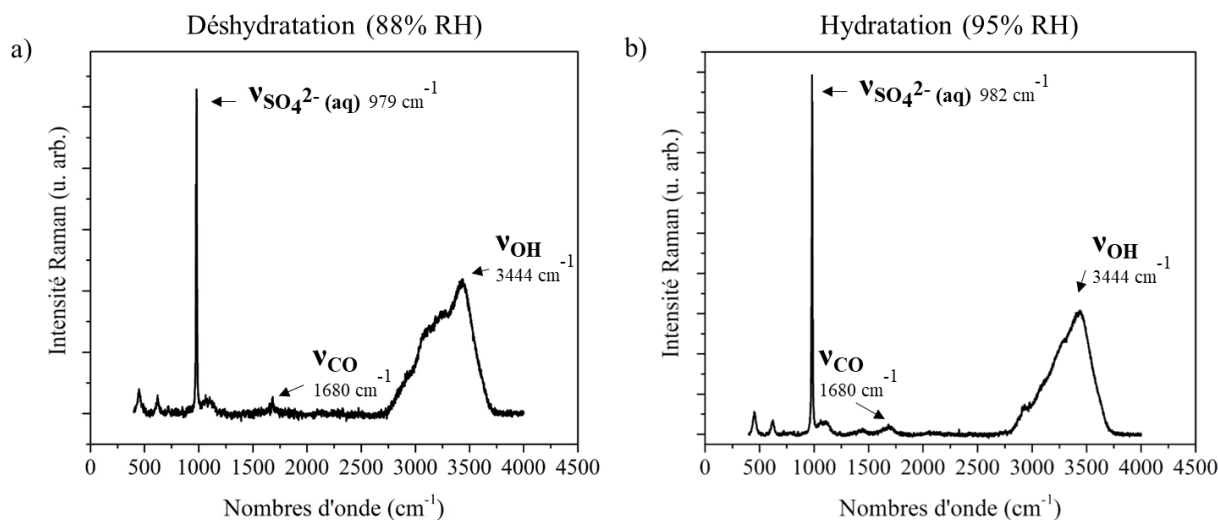


Figure 5-31: Spectres Raman enregistrés après l'injection (a) et à la fin du premier cycle de déshydratation et d'hydratation (b) d'une particule de mélange acide pinonique / sulfate d'ammonium en solution.

Pour résumer, contrairement au mélange avec le MBTCA, le comportement de la particule de mélange acide pinonique / sel inorganique en solution lors de changements d'humidité relative reste inchangé par rapport à celui du sel pur. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux observés par TDMA par **Cruz et Pandis (2000)**, qui ont étudié la déliquescence et le facteur de grossissement de particules de mélanges similaires, à différents ratios. Dans leur étude, ils ont montré (1) que même pour de fortes concentrations en acide pinonique, les points de déliquescence des sels n'étaient pas modifiés et (2) une diminution du facteur de grossissement de la particule d'environ 21,5 % pour un ratio acide pinonique : NaCl de 0,03 : 1 et de 6 % pour un même ratio acide pinonique : (NH₄)₂SO₄.

IV. Conclusion

Une étude des propriétés d'hygroscopicité de particules en lévitation a dans un premier temps été réalisée pour des solutions de traceurs organiques de source ou de processus de formation d'AOS (MBTCA et acide pinonique). Les résultats obtenus lors de ce travail ne mettent pas en évidence d'efflorescence et de déliquescence des composés seuls, à faible concentration. Pour de plus fortes quantités en solution, l'efflorescence de la particule est observée à 55 % RH et attribuée à un mécanisme hétérogène de nucléation.

Les processus d'hygroscopicité ont ensuite été effectués sur des particules de mélanges de traceur d'AOS (les deux précédents) et de sel inorganique (NaCl et (NH₄)₂SO₄). Les résultats obtenus pour les particules de mélanges organiques / sels inorganiques montrent essentiellement une influence de la présence du MBTCA sur le comportement hygroscopique des particules (facteur de grossissement et point de déliquescence). Ces modifications des propriétés d'hygroscopicité peuvent être expliquées par des états de mélanges complexes de type cœur-coquille. Afin de valider cette hypothèse, des mesures par microscopie électronique devront être effectuées. Plusieurs études ont précédemment montré l'influence des séparations de phase (organique-inorganique) sur l'adsorption de l'eau atmosphérique (**Maskey et al., 2014 ; Li et al., 2021 ; Wang et al., 2021**). Ces modifications des propriétés d'hygroscopicité des particules de mélange peuvent avoir des implications sur les processus atmosphériques et notamment l'activation des particules en noyau de condensation, en modifiant la tension superficielle à la surface de la particule et l'activité de l'eau (**Farmer et al., 2015 ; Vaisanien et al., 2016**). Pour les mêmes raisons, les propriétés optiques des aérosols peuvent également être influencées par leur état de mélange (**Yao et al., 2022**).

Les informations concernant les particules de mélanges et leur possible séparation de phase lors des variations d'humidité relative devraient être incorporées dans les modèles atmosphériques afin d'améliorer les projections de la qualité de l'air et des effets directs et indirects dans les interactions aérosol-climat.

Conclusions et perspectives

Le contexte de ces travaux de thèse était d'améliorer nos connaissances des processus de vieillissement de particules d'intérêt atmosphérique à l'échelle individuelle et plus particulièrement des aérosols organiques secondaires. Pour cela, la première partie de ce travail a été consacrée au développement d'un couplage inédit entre un lévitateur acoustique et un spectromètre de masse à temps de vol par transfert protonique (PTR-TOF-MS). Le principe de ce nouveau dispositif expérimental est de permettre l'étude de l'évolution de la composition chimique de la phase gazeuse de l'aérosol lors des processus de vieillissement de particules en lévitation. La méthodologie de caractérisation chimique de la phase gazeuse au sein de la cellule environnementale a d'abord été effectuée puis validée au cours de ce travail de thèse sans particule en lévitation. Ainsi, l'évolution des concentrations de différents composés organiques (éthanol, linalool, isopinocampéol et pinanediol) en phase gazeuse a été analysée en fonction de plusieurs paramètres environnementaux, comme l'humidité relative. Les résultats obtenus ont mis en évidence des fuites au niveau du couplage qui ont pu être minimisées en optimisant chaque composante du dispositif instrumental. Les expériences effectuées en présence d'isopinocampéol et de pinanediol ont mis en évidence une forte adsorption de ces composés sur les surfaces internes du couplage, ce qui nous a conduit à ne retenir que l'éthanol et le linalool pour la suite de l'étude.

Suite à ces étapes de développement et de validation, une étude des processus d'évaporation de gouttelettes de solutions de composés organiques d'intérêt atmosphérique et de sels inorganiques seuls ou en mélange a été menée. Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés aux lois théoriques thermodynamiques s'appuyant sur la théorie de la loi en d^2 , d exprimant le diamètre de la gouttelette en lévitation.

Dans l'étude des processus d'évaporation de gouttelettes de sels (NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) à différentes concentrations, on a pu mettre en évidence une forte influence de la concentration en sel sur la vitesse et les taux d'évaporation, en accord avec la loi en d^2 et les valeurs des tensions de surface des solutions. Cette étude a également confirmé l'influence de l'humidité relative sur ces processus. Ainsi, pour des humidités relatives inférieures à 50%, l'efflorescence de particules de NaCl en lévitation a été observée, en accord avec ses propriétés d'hygroscopicité.

Les expériences menées sur quatre composés organiques ont concerné plus spécifiquement deux COV - l'éthanol et le linalool – et deux composés traceurs d'AOS – l'acide pinonique, dit de première génération – et le MBTCA, dit de 2nd génération. Le suivi de l'évolution de la taille des particules de solutions organiques en lévitation a montré que :

- (1) les vitesses d'évaporation ne sont pas modifiées en présence d'un composé organique à faible concentration ($< 2 \text{ mol L}^{-1}$), par rapport à celles de gouttelettes d'eau pure, et ce quelle que soit la nature du composé étudié ici.
- (2) les taux d'évaporation sont dépendants de la concentration en composé organique au sein de la particule. Une meilleure rétention de l'eau par la particule est observée dans le cas des gouttelettes de solutions de MBTCA et d'acide pinonique. Ces observations démontrent le rôle important de la tension de surface et de la viscosité des particules, propriétés qui vont évoluer en fonction de la concentration en composé organique de la gouttelette. A l'inverse, les gouttelettes d'eau et d'alcools dilués dans de l'eau ne se stabilisent jamais, probablement dû à la faible tension de surface de ces solutions.

En parallèle, le suivi des concentrations en éthanol et en linalool en phase gazeuse a été effectué par PTR-TOF-MS. Le couplage dans sa configuration actuelle ne permet pas encore d'obtenir de données réellement quantitatives sur les quantités d'éthanol ou de linalool évaporées de la gouttelette ni sur les valeurs des cinétiques d'évaporation, de par un rapport signal/bruit trop faible du processus isolé. Les expériences effectuées ont montré que la part de composé volatil détecté provient pour l'instant en majorité des microgouttes (lors de l'étape d'injection) et non de la gouttelette formée in fine en lévitation. Des améliorations devront être apportées au couplage pour suivre en temps réel les transferts des composés de la particule en lévitation vers la phase gazeuse. Notamment, des expériences spécifiques seront prochainement effectuées en injectant une goutte d'éthanol – en solution aqueuse - de plus grande taille (quelques mm), à l'aide d'une microsiringue. Cette goutte injectée sera certes de grande taille par rapport à celles des particules atmosphériques, notamment secondaires, mais cela nous permettra de l'injecter directement au niveau d'un nœud de vibration et donc de s'affranchir de la perte de composé vers la phase gazeuse lors de l'injection dans le lévitateur.

En prolongement des travaux précédents, une étude des processus d'évaporation de gouttelettes de mélanges de solutions organiques/sels a été menée. Les résultats obtenus ont mis en évidence :

- (1) Une forte influence du sel sur le comportement de l'acide pinonique et du linalool, du fait de leur faible concentration en phase particulaire, dans nos conditions expérimentales.
- (2) L'impact du MBTCA dans les processus d'évaporation des particules de mélanges MBTCA – sels inorganiques en solution. Il a été notamment observé que la forte concentration en MBTCA entraîne une modification du comportement de la particule, confirmant que l'augmentation de sa tension de surface et de sa viscosité sont des facteurs limitant le processus d'évaporation.

La dernière partie de ce travail de thèse s'est attachée à décrire les processus d'hygroscopicité de particules de mélanges traceurs organiques/sels en solution. Les expériences ont été effectuées à l'aide du couplage associant le lévitateur acoustique, un spectromètre raman et une caméra optique, permettant de suivre en temps réel, l'évolution de la taille de la particule et de sa composition chimique en phase condensée.

Les expériences conduites sur des particules de MBTCA et d'acide pinonique en solution à faible concentration ne montrent pas d'efflorescence ou de déliquescence des particules. Cependant, une différence de comportement dépendant de la concentration en MBTCA a été observée, avec notamment l'efflorescence de la particule à 55 % RH attribuée à un mécanisme hétérogène de nucléation.

Les résultats obtenus ont également mis en évidence la modification de l'état physique des particules de MBTCA, à l'état liquide et solide ou totalement solide selon nos conditions expérimentales.

Les propriétés d'hygroscopicité de particules de solutions de MBTCA en présence de sel ont également été étudiées. Les résultats obtenus ont permis d'isoler deux comportements : dans un premier cas, les processus d'hygroscopicité des sels ne sont pas influencés par la présence de MBTCA. Tandis que dans un second cas, la particule absorbe progressivement l'eau en plusieurs étapes.

En ce qui concerne l'étude des propriétés d'hygroscopicité de particules de mélange acide pinonique / sel inorganique en solution, il n'a été montré qu'un seul comportement de particules, semblable à celui des particules de sel pur.

Les résultats obtenus lors de ce travail montrent tout l'intérêt de l'étude des particules de mélange. Néanmoins, ces données devront être complétées par des mesures de la viscosité et de l'état de mélange des particules, afin de mieux appréhender les propriétés physico-chimiques qui modifient le comportement des aérosols pendant les cycles d'hydratation et de déshydratation. Ceci est d'autant plus important que les calculs réalisés sur E-AIM ne permettent pas de modéliser le comportement des particules de mélanges MBTCA / sels inorganiques.

Ce travail de thèse nous a permis de mieux comprendre l'influence des différents paramètres environnementaux (humidité relative, température, concentrations en phases gazeuse et particulaire, taille, etc.) sur les processus d'évaporation de gouttelettes en lévitation et leurs propriétés d'hygroscopicité. Cette étude est utile pour mieux comprendre, in fine, les processus de vieillissement de l'aérosol atmosphérique, qui ont un impact sur (1) le changement climatique, directement en modifiant leurs propriétés optiques ou indirectement en agissant comme noyaux de condensation de

nuages (impactant leurs temps de vie, leur transport dans les masses d'air et la force des précipitations résultantes), (2) la santé, en modifiant la composition chimique et les transferts entre les différentes phases de l'aérosol respiré et (3) la qualité de l'air en modifiant la composition particulaire et la capacité oxydante de la troposphère en lien avec les priorités de l'ADEME.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses, tant techniques que méthodologiques ou prospectives. Aujourd'hui, les influences de la composition chimique et de l'état microphysique des aérosols sur leurs processus de vieillissement restent encore mal documentées, aussi il est indispensable de mieux caractériser les aérosols et leurs propriétés physico-chimiques, au cours de leur transport dans l'atmosphère.

En lien avec la suite de ce travail de thèse, de nouvelles expériences conduites pour déterminer l'état de mélange des particules devraient permettre de mieux comprendre les modifications de leurs comportements pendant les cycles de déshydratation et d'hydratation, ainsi que pendant leurs processus d'évaporation. En parallèle, il serait intéressant d'analyser la viscosité de ces mélanges, afin d'en déduire les coefficients de diffusion des molécules au sein de la particule et notamment ceux des molécules d'eau. Des expériences spécifiques permettant de déterminer les tensions de surface des particules modèles sont également envisagées, validant et complétant les conclusions issues de ces travaux de thèse.

Dans un second temps, il sera intéressant d'utiliser ces nouveaux couplages optimisés pour suivre en temps réel, l'évolution de la composition chimique de l'aérosol à l'échelle unique en lévitation, dans les phases particulaire et gazeuse lors d'études portant sur sa réactivité en phase hétérogène, à l'interface gaz / surface puis en milieu multiphasique. Il serait par exemple pertinent d'étudier la photooxydation d'une particule en lévitation, sous irradiation UV-Visible, ou sa réaction avec l'ozone, en suivant notamment les produits de (photo)-oxydation en phases condensées ou transférés vers la phase gazeuse, en temps réel par PTR-TOF-MS. Ces expériences devraient permettre de mieux appréhender la réactivité des aérosols à l'échelle moléculaire, en lévitation dans des conditions contrôlées.

Références bibliographiques

- Ahn, K.-H., Kim, S.-M., Jung, H.-J., Lee, M.-J., Eom, H.-J., Maskey, S., Ro, C.-U., 2010. Combined use of the optical and electron microscopic techniques for the measurement of hygroscopic property, chemical composition, and morphology of individual aerosol particles. *Anal. Chem.* **82**, 7999-8009. <https://doi.org/10.1021/ac101432y>
- Akherati, A., Cappa, C.D., Kleeman, M.J., Docherty, K.S., Jimenez, J.L., Griffith, S.M., Dusanter, S., Stevens, P.S., Jathar, S.H., 2019. Simulating secondary organic aerosol in a regional air quality model using the statistical oxidation model – Part 3: Assessing the influence of semi-volatile and intermediate-volatility organic compounds and NO_x. *Atmos. Chem. Phys.* **19**, 4561–4594. <https://doi.org/10.5194/acp-19-4561-2019>
- Akimoto, H., Hirokawa, J. 2020. Atmospheric Multiphase Chemistry: Fundamentals of Secondary Aerosol Formation. *Wiley Library*. <https://doi.org/10.1002/9781119422419>
- Andreae, M.O., Rosenfeld D., 2008. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Science Reviews.* **89**, 13-41. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>
- Arangio, A.M., Slade, J.H., Berkemeier, T., Poschl, U., Knopf, D.A., Shiraiwa, M., 2015. Multiphase chemical kinetics of OH radical uptake by molecular organic markers of biomass burning aerosol: humidity and temperature dependence, surface reaction, and bulk diffusion. *J. phys. Chem. A.*, **119**, 4533-4544. <https://doi.org/10.1021/jp510489z>
- Arenas, K.J.,L., Schill, S.R., Malla, A., Hudson, P.K., 2012. Deliquescence Phase Transition Measurements by Quartz Crystal Microbalance Frequency Shifts. *J. Phys. Chem. A.*, **116**, 7658–7667. <https://doi.org/10.1021/jp3016722>
- Aroulmoji, V., Aguié-Béghin ,V., Mathlouthi, M., Douillard, R., 2004. Effect of sucrose on the properties of caffeine adsorption layers at the air/solution interface. *Colloid and Interface Science*, **276**, 269-276. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.060>
- Asadzadeh, B., Bouzidi, H., Bisson, R., Ondráček, J., Schwarz, J., Lahib, A., Ždímal, V., 2021. Hygroscopicity of secondary marine organic aerosol: Mixtures of alkylammonium salts and inorganic components. *Science of the Total Environment.* **790**, 148131-148144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148131>
- Ashkin, A., Dziedzic, J. M., 1975. Optical Levitation of Liquid Drops by Radiation Pressure. *Nature.* **187**, 1073-1075. <https://doi.org/10.1126/science.187.4181.1073>

- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.*, **103**, 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Ault, A.P., Axson, J.L., 2017. Atmospheric Aerosol Chemistry: Spectroscopic and Microscopic Advances. *Anal. Chem.*, **89**, 430–452. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04670>
- Ault, A.P., 2020. Aerosol Acidity: Novel Measurements and Implications for Atmospheric Chemistry. *Acc. Chem. Res.*, **53**, 1703–1714. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00303>
- Aumann, E., Hildemann, L.M., Tabazadeh, A., 2010. Measuring and modeling the composition and temperature-dependence of surface tension for organic solutions. *Atmospheric Environment*, **44**, 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.033>
- Bastelberger, S., Krieger, U.K., Luo, B., Peter, T., 2017. Diffusivity measurements of volatile organics in levitated viscous aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.* **17**, 8453–8471. <https://doi.org/10.5194/acp-17-8453-2017>
- Bastelberger, S., Krieger, U.K., Luo, B., Peter, T., 2018. Time evolution of steep diffusion fronts in highly viscous aerosol particles measured with Mie resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **149**, 244506-01 – 244506-11. <https://doi.org/10.1063/1.5052216>
- Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O., Schnaiter, M., 2008. Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany. *Atmos. Environ.* **42**, 989–998. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.017>
- Bellouin, N., Quaas, J., Gryspeerdt, E., Kinne, S., Stier, P., Watson-Parris, D., Boucher, O., Carslaw, K. S., Christensen, M., Daniau, A. –L., Dufresne, J. –L., Feingold, G., Fiedler S., Forster, P., Gettelman, A., Haywood, J. M., Lohmann, U., Malavelle, F., Mauritsen, T., McCoy, D. T., Myhre, G., Mülmenstädt, J., Neubauer, D., Possner, A., Rugenstein, M., Sato, Y., Schulz, M., Schwartz, S.E., Sourdeval, O., Storelvmo, T., Toll, V., Winker, D., Stevens, B., 2019. Bounding Global Aerosol Radiative Forcing of Climate Change. *Review of Geophysics*. **58**. <https://doi.org/10.1029/2019RG000660>
- Benabid, F., Knight, J. C., Russell, P. St. J. 2002. Particle levitation and guidance in hollow-core photonic crystal fiber. *Optics Express*. **10**, 1195–1203. <https://doi.org/10.1364/OE.10.001195>
- Berg, O. H., Swietlicki, E., Krejci, R. 1998. Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the First Aerosol

- Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **103**, 16535–16545, <https://doi.org/10.1029/97JD02851>
- Berndt, T., Mentler, B., Scholz, W., Fischer, L., Herrmann, H., Kulmala, M., Hansel, A., 2018. Accretion Product Formation from Ozonolysis and OH Radical Reaction of α -Pinene: Mechanistic Insight and the Influence of Isoprene and Ethylene. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 11069–11077. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02210>
- Bevington P. R., 1969. Data reduction and error analysis for the physical sciences. (Eds McGraw-Hill Education). ISBN: 0071199268, 9780071199261
- Bianchi, F., Kurtén, T., Riva, M., Mohr, C., Rissanen, M.P., Roldin, P., Berndt, T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Mentel, T.F., Wildt, J., Junninen, H., Jokinen, T., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Thornton, J.A., Donahue, N., Kjaergaard, H.G., Ehn, M., 2019. Highly Oxygenated Organic Molecules (HOM) from Gas-Phase Autoxidation Involving Peroxy Radicals: A Key Contributor to Atmospheric Aerosol. *Chem. Rev.* **119**, 3472–3509. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00395>
- Birdsall, A.W., Hensley, J.C., Kotowitz, P.S., Huisman, A.J., Keutsch, F.N., 2019. Single-particle experiments measuring humidity and inorganic salt effects on gas-particle partitioning of butenedial. *Atmos. Chem. Phys.*, **19**, 14195–14209. <https://doi.org/10.5194/acp-19-14195-2019>
- Bloss, C., Wagner, V., Jenkin, M.E., Volkamer, R., Bloss, W.J., Lee, J.D., Heard, D.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Rea, G., Wenger, J.C., Pilling, M.J., 2005. Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 641-664. <https://doi.org/10.5194/acp-5-641-2005>
- Boers, R., Weele, M. van, Meijgaard, E. van, Savenije, M., Siebesma, A.P., Bosveld, F., Stammes, P., 2015. Observations and projections of visibility and aerosol optical thickness (1956–2100) in the Netherlands: impacts of time-varying aerosol composition and hygroscopicity. *Environ. Res. Lett.* **10**, 15003-15012. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/1/015003>
- Borduas, N., Donahue, N.M., 2018. Chapter 3.1: The Natural Atmosphere. In 'Green Chemistry' (Eds. Török, B., Dransfield, T.). Elsevier, pp. 131–150. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00006-6>
- Boyer, H. C., Dutcher, C. S., 2017. Atmospheric aqueous aerosol surface tensions: Isotherm-based modeling and biphasic microfluidic measurements. *J. Phys. Chem. A.*, **121**, 4733-4742. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b03189>

- Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J.B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., Theodosi, C., 2014. Sources and Geographical Origins of Fine Aerosols in Paris (France). *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 8813–8839. <https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014>
- Bretchel, F.J., Kreidenweis, S.M., 2000. Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurement in the humidified TDMA. Part II: Laboratory and ambient studies. *J. Atmos. Sci.*, **57**, 1872-1887. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(2000\)057<1854:PPCSFH>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(2000)057<1854:PPCSFH>2.0.CO;2)
- Brooks, S.D., Thornton, D.C.O., 2018. Marine Aerosols and Clouds. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **10**, 289–313. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121916-063148>
- Brostrøm, A., Mølhave, K., 2020. Improving the foundation for assessing the health impact of particles and aerosols. *Open Access Gov*
- Butler, J.R., Mitchem, L., Hanford, K.L., Treuel, L., Reid, J.P., 2008. In situ comparative measurements of the properties of aerosol droplets of different chemical composition. *Faraday Discuss.*, **137**, 351-366
- Bzdek, B.R., Power, R.M., Simpson, S.H., Reid, J.P., Royall, C.P. 2016. Precise, contactless measurements of the surface tension of picolitre aerosol droplets, *Chem. Sci.*, **7**, 274-285. <https://doi.org/10.1039/C5SC03184B>.
- Bzdek, B.R., Reid, J.P., Malila, J., Prisle, N.L., 2020. The surface tension of surfactant-containing, finite volume droplets. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **117**, 8335-8343. <https://doi.org/10.1073/pnas.1915660117>.
- Calas, A., Uzu, G., Besombes, J.-L., Martins, J.M.F., Redaelli, M., Weber, S., Charron, A., Albinet, A., Chevrier, F., Brulfert, G., Mesbah, B., Favez, O., Jaffrezo, J.-L., 2019. Seasonal Variations and Chemical Predictors of Oxidative Potential (OP) of Particulate Matter (PM), for Seven Urban French Sites. *Atmosphere*. **10**, 698. <https://doi.org/10.3390/atmos10110698>
- Cappa, C.D., Zhang, X., Russell, L.M., Collier, S., Lee, A.K.Y., Chen, C.-L., Betha, R., Chen, S., Liu, J., Price, D.J., Sanchez, K.J., McMeeking, G.R., Williams, L.R., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Abbatt, J., Zhang, Q., 2019. Light Absorption by Ambient Black and Brown Carbon and its Dependence on Black Carbon Coating State for Two California, USA, Cities in Winter and Summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. **124**, 1550–1577. <https://doi.org/10.1029/2018JD029501>

- Chan, M.N., Chan, C.K., 2005. Mass transfer effects in hygroscopic measurements of aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2703-2712. www.atmos-chem-phys.org/acp/5/2703/
- Chan, M.N., Kreidenweis, S.M., and Chan, C.K., 2008. Measurements of the hygroscopic and deliquescence properties of organic compounds of different solubilities in water and their relationship with cloud condensation nuclei activities, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3602–3608, <https://doi.org/10.1021/es7023252>
- Chen, H., Li, A., Zhang, Y., Zhang, X., Zang, D., 2022. Evaporation and liquid-phase separation of ethanol–cyclohexane binary drops under acoustic levitation. *Physics of Fluids*, **34**, 092108. <https://doi.org/10.1063/5.0109520>
- Chen, P., Kang, S., Gul, C., Tripathy, L., Wang, X., Hu, Z., Li, C., Pu, T., 2020. Seasonality of carbonaceous aerosol composition and light absorption properties in Karachi, Pakistan. *Journal of Environmental Sciences*. **90**, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.12.006>
- Chen, Q., Li, Y. L., McKinney, K. A., Kuwata, M., and Martin, S. T., 2012. Particle mass yield from β -caryophyllene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 3165–3179. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3165-2012>
- Chen, X., Hopke, P.K., 2009. A chamber study of secondary organic aerosol formation by linalool ozonolysis. *Atmospheric Environment*, **43**, 3935-3940. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.033>
- Chen, Y., Zhang, Y., Lambe, A. T., Xu, R., Lei, Z., Olson, N. E., Zhang, Z., Szalkowski, T., Cui, T., Vizuete, W., Gold, A., Turpin, B. J., Ault, A. P., Chan, M. N., Surratt, J. D., 2020. Heterogeneous Hydroxyl Radical Oxidation of Isoprene-Epoxydiol-Derived Methyltetrol Sulfates: Plausible Formation Mechanisms of Previously Unexplained Organosulfates in Ambient Fine Aerosols. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **7**, 460–468. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00276>
- Chingin, K., Yan, R., Zhong, D., Chen, H., 2018. Enrichment of Surface-Active Compounds in Bursting Bubble Aerosols. *ACS Omega*. **3**, 8709–8717. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01157>
- Chowdhury, S., Pozzer, A., Haines, A., Klingmüller, K., Münzel, T., Paasonen, P., Sharma, A., Venkataraman, C., Lelieveld, J., 2022. Global health burden of ambient PM_{2.5} and the contribution of anthropogenic black carbon and organic aerosols. *Environment International*, **159**, 107020- 107033. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.107020>

- Christiansen, S., Salter, M.E., Gorokhova, E., Nguyen, Q.T., Bilde, M., 2019. Sea Spray Aerosol Formation: Laboratory Results on the Role of Air Entrainment, Water Temperature, and Phytoplankton Biomass. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 13107–13116. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04078>
- Chuang, W.K., Donahue, N.M., 2016. A two-dimensional volatility basis set – Part 3: Prognostic modeling and NO_x dependence. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **16**, 123–134. <https://doi.org/10.5194/acp-16-123-2016>
- Clegg, S.L., Brimblecombe, P., Wexler A.S., 1998. A thermodynamic model of the system H⁺ - NH₄⁺ - Na⁺ - SO₄²⁻ - NO₃⁻ - Cl⁻ - H₂O at 298.15 K. *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 2155-2171.
- Cochran, R.E., Laskina, O., Trueblood, J.V., Estillore, A.D., Morris, H.S., Jayarathne, T., Sultana, C.M., Lee, C., Lin, P., Laskin, J., Laskin, A., Dowling, J.A., Qin, Z., Cappa, C.D., Bertram, T.H., Tivanski, A.V., Stone, E.A., Prather, K.A., Grassian, V.H., 2017. Molecular Diversity of Sea Spray Aerosol Particles: Impact of Ocean Biology on Particle Composition and Hygroscopicity. *Chem.* **2**, 655–667. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.03.007>
- Cohen, L., Quant, M.I., Donaldson, D.J., 2020. Real-Time Measurements of pH Changes in Single, Acoustically Levitated Droplets Due to Atmospheric Multiphase Chemistry. *ACS Earth Space Chem.*, **4**, 854–861. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00041>
- Combe, N.A., Donaldson, D.J., 2017. Water evaporation from acoustically levitated aqueous solution droplets. *J. Phys. Chem. A.*, **121**, 7197-7204. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08050>
- Conrad, B.M., Johnson, M.R., 2019. Mass absorption cross-section of flare-generated black carbon: Variability, predictive model, and implications. *Carbon* **149**, 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.086>
- Copolovici, L., Niinemets, Ü., 2016. Environmental Impacts on Plant Volatile Emission. In 'Deciphering Chemical Language of Plant Communication' 'Signaling and Communication in Plants' (Eds. Blande, J.D., Glinwood, R.). Springer International Publishing, Cham, 35–59. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33498-1_2
- Corsini, E., Marinovich, M., Vecchi, R., 2019. Ultrafine Particles from Residential Biomass Combustion: A Review on Experimental Data and Toxicological Response. *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 4992. <https://doi.org/10.3390/ijms20204992>
- Craig, R. L., Peterson, P.K., Nandy, L., Lei, Z., Hossain, M.A., Camarena, S., Dodson, R.A., Cook, R.D., Dutcher, C.S., Ault, A.P., 2018. Direct Determination of Aerosol pH: Size-Resolved

Measurements of Submicrometer and Supermicrometer Aqueous Particles. *Anal. Chem.*, **90**, 11232–11239. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00586>

CRC Handbook of Chemistry and Physics: 61st Edition. 1981

CRC Handbook of Chemistry and Physics: 82nd Edition. 2002

Cruz, C.N., Pandis, S.N., 2000. Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic –organic atmospheric aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4313-4319. <https://doi.org/10.1021/es9907109>

Dam, T.T.N., Angert, A., Krom, M.D., Bigio, L., Hu, Y., Beyer, K.A., Mayol-Bracero, O.L., Santos-Figueroa, G., Pio, C., Zhu, M., 2021. X-ray Spectroscopic Quantification of Phosphorus Transformation in Saharan Dust during Trans-Atlantic Dust Transport. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 12694-12703. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01573>

Davies, J. F., Haddrell, A.E., Reid, J.P., 2012. Time-resolved measurements of the evaporation of volatile components from single aerosol droplets. *Aerosol Science and Technology*. **46**, 666-677. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.652750>

Davies, J.F., Haddrell, A. E., Rachael, E.H., Miles, E.H., Bull, C.R., Reid, J.P., 2012. Bulk, Surface, and Gas-Phase Limited Water Transport in Aerosol. *J. Phys. Chem. A.*, **116**, 10987–10998. <https://doi.org/10.1021/jp3086667>

Davies, J.F., Zuend, A., and Wilson, K.R., 2019. Technical note: The role of evolving surface tension in the formation of cloud droplets, *Atmos. Chem. Phys.*, **19**, 2933–2946. <https://doi.org/10.5194/acp-19-2933-2019>

Deike, L., Melville, W.K., 2018. Gas Transfer by Breaking Waves. *Geophys. Res. Lett.* **45**, 10,482-10,492. <https://doi.org/10.1029/2018GL078758>

Delhaye, M., Dhamelincourt, P., 1975. Raman Microprobe and microscope with Laser excitation. *Journal of Raman Spectroscopy*, **3**, 33-43.

Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V., Brasseur, G., 2005. Physique et chimie de l’atmosphère. Belin, Paris.

Ditto, J.C., Joo, T., Slade, J.H., Shepson, P.B., Ng, N.L., Gentner, D.R., 2020. Nontargeted Tandem Mass Spectrometry Analysis Reveals Diversity and Variability in Aerosol Functional Groups across Multiple Sites, Seasons, and Times of Day. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **7**, 60–69. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00702>

- Donahue, N.M., Epstein, S.A., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2011. A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 3303–3318. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3303-2011>
- Donahue, N.M., Kroll, J.H., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2012. A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.* **12**, 615–634. <https://doi.org/10.5194/acp-12-615-2012>
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Stanier, C.O., Pandis, S.N., 2006. Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 2635–2643. <https://doi.org/10.1021/es052297c>
- Donahue, N.M., 2018. Chapter 3.2: Air pollution and air quality. In 'Green Chemistry' (Eds. Török, B., Dransfield, T.). Elsevier, 151-176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00007-8>
- Dong, J.-L., Li, X.-H., Zhao, L.-J., Xiao, H.-S., Wang, F., Guo, X., Zhang, Y.-H., 2007. Raman observation of the interactions between NH_4^+ , SO_4^{2-} , and H_2O in supersaturated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ droplets. *J. Phys. Chem. B.* **111**, 12170-12176. <https://doi.org/10.1021/jp072772o>
- Duporte, G., 2016. Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : étude expérimentale de formation d'organosulfates à l'interface gaz-particules. *Thèse de l'Université de Bordeaux*.
- Duranty, E.R., McCardle, H., Reichert, W. M., Davis Jr, J. H., 2020. Acoustic levitation and infrared thermography: a sound approach to studying droplet evaporation. *Chem. Commun.* **56**, 4224-4227. <https://doi.org/10.1039/c9cc09856a>
- Ehn, M., Berndt, T., Wildt, J., Mentel, T., 2017. Highly Oxygenated Molecules from Atmospheric Autoxidation of Hydrocarbons: A Prominent Challenge for Chemical Kinetics Studies. *International Journal of Chemical Kinetics.* **49**, 821-833. <https://doi.org/10.1002/kin.21130>
- Emetere Moses, E., Akinyemi, M., 2017. A short review on the effects of aerosols on visibility impairment. *J. Phys. Conf. Ser.* **852**, 012006-012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/852/1/012006>
- Enami, S., Vecitis, C.D., Cheng, J., Hoffmann, M.R., Colussi, A.J., 2007. Electrospray mass spectrometric detection of products and short-lived intermediates in aqueous aerosol microdroplets exposed to a reactive gas. *J. Phys. Chem. A.* **111**, 13032-13037. <https://doi.org/10.1021/jp075505r>.
- Engelstaedter, S., Tegen, I., Washington, R., 2006. North African dust emissions and transport. *Earth-Science Reviews.* **79**, 73–100. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.06.004>

- European Environmental Agency (EEA) Technical Report, 2013. Status of black carbon monitoring in ambient air in Europe. No 18/2013. <https://doi.org/10.2800/10150>
- Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G., 2000. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment*. **34**, 4853-4857. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00237-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00237-5)
- Facchini, M.C., Rinaldi, M., Decesari, S., Czarbone, C., Finessi, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Flanagan, R., Nilsson, E.D., Leeuw, G., Martino, M., Woeltjen, J., O'Dowd, C.D., 2008. Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates. *Geophysical Research Letters*, **35**. <https://doi.org/10.1029/2008GL034210>
- Faiola, C.L., Pullinen, I., Buchholz, A., Khalaj, F., Ylisirniö, A., Kari, E., Miettinen, P., Holopainen, J.K., Kivimäenpää, M., Schobesberger, S., Yli-Juuti, T., Virtanen, A., 2019. Secondary Organic Aerosol Formation from Healthy and Aphid-Stressed Scots Pine Emissions. *ACS Earth Space Chem*. **3**, 1756–1772. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00118>
- Fanourgakis, G.S., Kanakidou, M., Nenes, A., Bauer, S.E., Bergman, T., Carslaw, K.S., Grini, A., Hamilton, D.S., Johnson, J.S., Karydis, V.A., Kirkevåg, A., Kodros, J.K., Lohmann, U., Luo, G., Makkonen, R., Matsui, H., Neubauer, D., Pierce, J.R., Schmale, J., Stier, P., Tsigaridis, K., van Noije, T., Wang, H., Watson-Parris, D., Westervelt, D.M., Yang, Y., Yoshioka, M., Daskalakis, N., Decesari, S., Gysel-Beer, M., Kalivitis, N., Liu, X., Mahowald, N.M., Myriokefalitakis, S., Schrödner, R., Sfakianaki, M., Tsimpidi, A.P., Wu, M., Yu, F., 2019. Evaluation of global simulations of aerosol particle and cloud condensation nuclei number, with implications for cloud droplet formation. *Atmos. Chem. Phys.* **19**, 8591–8617. <https://doi.org/10.5194/acp-19-8591-2019>
- Farmer, D.K., Cappa, C.D., Kreidenweis, S.M., 2015. Atmospheric Processes and Their Controlling Influence on Cloud Condensation Nuclei Activity. *Chem. Rev.*, **115**, 4199–4217. <https://doi.org/10.1021/cr5006292>
- Finlayson-Pitts B.J., Pitts, H.N., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere : theory, experiments, and applications. *Elsevier*. 969p.
- Fitzgerald, J. W. 1973. Dependence of supersaturation spectrum of CCN on aerosol size distribution and composition, *J. Atmos. Sci.*, **30**, 628–634.
- Fleming, L.T., Lin, P., Roberts, J.M., Selimovic, V., Yokelson, R., Laskin, J., Laskin, A., Nizkorodov, S.A., 2020. Molecular composition and photochemical lifetimes of brown carbon

chromophores in biomass burning organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **20**, 1105–1129. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1105-2020>

Forestieri, S.D., Moore, K.A., Martinez Borrero, R., Wang, A., Stokes, M.D., Cappa, C.D., 2018. Temperature and Composition Dependence of Sea Spray Aerosol Production. *Geophys. Res. Lett.* **45**, 7218–7225. <https://doi.org/10.1029/2018GL078193>

Freedman, M.A., 2017. Phase separation in organic aerosol. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 7694-7705. <https://doi.org/10.1039/C6CS00783J>

Freedman, M.A., Ott, E.-J.E., Marak, K.E., 2019. Role of pH in Aerosol Processes and Measurement Challenges. *J. Phys. Chem. A*, **123**, 1275–1284. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10676>

Frisch, M.J., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N.; Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J.; Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O. and Foresman, J. B., 2016. *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

Fuller, R., Landrigan, P. J., Balakrishnan, K., Bathan, G., Bose-O'Reilly, S., Brauer, M., Caravanos, J., Chiles, T., Cohen, A., Corra, L., Cropper, M., Ferraro, G., Hanna, J., Hanrahan, D., Hu, H., Hunter, D., Janata, G., Kupka, R., Lanphear, B., Lichtveld, M., Martin, K., Mustapha, A., Sanchez-Triana, E., Sandilya, K., Schaeffli, L., Shaw, J., Seddon, J., Suk, W., Téllez-Rojo, M. M., Yan, C., 2022. Pollution and health: a progress update. *Lancet Planet Health.*, **6**, e535-e547. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(22\)00090-0](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(22)00090-0)

Gao, L., Song, J., Mohr, C., Huang, W., Vallon, M., Jiang, F., Leisner, T., Saathoff, H., 2022. Kinetics, SOA yields, and chemical composition of secondary organic aerosol from β -caryophyllene ozonolysis with and without nitrogen oxides

- between 213 and 313 K. *Atmos. Chem. Phys.* **22**, 6001–6020. <https://doi.org/10.5194/acp-22-6001-2022>
- Garmash, O., Rissanen, M.P., Pullinen, I., Schmitt, S., Kausiala, O., Tillmann, R., Percival, C., Bannan, T.J., Priestley, M., Hallquist, Å.M., Kleist, E., Kiendler-Scharr, A., Hallquist, M., Berndt, T., McFiggans, G., Wildt, J., Mentel, T., Ehn, M., 2020. Multi-generation OH oxidation as a source for highly oxygenated organic molecules from aromatics. *Atmos Chem. Phys.* **20**, 515-537. <https://doi.org/10.5194/acp-20-515-2020>
- Ge, Z., Wexler, A.S., Johnston, M.V., 1996. Multicomponent Aerosol Crystallization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **183**, 68-77. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0519>
- George, I.J., Abbatt, J.P.D, 2010. Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals. *Nature Chemistry*. **2**,713-722. <https://doi.org/10.1038/nchem.806>
- Ghorai, S., Wang, B., Tivanski, A., Laskin, A., 2014. Hygroscopic Properties of Internally Mixed Particles Composed of NaCl and Water-Soluble Organic Acids. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 2234–2241. <https://doi.org/10.1021/es404727u>
- Gligorovski, S., Abbatt, J. P. D., 2018. An indoor chemical cocktail. *Science*. **359**, 632-633. <https://doi.org/10.1126/science.aar6837>
- Gómez-González, Y., Wang, W., Vermeylen, R., Chi, X., Neiryneck, J., Janssens, I.A., Maenhaut, W, Claeys, M., 2012. Chemical characterization of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 125-138. <https://doi.org/10.5194/acp-12-125-2012>
- Gupta, D., Eom, H.-J., Cho, H.-R. Ro, C.-U., 2015. Hygroscopic behavior of NaCl–MgCl₂ mixture particles as nascent sea-spray aerosol surrogates and observation of efflorescence during humidification. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 11273–11290. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11273-2015>.
- Gysel, M., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2002. Hygroscopicity of aerosol particle at low temperatures.2. Theoretical and experimental hygroscopic properties of laboratory generated aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 63-68. <https://doi.org/10.1021/es010055g>
- Hämeri, K., Väkevä, Hansson, H.-C., Laaksonen, A., 2000. Hygroscopic growth of ultrafine ammonium sulphate aerosol measured using an ultrafine tandem differential mobility

analyzer. *Journal of geophysical research.* **105**, 22231-22242.
<https://doi.org/10.1029/2000JD900220>

- Hämeri, K., Charlson, R., Hansson, H.C., 2002. Hygroscopic properties of mixed ammonium sulfate and carboxylic acid particles, *AIChE*, **48**, 1309-1316. <https://doi.org/10.1002/aic.690480617>
- Han, S., Hong, J., Luo, Q., Xu, H., Tan, H., Wang, Q., Tao, J., Zhou, Y., Peng, L., He, Y., Shi, J., Ma, N., Cheng, Y., Su, H., 2022. Hygroscopicity of organic compounds as a function of organic functionality, water solubility, molecular weight, and oxidation level. *Atmos. Chem. Phys.*, **22**, 3985–4004. <https://doi.org/10.5194/acp-22-3985-2022>
- Han, Y., Gong, Z., Ye, J., Liu, P., McKinney, K.A., Martin, S.T., 2019. Quantifying the Role of the Relative Humidity-Dependent Physical State of Organic Particulate Matter in the Uptake of Semivolatile Organic Molecules. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 13209–13218. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05354>
- Hansson, H.-C., Rood, M.J., Koloutsou-Vakakis, S., Hämeri, K., Orsini, D., Wiedensohler, A., 1998. NaCl Aerosol Particle Hygroscopicity Dependence on Mixing with Organic Compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **31**, 321–346
- Hasegawa, K., Abe, Y., Goda, A., 2016. Microlayered flow structure around an acoustically levitated droplet under a phase-change process. *Npj Microgravity.*, **2**. <https://doi.org/10.1038/npjmgrav.2016.4>
- Hasegawa, K., 2020. Chapter 6: *Flow Fields and Heat Transfer Associated with an Acoustically Levitated Droplet*. In 'Acoustic levitation' (Eds Zang, D.). Springer.
- Horowitz, H.M., Holmes, C., Wright, A., Sherwen, T., Wang, X., Evans, M., Huang, J., Jaeglé, L., Chen, Q., Zhai, S., Alexander, B., 2020. Effects of Sea Salt Aerosol Emissions for Marine Cloud Brightening on Atmospheric Chemistry: Implications for Radiative Forcing. *Geophys. Res. Lett.* **47**. <https://doi.org/10.1029/2019GL085838>
- Hu, D., Qiao, L., Chen, J., Ye, X., Yang, X., Cheng, T., Fang, W., 2010. Hygroscopicity of inorganic aerosols: size and relative humidity effects on the growth factor. *Aerosol and Air Quality Research.* **10**, 255-264. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2009.12.0076>
- Huang, Y., Barraza, K.M., Kensetg, C.M., Zhao, R., Wang, C., Beauchamp, J.L., Seinfeld, J.H., 2018. Probing the OH oxidation of pinonic acid at the air-water interface using Field-Induced

Droplet Ionization Mass Spectrometry (FIDI-MS). *J. Phys. Chem. A.*, **122**, 6445-6456.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b05353>

Hyvälrinen, A.-P., Lihavainen, H., Gaman, A., Vairila, L., Ojala, H., Kulmala, M., Viisanen, Y., 2006. Surface Tensions and Densities of Oxalic, Malonic, Succinic, Maleic, Malic, and cis-Pinonic Acids. *J. Chem. Eng. Data.*, **51**, 255-260.
<https://doi.org/10.1021/je050366x>

International Agency for Research on Cancer (IARC), 2013. Rapport biennal 2012-2013.

IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

IPCC, 2018: Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield (eds.)]. In Press.

IPCC, 2019: Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems [P.R. Shukla, J. Skea, E. Calvo Buendia, V. Masson-Delmotte, H.-O. Pörtner, D. C. Roberts, P. Zhai, R. Slade, S. Connors, R. van Diemen, M. Ferrat, E. Haughey, S. Luz, S. Neogi, M. Pathak, J. Petzold, J. Portugal Pereira, P. Vyas, E. Huntley, K. Kissick, M. Belkacemi, J. Malley, (eds.)]. In press.

IPCC, 2021. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391 pp.
<https://doi.org/10.1017/9781009157896>

- James Davies, E., Buehler, M. F., Ward, T. L., 1990. The double-ring electrodynamic balance for microparticle characterization. *Review of Scientific Instruments*. 61, 1281-1288. ; <https://doi.org/10.1063/1.1141227>
- James Davies, E., 2011. Chapter 19: Electrodynamic Levitation of Particles. In ‘Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Third Edition’ (Eds P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke). Wiley online library. <https://doi.org/10.1002/9781118001684.ch19>
- Jancovi, J.-M., 2003. “What is the greenhouse effect ?”. <https://jancovici.com/en/climate-change/physical-aspects/what-is-the-greenhouse-effect/>
- Jeong, R., Lilek, J., Zuend, A., Xu, R., Chan, M.N., Kim, D., Moon H.G., Song, M., 2022. Viscosity and physical state of sucrose mixed with ammonium sulfate droplets. *Atmo. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.5194/acp-2022-74>
- Jiang, H., Frie, A.L., Lavi, A., Chen, J.Y., Zhang, H., Bahreini, R., Lin, Y.-H., 2019. Brown Carbon Formation from Nighttime Chemistry of Unsaturated Heterocyclic Volatile Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **6**, 184–190. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00017>
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. **326**, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Johnson, G.R., Ristovski, Z., Morawska, L., 2004. Method for measuring the lower volatility fractions in an internally mixed aerosol. *J. Aerosol Sci.*, **35**, 443-455.
- Johnston, M. V., Kerecman, D., 2019. Molecular Characterization of Atmospheric Organic Aerosol by Mass Spectrometry. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **12**, 16.1-16.28. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061516-045135>

- Jordanov, N., Zellner, R., 2006. Investigations of the hygroscopic properties of ammonium sulfate and mixed ammonium sulfate and glutaric acid micro droplets by means of optical levitation and Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2759-2764. <https://doi.org/10.1039/B604439E>
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E.G., 1999. Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission ; In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1028-1037. <https://doi.org/10.1021/es9807035>
- Kawahara, N., Yarin, A. L., Brenn, G., Kastner, O., Durst, F., 2000. Effect of acoustic streaming on the mass transfer from a sublimating sphere. *Physics of fluids*. **12**, <https://doi.org/10.1063/1.870347>
- Kelly, J.M., Doherty, R.M., O'Connor, F.M., Mann, G.W., 2018. The impact of biogenic, anthropogenic, and biomass burning volatile organic compound emissions on regional and seasonal variations in secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **18**, 7393–7422. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7393-2018>
- Khan, M.A.H., Jenkin M.E., Foulds A., Derwent R.G., Percival C.J., Shallcross D.E., 2017. A modeling study of secondary organic aerosol formation from sesquiterpenes using the STOCHEM global chemistry and transport model. *Advancing earth and space science*. **122**, 4426-4439. <https://doi.org/10.1002/2016JD026415>
- Ki Lam, H. , Xu, R., Choczynski, J., Davies, J. F., Ham, D., Song, M., Zuend, A., Li, W., Steve Tse, Y.– L., Nin Chan, M., 2021. Effects of liquid–liquid phase separation and relative humidity on the heterogeneous OH oxidation of inorganic–organic aerosols: insights from methylglutaric acid and ammonium sulfate particles. *Atmos. Chem. Phys.* **21**, 2053–2066. <https://doi.org/10.5194/acp-21-2053-2021>
- Kim, N., Park, M., Yum, S.S., Park, J.S., Shin, H.J., Ahn, J.Y., 2018. Impact of urban aerosol properties on cloud condensation nuclei (CCN) activity during the KORUS-AQ field campaign. *Atmospheric Environment*. **185**, 221–236. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.019>
- King, L., 1934. On the acoustic radiation pressure on spheres. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.*, **147**, 212-240.
- King, M. D., Jones, S. H., Lucas, C. O. M., Thompson, K. C., Rennie, A. R., Ward, A. D., Marks, A. A., Fisher, F. N., Pfrang, C., Hughes, A. V., Campbell, R. A., 2020. The reaction of oleic acid

- monolayers with gas-phase ozone at the air water interface: the effect of sub-phase viscosity, and inert secondary components. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 28032-28044. <https://doi.org/10.1039/D0CP03934A>
- Kirrane, E.F., Luben, T.J., Benson, A., Owens, E.O., Sacks, J.D., Dutton, S.J., Madden, M., Nichols, J.L., 2019. A systematic review of cardiovascular responses associated with ambient black carbon and fine particulate matter. *Environment International.* **127**, 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.027>
- Kolesar, K.R., Li, Z., Wilson, K.R., Cappa, C.D., 2015. Heating-Induced Evaporation of Nine Different Secondary Organic Aerosol Types. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 20, 12242–12252. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03038>
- Kołodziejczyk, A., Pyrcz, P., Pobudkowska, A., Błaziak, K., Szmigielski, R., 2019. Physicochemical Properties of Pinic, Pinonic, Norpinic, and Norpinonic Acids as Relevant α -Pinene Oxidation Products. *J. Phys. Chem. B.*, **123**, 8261-8267. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05211>
- Kołodziejczyk, A., Pyrcz, P., Pyrcz, P., Błaziak, K., Pobudkowska, A., Sarang, K., Szmigielski, R., 2020. Physicochemical Properties of Terebic Acid, MBTCA, Diaterpenylic Acid Acetate, and Pinanediol as Relevant α -Pinene Oxidation Products. *ACS Omega*, **5**, 7919–7927. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04231>
- Koo, B., Knipping, E., Yarwood, G., 2014. 1.5-Dimensional volatility basis set approach for modeling organic aerosol in CAMx and CMAQ. *Atmospheric Environment.* **95**, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.031>
- Koop, T., Bookhold, J., Shiraiwa, M., Pöschl, U., 2011. Glass transition and phase state of organic compounds: dependency on molecular properties and implications for secondary organic aerosols in the atmosphere. *Physical Chemistry and Chemical Physics.*, **13**, 19238-19255. <https://doi.org/10.1039/c1cp22617g>
- Krapf, M., El Haddad, I., Bruns, E.A., Molteni, U., Daellenbach, K.R., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Dommen, J., 2016. Labile Peroxides in Secondary Organic Aerosol. *Chem.* **1**, 603–616. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.09.007>
- Krieger, U.K., Marcolli, C., Reid, J.P., 2012. Exploring the complexity of aerosol particle properties and processes using single particle techniques. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6631-6662. <https://doi.org/10.1039/C2CS35082C>

- Krieger, U.K., Siegrist, F., Marcolli, C., Emanuelsson, E.U., Gøbel, F.M., Bilde, M., Marsh, A., Reid, J.P., Huisman, A.J., Riipinen, I., Hyttinen, N., Myllys, N., Kurtén, T., Bannan, T., Percival, C.J., Topping, D., 2018. A reference data set for validating vapor pressure measurement techniques: homologous series of polyethylene glycols. *Atmos. Meas. Tech.* **11**, 49-63. <https://doi.org/10.5194/amt-11-49-2018>
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. **42**, 3593–3624. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>
- Ku, H., H., 1966. Notes on the use of propagation of error formulas. *C. Engineering and instrumentation*. **70C**.
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Roberts, G., Artaxo, P., 2000. Carbonaceous aerosol characterisation in the Amazon basin, Brazil : novel dicarboxylic acids and related compounds. *Atmospheric Environment*, **34**, 5037–5051. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00320-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00320-4)
- Kulmala, M., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., 2006. Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3 nm particles and sulphuric acid concentration. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 787–793. <https://doi.org/10.5194/acp-6-787-2006>
- Kulmala, M., Petäjä, T., Ehn, M., Thornton, J., Sipilä, M., Worsnop, D.R., Kerminen, V.-M., 2014. Chemistry of Atmospheric Nucleation: On the Recent Advances on Precursor Characterization and Atmospheric Cluster Composition in Connection with Atmospheric New Particle Formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 21–37. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110014>
- Kuwata, M., Shao, W., Lebouteiller, R., and Martin, S.T., 2013. Classifying organic materials by oxygen-to-carbon elemental ratio to predict the activation regime of Cloud Condensation Nuclei (CCN), *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 5309–5324, <https://doi.org/10.5194/acp-13-5309-2013>
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., Chu, B., He, H., 2015. Heterogeneous kinetics of cis-pinonic acid with hydroxyl radical under different environmental conditions. *J. Phys. Chem. A.*, **119**, 6583. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01321>
- Lamancusa, C., Wagstrom, K., 2019. Global transport of dust emitted from different regions of the Sahara. *Atmospheric Environment*. **214**, 116734. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.042>

- Lantz, A.T., Allman, J., Weraduwege, S.M., Sharkey, T.D., 2019. Isoprene: New insights into the control of emission and mediation of stress tolerance by gene expression. *Plant Cell Environ.* **42**, 2808–2826. <https://doi.org/10.1111/pce.13629>
- Lara, S., Villanueva, F., Martin, P., Salgado, S., Moreno, A., Sanchez-Verdu, P., 2022. Investigation of PAHs, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in PM₁₀ urban aerosols. A comprehensive data analysis. *Chemosphere.* **294**. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133745>
- Laskin, A., Wang, H., Robertson, W.H., Cowin, J.P., Ezell, M.J., Finlayson-Pitts, B.J., 2006. A New Approach to Determining Gas-Particle Reaction Probabilities and Application to the Heterogeneous Reaction of Deliquesced Sodium Chloride Particles with Gas-Phase Hydroxyl Radicals. *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 10619–10627. <https://doi.org/10.1021/jp063263+>
- Laskin, A., Laskin, J., Nizkorodov, S.A., 2015. Chemistry of Atmospheric Brown Carbon. *Chem. Rev.* **115**, 4335–4382. <https://doi.org/10.1021/cr5006167>
- Lee, A.K.Y., Chan, C.K., 2007. Single particle Raman spectroscopy for investigating atmospheric heterogeneous reactions of organic aerosols. *Atmospheric Environment*, **41**, 4611-4621. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.040>
- Lee, H.D., Tivanski, A.V., 2021. Atomic force microscopy: an emerging tool in measuring the phase state and surface tension of individual aerosol particles. *Annual Review of Physical Chemistry.* **72**, 235-252. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090419-110133>
- Lee, M.-J., Jung, H.-J., Eom, H.-J., Maskey, S., Kim, H.K., Ro, C.-U., 2011. Hygroscopic behavior of individual NaNO₃ particles. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **11**, 23203-23229. <https://doi.org/10.5194/acpd-11-23203-2011>
- Lelieveld, J., Klingmüller, K., Pozzer, A., Pöschl, U., Fnais, M., Daiber, A., Münzel, T., 2019. Cardiovascular disease burden from ambient air pollution in Europe reassessed using novel hazard ratio functions. *Eur. Heart J.* **40**, 1590–1596. <https://doi.org/10.1093/eurheartj/ehz135>
- Leni, Z., Künzi, L., Geiser, M., 2020. Air pollution causing oxidative stress. *Curr. Opin. Toxicol.* **20–21**, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2020.02.006>
- Li, J., Knopf, D.A., 2021. Representation of multiphase OH oxidation of amorphous organic aerosol for tropospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 7266-7275. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07668>

- Li, W., Teng, X., Chen, X., Liu, L., Xu, L., Zhang, J., Wang, Y., Zhang, Y., Shi, Z., 2021. Organic coating reduces hygroscopic growth of phase-separated aerosol particles. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 16339-16346. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05901>
- Li, X., Gupta, D., Lee, J., Park, G., and Ro, C. U. 2017. Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 263–270, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>
- Liang; Z., Chu, Y., Gen, M., Chan, C.K., 2022. Single-particle Raman spectroscopy for studying physical and chemical processes of atmospheric particles. *Atmos. Chem. Phys.*, **22**, 3017–3044. <https://doi.org/10.5194/acp-22-3017-2022>
- Lighthill, S. J., 1978. Acoustic streaming. *Journal of Sound and Vibration.* **61**, 391-418.
- Liu, F., Yon, J., Fuentes, A., Lobo, P., Smallwood, G.J., Corbin, J.C., 2020. Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function. *Aerosol Science and Technology.* **54**, 33–51. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1676878>
- Liu, P., Jie Li, Y., Wang, Y., Bateman, A.P., Zhang, Y., Gong, Z., Bertram, A.K., Martin, S.T., 2018. Highly viscous states affect the browning of atmospheric organic particulate matter. *ACS Cent. Sci.* **4**, 207-215. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00452>
- Liu, S., Xing, J., Zhao, B., Wang, J., Wang, S., Zhang, X., Ding, A., 2019. Understanding of Aerosol–Climate Interactions in China: Aerosol Impacts on Solar Radiation, Temperature, Cloud, and Precipitation and Its Changes Under Future Climate and Emission Scenarios. *Curr Pollution Rep.* **5**, 36–51. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-00107-6>
- Liu, S., Liu, C.-C., Froyd, K.D., Gao, R.-S., 2021. Sea spray aerosol concentration modulated by sea surface temperature. *PNAS.*, **118**, e2020583118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2020583118>
- Liu, Y., Cain, P., Wang, H., Laskin, A., 2007. Kinetic Study of Heterogeneous Reaction of Deliquesced NaCl Particles with Gaseous HNO₃ Using Particle-on-Substrate Stagnation Flow Reactor Approach. *J. Phys. Chem. A.*, **111**, 10026–10043. <https://doi.org/10.1021/jp072005p>
- Liu, Y., Yang, Z., Desyaterik, Y., Gassman, P.L., Wang, H., Laskin, A., 2008. Hygroscopic Behavior of Substrate-Deposited Particles Studied by micro-FT-IR Spectroscopy and Complementary Methods of Particle Analysis. *Anal. Chem.*, **80**, 633–642. <https://doi.org/10.1021/ac701638r>

- Lohmann, U., Feichter, J., 2005. Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chem. Phys.* **5**, 715–737. <https://doi.org/10.5194/acp-5-715-2005>
- Lohmann, U., 2017. Anthropogenic Aerosol Influences on Mixed-Phase Clouds. *Curr. Clim. Change Rep.* **3**, 32–44. <https://doi.org/10.1007/s40641-017-0059-9>
- Louvaris, E.E., Karnezi, E., Kostenidou, E., Kaltsonoudis, C., Pandis, S.N., 2017. Estimation of the volatility distribution of organic aerosol combining thermodenuder and isothermal dilution measurements. *Atmos. Meas. Tech.*, **10**, 3909–3918. <https://doi.org/10.5194/amt-10-3909-2017>
- Ma, Q., Ma, J., Liu, C., Lai, C., and He, H. 2013. Laboratory study on the hygroscopic behavior of external and internal C2-C4 dicarboxylic acid-NaCl mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 10381-10388, <https://doi.org/10.1021/es4023267>
- Ma, S., Zhang, Y., 2022. A comprehensive study on hygroscopic behavior and nitrate depletion of NaNO₃ and dicarboxylic acid mixtures: implications for nitrate depletion in tropospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, **22**, 10955–10970. <https://doi.org/10.5194/acp-22-10955-2022>
- Mahilang, M., Deb, M. K., Pervez, S., 2021. Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts. *Chemosphere.* **262**, 127771-127788. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127771>
- Manninen, H.E., Bäck, J., Sihto-Nissilä, S.-L., Huffman, J. A., Pessi, A.-M., Hiltunen, V., Aalto, P. P., Hidalgo, P. J., Hari, P., Saarto, A., Kulmala, M., Petäjä, T., Patterns in airborne pollen and other primary biological aerosol particles (PBAP), and their contribution to aerosol mass and number in a boreal forest. *Boreal. Env. Res.* **19**. 383-405.
- Marrero, T. R., Mason, E. A., 1972. Gaseous diffusion coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1**.
- Marsh, A., Miles, R.E. H., Rovelli, G., Cowling, A.G., Nandy, L., Dutcher, C.S., and Reid, J.P., 2017. Influence of organic compound functionality on aerosol hygroscopicity: dicarboxylic acids, alkyl-substituents, sugars and amino acids, *Atmos. Chem. Phys.*, **17**, 5583–5599, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5583-2017>
- Martin, S.T., Phase transitions of aqueous atmospheric particles. 2000 *Chem. Rev.*, **100**, 3403–3454. <https://doi.org/10.1021/cr990034t>
- Maruyama, Y., Hasegawa, K., 2020. Evaporation and drying kinetics of water-NaCl droplets *via* acoustic levitation. *RSC Advances*, **10**, 1870-1877. <https://doi.org/10.1039/c9ra09395h>

- Maskey, S., Chong, K., Y., Kim, G., Kim, J.- S., Ali, A., Park, K., 2014. Effect of mixing structure on the hygroscopic behavior of ultrafine ammonium sulfate particles mixed with succinic acid and levoglucosan. *Particuology*, **13**, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.08.004>
- McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Yan Cui, Y., Kim, S. -W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., Trainer, M., 2018. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science*. **359**, 760-764. <https://doi.org/10.1126/science.aag0524>
- Mellouki, A., Wallington, T. J., Chen, J., 2015. Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impact on air quality and climate. *Chem. Rev.* **115** (10), 3984–4014. <https://doi.org/10.1021/cr500549n>
- Messina, P., Lathièrè, J., Sindelarova, K., Vuichard, N., Granier, C., Ghattas, J., Cozic, A., Hauglustaine, D.A., 2016. Global biogenic volatile organic compound emissions in the ORCHIDEE and MEGAN models and sensitivity to key parameters. *Atmos. Chem. Phys.* **16**, 14169–14202. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14169-2016>
- Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. **326**, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Middleton, N.J., 2017. Desert dust hazards: A global review. *Aeolian Research*. **24**, 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2016.12.001>
- Mikhailov, E., Vlasenko, S., Niessner, R., Pöschl, U., 2004. Interaction of aerosol particles composed of protein and salts with water vapor: Hygroscopic growth and microstructural rearrangement, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 323-350. <https://doi.org/10.5194/acp-4-323-2004>
- Mikhailov, E., Vlasenko, S., Martin, S.T., Koop, T., Pöschl, U., 2009. Amorphous and crystalline aerosol particles interacting with water vapor: conceptual framework and experimental evidence for restructuring, phase transitions and kinetic limitations. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 9491–9522. <https://doi.org/10.5194/acp-9-9491-2009>
- Modak, A., Bala, G., 2019. Efficacy of black carbon aerosols: the role of shortwave cloud feedback. *Environ. Res. Lett.* **14**, 084029. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab21e7>

- Molteni, U., Bianchi, F., Klein, F., El Haddad, I., Frege, C., Rossi, M.J., Dommen, J., Baltensperger, U., 2018. Formation of highly oxygenated organic molecules from aromatic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* **18**, 1909–1921. <https://doi.org/10.5194/acp-18-1909-2018>
- Morillas, H., Maguregui, M., García-Florentino, C., Marcaida, I., Madariaga, J.M., 2016a. Study of particulate matter from Primary/Secondary Marine Aerosol and anthropogenic sources collected by a self-made passive sampler for the evaluation of the dry deposition impact on Built Heritage, *Sci. Total Environ.*, **550**, 285-296.
- Morillas, H., Mendonça, Filho, F.F., Derluyn, H., Maguregui, M., Grégoire, D., Madariaga, J. M., 2020. Decay processes in buildings close to the sea induced by marine aerosol: Salt depositions inside construction materials. *Science of the Total Environment*, **721**, 137687. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137687>.
- Morris, H. S., Grassian, V. H., Tivanski, A.V., 2015. Humidity-dependent surface tension measurements of individual inorganic and organic submicrometre liquid particles. *Chem. Sci.*, **6**, 3242. <https://doi.org/10.1039/c4sc03716b>
- Müller, L., Reinning, M.-C., Naumann, K.H., Saathoff, H., Mentel, T.F., Donahue, N.M., Hoffmann, T., 2012. Formation of 3-methyl-1,2,3-butantricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging. *Atmos. Chem. Phys.* **12**, 1483-1496. <https://doi.org/10.5194/acp-12-1483-2012>
- Nahar Lata, N., Zhang, B., Schum, S., Mazzoleni, L., Brimberry, R., Marcus, M.A., Cantrell, W.H., Fialho, P., Mazzoleni, C., China, S., 2021. Aerosol composition, mixing state, and phase state of free tropospheric particles and their role in ice cloud formation. *ACS Earth Space Chem.* **5**, 3499-3510. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00315>
- Niimura, Y., Hasegawa, K., 2019. Evaporation of droplet in mid-air: Pure and binary droplets in single-axis acoustic levitator. *PLoS ONE*, **14**. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212074>
- Niinemets, U., and Reichstein, M., 2002. A model analysis of the effects of nonspecific monoterpenoid storage in leaf tissues on emission kinetics and composition in mediterranean sclerophyllous Quercus species. *Global biogeochemical cycles.* **16**.
- Nogueira, J., Evangelista, H., Morisson Valeriano, C., Sifeddine, A., Neto, C., Vaz, G., Moreira, L.S., Cordeiro, R.C., Turcq, B., Aristina Anniceto, K., Bastos Neto, A., Martins, G., Barbosa, C.G.G., Godoi, R.H.M., Shimizu, M.H., 2021. Dust arriving in the Amazon basin over the

- past 7,500 years came from diverse sources. *Communications Earth & Environment*. **2**.
<https://doi.org/10.1038/s43247-020-00071-w>
- Novotny, P., and Söhnel, O., 1988. Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances. *Journal of chemical and engineering data*, **33**.
- Nozière, B., Baduel, C., Jaffrezo, J.-L., 2014. The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation. *Nature Communications*. **5**, 3335.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4335>
- O'Brien, R.E., Wang, B., Kelly, S.T., Lundt, N., You, Y., Bertram, A.K., Leone, S.R., Laskin, A., Gilles, M.K., 2015. Liquid–Liquid Phase Separation in Aerosol Particles: Imaging at the Nanometer Scale. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 8, 4995–5002.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00062>
- Ozdemir, O., Karakashev, S.I., Nguyen, A.V., Miller, J.D., 2009. Adsorption and surface tension analysis of concentrated alkali halide brine solutions. *Minerals Engineering*, **22**, 263-271.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.08.001>
- Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. **28**, 185–188. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90093-0](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90093-0)
- Parmentier, E. A., David, G., Corral Arroyo, P., Bibawi, S., Esat, K., Signorell, R., 2021. Photochemistry of single optically trapped oleic acid droplets. *Journal of Aerosol Science*. **151**, 105660- 105670. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105660>
- Parsons, M.T., Knopf, D.A., and Bertram, A.K., 2004. Deliquescence and Crystallization of Ammonium Sulfate Particles Internally Mixed with Water-Soluble Organic Compounds, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 11600–11608.
- Peng, C., Nin Chan, M., Chan, C.K., 2001. The hygroscopicity properties of dicarboxylic acid and multifunctional acids: measurements and UNIFAC predictions. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4495-4501. <https://doi.org/10.1021/es0107531>
- Pfrang, C., Rastogi, K., Cabrera-Martinez, E.R., Seddon, A.M., Dicko, C., Labrador, A., Plivelic, T.S., Cowieson, N., Squires, A.M., 2017. Complex three-dimensional self-assembly in proxies for atmospheric aerosols. *Nature Communications*. **8**, 1724.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-01918-1>

- Plewka, A., Gnauk, T., Brüggemann, E., Herrmann, H., 2006. Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany. *Atmospheric Environment*, **40**, 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.090>
- Pöhlker, C., Saturno, J., Krüger, M.L., Förster, J.-D., Weigand, M., Wiedemann, K.T., Bechtel, M., Artaxo, P., Andreae, M.O., 2014. Efflorescence upon humidification? X-ray microspectroscopic in situ observation of changes in aerosol microstructure and phase state upon hydration. *Geophysical Research Letters*, **41**, 3681-3689. <https://doi.org/10.1002/2014GL059409>
- Pöhlker, M.L., Pöhlker, C., Ditas, F., Klimach, T., Hrabec de Angelis, I., Araújo, A., Brito, J., Carbone, S., Cheng, Y., Chi, X., Ditz, R., Gunthe, S.S., Kesselmeier, J., Könemann, T., Lavrič, J.V., Martin, S.T., Mikhailov, E., Moran-Zuloaga, D., Rose, D., Saturno, J., Su, H., Thalman, R., Walter, D., Wang, J., Wolff, S., Barbosa, H.M.J., Artaxo, P., Andreae, M.O., Pöschl, U., 2016. Long-term observations of cloud condensation nuclei in the Amazon rain forest – Part 1: Aerosol size distribution, hygroscopicity, and new model parametrizations for CCN prediction. *Atmos. Chem. Phys.* **16**, 15709–15740. <https://doi.org/10.5194/acp-16-15709-2016>
- Pope, F.D., Dennis-Smith, B.J., Griffiths, P.T., Clegg, S.L., Anthony Cox, R., 2010. Studies of single aerosol particles containing malonic acid, glutaric acid, and their mixtures with sodium chloride. I. hygroscopic growth. *J. Phys. Chem. A*. **114**, 5335-5341. <https://doi.org/10.1021/jp100059k>
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7520–7540. <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>
- Prenni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M., Sherman, S.M., Russel, D.E., Ming, Y., 2001. The effect of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 11240-11248. <https://doi.org/10.1021/jp012427d>
- Prenni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M., 2003. Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids. *Atmos. Environ.*, **37**, 4243-4251. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00559-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00559-4)
- Price, H.C., Murray, B. J., Mattsson, J., O’Sullivan, D., Wilson, T.W., Baustian, K.J., Benning, L.G., 2014. Quantifying water diffusion in high-viscosity and glassy aqueous solutions using a Raman isotope tracer method. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 3817–3830. <https://doi.org/10.5194/acp-14-3817-2014>

- Prospero, J.M., Delany, A.C., Delany, A.C., Carlson, T.N., 2021. The discovery of African dust transport to the Western Hemisphere and the Saharan air layer: A history. *Bulletin of the America Meteorological Society*. **102**, E1239-E126. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-19-0309.1>
- Pye, H.O.T., Nenes, A., Alexander, B., Ault, A.P., Barth, M.C., Clegg, S.L., Collett Jr., J.L., Fahey, K.M., Hennigan, C.J., Herrmann, H., Kanakidou, M., Kelly, J.T., Ku, I.-T., McNeill, V.F., Riemer, N., Schaefer, T., Shi, G., Tilgner, A., Walker, J.T., Wang, T., Weber, R., Xing, J., Zaveri, A.A., Zuend, A., 2020. The acidity of atmospheric particles and clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, **20**, 4809–4888.
- Rabito, F.A., Yang, Q., Zhang, H., Werthmann, D., Shankar, A., Chillrud, S., 2020. The association between short-term residential black carbon concentration on blood pressure in a general population sample. *Indoor Air*. **30**, 767-775. <https://doi.org/10.1111/ina.12651>
- Ramasamy, S., Nakayama, T., Imamura, T., Morino, Y., Kajii, Y., Sato, K., 2019. Investigation of dark condition nitrate radical- and ozone-initiated aging of toluene secondary organic aerosol: Importance of nitrate radical reactions with phenolic products. *Atmospheric Environment*. **219**, 117049. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117049>
- Rana, A., Jia, S., Sarkar, S., 2019. Black carbon aerosol in India: A comprehensive review of current status and future prospects. *Atmospheric Research*. **218**, 207–230. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.12.002>
- Redmond, H.E., Dial, K.D., Thompson, J.E., 2010. Light scattering and absorption by wind blown dust: Theory, measurement, and recent data. *Aeolian Research*. **2**, 5-26. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2009.09.002>
- Reichardt, K., Timm, L.C., 2020. Atmosphere: The Fluid Envelope That Covers the Planet Earth. In 'Soil, Plant and Atmosphere: Concepts, Processes and Applications' (Eds. Reichardt, K., Timm, L.C.). Springer International Publishing, Cham, 63–80. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19322-5_5
- Reid, J.P., 2009. Particle levitation and laboratory scattering. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **110**, 1293-1306. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.019>
- Reid, J.P., Bertram, A.K., Topping, D.O., Laskin, A., Martin, S.T., Petters, M.D., Pope, F.D., Rovelli, G., 2018. The viscosity of atmospherically relevant organic particles. *Nat. Commun.* **9**. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03027-z>

- Rickards, A. M., Miles, R. E., Davies, J. F., Marshall, F. H., and Reid, J. P., 2013. Measurements of the sensitivity of aerosol hygroscopicity and the κ parameter to the O/C ratio, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 14120–14131, <https://doi.org/10.1021/jp407991n>
- Riemer, N., and M. West 2013. Quantifying aerosol mixing state with entropy and diversity measures, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 11423–11439, <https://doi.org/10.5194/acp-13-11423-2013>
- Riemer, N., Ault, A.P., West, M., Craig, R.L., Curtis, J.H., 2019. Aerosol mixing state: Measurements, modeling and impacts. *Review of Geophysics*. **57**, 187-249. <https://doi.org/10.1029/2018RG000615>
- Rio, C., Flaud, P., Loison, J., Villenave, E., 2010. Experimental Revaluation of the Importance of the Abstraction Channel in the Reactions of Monoterpenes with OH Radicals. *Chem. Phys. Chem.* **11**, 3962–3970. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000518>
- Rissanen, M., 2021. Anthropogenic Volatile Organic Compound (AVOC) autoxidation as a source of Highly Oxygenated Organic Molecules (HOM). *J. Phys. Chem.* **125**, 9027-9039. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c06465>
- Riva, M., Tomaz, S., Cui, T., Lin, Y.-H., Perraudin, E., Gold, A., Stone, E. A., Villenave, E., Surratt, J. D., 2015. Evidence for an unrecognized secondary anthropogenic source of organosulfates and sulfonates: gas-phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of sulfate aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 6654-6664. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00836>
- Roberts, T.J., Vignelles, D., Liuzzo, M., Giudice, G., Aiuppa, A., Coltelli, M., Salerno, G., Chartier, M., Couté, B., Berthet, G., Lurton, T., Dulac, F., Renard, J.-B., 2018. The primary volcanic aerosol emission from Mt Etna: Size-resolved particles with SO₂ and role in plume reactive halogen chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **222**, 74–93. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.040>
- Rosenfeld, D., Sherwood, S., Wood, R., Donner, L., 2014. Climate Effects of Aerosol-Cloud Interactions. *Science*. **343**, 379–380. <https://doi.org/10.1126/science.1247490>
- Rosenfeld, D., 2018. Cloud-Aerosol-Precipitation Interactions Based of Satellite Retrieved Vertical Profiles of Cloud Microstructure. In 'Remote Sensing of Aerosols, Clouds, and Precipitation'. Elsevier, 129–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810437-8.00006-2>

- Sahyoun, M., Freney, E., Brito, J., Duplissy, J., Gouhier, M., Colomb, A., Dupuy, R., Bourianne, T., Nowak, J.B., Yan, C., Petäjä, T., Kulmala, M., Schwarzenboeck, A., Planche, C., Sellegri, K., 2019. Evidence of New Particle Formation within Etna and Stromboli Volcanic Plumes and Its Parameterization from Airborne In Situ Measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. **124**, 5650–5668. <https://doi.org/10.1029/2018JD028882>
- Sander, R., 2014. Compilation of Kenry's law constants, version 3.99. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **40**, 29615-30521. <https://doi.org/10.5194/acpd-14-29615-2014>
- Schervish, M., Donahue, N.M., 2020. Peroxy radical chemistry and the volatility basis set. *Atmos. Chem. Phys.* **20**, 1183–1199. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1183-2020>
- Seigneur, C., 2019. Air Pollution: Concepts, Theory, and Applications, 1st ed. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781108674614>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1997. Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change., John Wiley and Sons. 1323 p.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons. ISBN: 978-1-118-94740-1
- Sellegri, K., Boulon, J., 2016. Aerosol Nucleation in the Terrestrial Atmosphere. In 'Atmospheric Aerosols' (Eds. Tomasi, C., Fuzzi, S., Kokhanovsky, A.). Wiley. 87–114. <https://doi.org/10.1002/9783527336449.ch2>
- Semeniuk, K., Dastoor, A., 2018. Current state of aerosol nucleation parameterizations for air-quality and climate modeling. *Atmospheric Environment*. **179**, 77–106. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.039>
- Seng, S., 2017. Phototransformation de composés d'intérêt atmosphérique. Etudes spectroscopiques en phase gaz, en matrice cryogénique et à l'échelle des particules individuelles. *Thèse de l'Université de Lille*.
- Seng, S., Lorena Picone, A., Bava, Y.B., Juncal, L.C., Moreau, M., Ciuraru, R., George, C., Romano, R.M., Sobanska, S, Tobon, Y.A., 2018. Photodegradation of methyl thioglycolate particles as a proxy for organosulphur containing droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 19416-19423. <https://doi.org/10.1039/C7CP08658J>

- Shulman, M.L., Charlson, R.J., Davies, E.J., 1997. The effects of atmospheric organics on aqueous droplet evaporation. *Journal of Aerosol Science* **28**, 737-752. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(96\)00469-7](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(96)00469-7)
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 9317–9341. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>
- Song, Y.-C., Haddrell, A.E., Bzdek, B.R., Reid, J.P., Bannan, T., Topping, D.O., Percival, C., and Cai, C., 2016. Measurements and predictions of binary component aerosol particle viscosity. *J. Phys. Chem. A*, **120**, 8123–8137, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07835>
- Song, Y.-C., Lilek, J., Le, J.B., Chan, M.N., Wu, Z., Zuend, A., Song, M., 2021. Viscosity and phase state of aerosol particles consisting of sucrose mixed with inorganic salts. *Atmos. Chem. Phys.* **21**, 10215-10228. <https://doi.org/10.5194/acp-21-10215-2021>
- Stevens, R., Dastoor, A., 2019. A review of the representation of aerosol mixing state in atmospheric models. *Atmosphere*. **10**, 168-224. <https://doi.org/10.3390/atmos10040168>
- Suh, Y., Kang, S., 2008. Acoustic Streaming. In 'Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics' (Eds D. Li). Springer, pp. 25–33 . https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8_12
- Sun, X., Zhang, C., Zhao, Y., Bai, J., He M., 2012. Kinetic study on the linalool ozonolysis reaction in the atmosphere. *Canadian Journal of Chemistry*., **90**. <https://doi.org/10.1139/v2012-001>
- Szmigielski, R., Surratt, J.D., Gomez-Gonzalez, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2007. 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, **34**, L24811. <https://doi.org/10.1029/2007GL031338>
- Tanarhte, M., Bacer, S., Burrows, S.M., Huffman, J.A., Pierce, K.M., Pozze, A., Sarda-Estève, R., Savage, N.J., Lelieveld, J., 2018. Global modeling of primary biological particle concentrations with the EMAC chemistry-climate model. *Atmos. Chem. Phys. Discuss. [Preprint]*. <https://doi.org/10.5194/acp-2018-361>
- Tang, I.N., Munkelwitz, R., 1993. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment*, **27A**; 467-473.

- Tang, M., Chan, C.K., Jie Li, Y., Su, H., Ma, Q., Wu, Z., Zhang, G., Wang, Z., Ge, M., Hu, M., He, H., Wang, X., 2019. A review of experimental techniques for aerosol hygroscopicity studies. 2019. *Atmos. Chem. Phys.* **19**, 12631-12686. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12631-2019>
- Tasoglou, A., Pandis, S. N. 2015. Formation and chemical aging of secondary organic aerosol during the β -caryophyllene oxidation. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 6035–6046, <https://doi.org/10.5194/acp-15-6035-2015>
- Tian, Y.-R., Holt, R. G., Apfel, R., 1993. Deformation and location of an acoustically levitated liquid drop. *The Journal of the Acoustical Society of America*, **93**. <https://doi.org/10.1121/1.405721>
- Tobon, A., El Hajj, D., Seng, S., Bengrad, F., Moreau, M., Visez, N., Chiapello, I., Crumeyrolle, S., Choël, M., 2021. Impact of the particle mixing state on the hygroscopicity of internally mixed sodium chloride–ammonium sulfate single droplets: a theoretical and experimental study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 14391-14403. . <https://doi.org/10.1039/D1CP01574E>
- Tomasi, C., Lupi, A., 2016. Primary and Secondary Sources of Atmospheric Aerosol. In 'Atmospheric Aerosols' (Eds. Tomasi, C., Fuzzi, S., Kokhanovsky, A.). Wiley, 1–86. <https://doi.org/10.1002/9783527336449.ch1>
- Tong, Y.-K., Liu, Y., Leng, X., Wang, J., Zhao, D., Wu, Z., Ye, A., 2022. The relative humidity-dependant viscosity of single quasi aerosol particles and possible implications for atmospheric aerosol chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 10514-10523. <https://doi.org/10.1039/D2CP00740A>
- Ullmann, D.A., Hinks, M. L., Maclean, A.M., Butenhoff, C.L., Grayson, J.W., Barsanti, K., Jimenez, J.L., Nizkorodov, S.A., Kamal, S., Bertram, A.K., 2019. Viscosities, diffusion coefficients, and mixing times of intrinsic fluorescent organic molecules in brown limonene secondary organic aerosol and tests of the Stokes–Einstein equation. *Atmos. Chem. Phys.*, **19**, 1491–1503. <https://doi.org/10.5194/acp-19-1491-2019>
- Väisänen, O., Ruuskanen, A., Ylisirniö, A., Miettinen, P., Portin, H., Hao, L., Leskinen, A., Komppula, M., Romakkaniemi, S., Lehtinen, K.E.J., and Virtanen, A. 2016. In-cloud measurements highlight the role of aerosol hygroscopicity in cloud droplet formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 10385–10398, <https://doi.org/10.5194/acp-16-10385-2016>
- Vázquez, G., Alvarez, E., Navaza, J.M., 1995. Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **40**, 611-614. <https://doi.org/10.1021/jc00019a016>

- Volkamer, R., Jimenez, J.L., Martini, F.S., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J., 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*. **33**. <https://doi.org/10.1029/2006GL026899>
- Wang, B., O'Brien, R.E., Kelly, S.T., Shilling, J.E., Moffet, R.C., Gilles, M.K., and Laskin, A. 2015. Reactivity of liquid and semisolid secondary organic carbon with chloride and nitrate in atmospheric aerosols, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 4498–4508, <https://doi.org/10.1021/jp510336q>
- Wang, H., Ding, J., Xu, J., Wen, J., Han, J., Wang, K., Shi, G., Feng, Y., Ivey, C.E., Wang, Y., Nenes, A., Zhao, Q., Russell, A.G., 2019a. Aerosols in an arid environment: The role of aerosol water content, particulate acidity, precursors, and relative humidity on secondary inorganic aerosols. *Science of the Total Environment*. **646**, 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.321>
- Wang, R., Huang, Y., Cao, G., 2020. Heterogeneous oxidation of isoprene SOA and toluene SOA tracers by ozone. *Chemosphere*. **249**, 126258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126258>
- Wang, S., Wu, R., Berndt, T., Ehn, M., Wang, L., 2017. Formation of Highly Oxidized Radicals and Multifunctional Products from the Atmospheric Oxidation of Alkylbenzenes. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 8442–8449. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02374>
- Wang, S., Yin, S., Zhang, R., Yang, L., Zhao, Q., Zhang, L., Yan, Q., Jiang, N., Tang, X., 2019b. Insight into the formation of secondary inorganic aerosol based on high-time-resolution data during haze episodes and snowfall periods in Zhengzhou, China. *Science of the Total Environment*. **660**, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.465>
- Wang, W., Lei, T., Zuend, A., Su, H., Cheng, Y., Shi, Y., Ge, M., Liu, M., 2021. Effect of mixing structure on the water uptake of mixtures of ammonium sulfate and phthalic acid particles. *Atmos. Chem. Phys.*, **21**, 2179–2190. <https://doi.org/10.5194/acp-21-2179-2021>
- Wang, X., Lei, H., Berger, R., Zhang, Y., Su H., Cheng, Y., 2020. Hygroscopic properties of NaCl nanoparticles on the surface: a scanning force microscopy study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 9967-9973. <https://doi.org/10.1039/D0CP00155D>
- Wei, Y., 2020. Chapter 7: Droplet Evaporation under acoustic levitation. In 'Acoustic levitation' (Eds Zang, D.,). Springer.

- Williamson, C.J., Kupc, A., Axisa, D., Bilsback, K.R., Bui, T., Campuzano-Jost, P., Dollner, M., Froyd, K.D., Hodshire, A.L., Jimenez, J.L., Kodros, J.K., Luo, G., Murphy, D.M., Nault, B.A., Ray, E.A., Weinzierl, B., Wilson, J.C., Yu, F., Yu, P., Pierce, J.R., Brock, C.A., 2019. A large source of cloud condensation nuclei from new particle formation in the tropics. *Nature*. **574**, 399–403. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1638-9>
- Winterhalter, R., Dingenen, R.V., Larsen, B.R., Jensen, N.R., Hjorth, J., 2003. LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene by ozone and OH-radicals. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **3**, 1–39, <https://doi.org/10.5194/acpd-3-1-2003>
- Wonaschütz, A., Demattio, A., Wagner, R., Burkart, J., Zíková, N., Vodička, P., Ludwig, W., Steiner, G., Schwarz, J., Hitzenberger, R., 2015. Seasonality of new particle formation in Vienna, Austria – Influence of air mass origin and aerosol chemical composition. *Atmospheric Environment*. **118**, 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.035>
- World health statistics, 2021. Monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. Geneva: World Health Organization. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO
- World health statistics, 2022. Monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. Geneva: World Health Organization. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Wu, L., Li, X., Ro, C.-U., 2019. Hygroscopic behavior of ammonium sulfate, ammonium nitrate and their mixture particles. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. **13**, 196-211. <https://doi.org/10.5572/ajae.2019.13.3.196>
- Wu, L., Becote, C., Sobanska, S., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Song, Y.-C., Ro, C.-U., 2020. Hygroscopic behavior of aerosols generated from solutions of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid, its sodium salts, and its mixtures with NaCl. *Atmos. Chem. Phys.*, **20**, 14103–14122. <https://doi.org/10.5194/acp-20-14103-2020>
- Wu, L., Ro, C.-U., 2020. Aerosol hygroscopicity on a single particle level using microscopic and spectroscopic techniques: A review. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. **14**, 177-209. <https://doi.org/10.5572/ajae.2020.14.3.177>
- Wu, R., Pan, S., Li, Y., Wang, L., 2014. Atmospheric Oxidation Mechanism of Toluene. *J. Phys. Chem. A*. **118**, 4533–4547. <https://doi.org/10.1021/jp500077f>
- Wu, W., Zhao, B., Wang, S., Hao, J., 2017. Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China. *Journal of Environmental Sciences*. **53**, 224–237. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.025>

- Xu, R., Lam, H.K., Wilson, K.R., Davies, J.F., Song, M., Li, W., Tse, W.-L.S., Chan, M.N., 2020. Effect of inorganic to organic mass ratio on the heterogeneous OH reaction rates of erythritol: implications for atmospheric chemical stability of 2-methyltetrols. *Atmos. Chem. Phys.*, **20**, 3879. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3879-2020>
- Yao, M., Zhao, Y., Hu, M., Huang, D., Wang, Y., Yu, J.Z., Yan, N., 2019. Multiphase Reactions between Secondary Organic Aerosol and Sulfur Dioxide: Kinetics and Contributions to Sulfate Formation and Aerosol Aging. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **6**, 768–774. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00657>
- Yao, Y., Curtis, J. H., Ching, J., Zheng, Z., Riemer, N., 2022. Quantifying the effects of mixing state on aerosol optical properties. 2022. *Atmos. Chem. Phys.*, **22**, 9265–9282. <https://doi.org/10.5194/acp-22-9265-2022>
- Yarin, A.L., Brenn, G., Kastner, O., Rensink, D., Tropea, C. 1999. Evaporation of acoustically levitated droplets. *Journal of fluid mechanics*, **399**, 151-204. <https://doi.org/10.1017/S0022112099006266>
- Yazar, K., Johnsson, S., Lind, M.-L., Boman, A., Lidén, C., 2011. Preservatives and fragrances in selected consumer-available cosmetics and ingredients. *Cont. Derm.*, **64**, 265-272. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.2010.01828.x>
- You, Y., Smith, M.L., Song, M., Martin, S.T., Bertram, A.K., 2014. Liquid–liquid phase separation in atmospherically relevant particles consisting of organic species and inorganic salts. *International Reviews in Physical Chemistry*, **33**, 43-77. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2014.890786>
- Younglove, B., McCarty, R. D., 1979. Thermodynamic properties of nitrogen gas derives from measurements of sound speed. **Nasa Reference publication 1051**.
- Zaitone, B. A., 2018. Oblate spheroidal droplet evaporation in an acoustic levitator. *Int. J. Heat Mass Transf.* **126**, 164–172.
- Zhang, B., 2020. The Effect of Aerosols to Climate Change and Society. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, **8**. <https://doi.org/10.4236/gep.2020.88006>
- Zhang, F., Peng, J., Chen, L., Colling, D., Li, Y., Jiang, S., Liu, J., Zhang, R., 2022. The effect of black carbon aging from NO₂ oxidation of SO₂ on its morphology, optical and hygroscopic properties. *Environmental Research*. **212**, 113238-113246. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113238>

- Zhang, J., Yang, L., Mellouki, A., Chen, J., Chen, X., Gao, Y., Jiang, P., Li, Y., Yu, H., Wang, W., 2018. Atmospheric PAHs, NPAHs, and OPAHs at an urban, mountainous, and marine sites in Northern China: Molecular composition, sources and ageing. *Atmospheric Environment*. **173**, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.002>
- Zhang, S., Wu, J., Fan, W., Yang, Q., Zhao, D., 2020. Review of aerosol optical depth retrieval using visibility data. *Earth-Sci. Rev.* **200**, 102986-103010. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102986>
- Zhang, Z., Liu, K., Zang, D., 2020. Chapter 5: *Dynamics of Acoustically Levitated Drops*. In 'Acoustic levitation' (Eds Zang, D.,). Springer.
- Zhao, R., Lee, A.K.Y., Wang, C., Wania, F., Wong, J. P. S., Zhou, S., Abbatt, J.P.D., 2017. The Role of Water in Organic Aerosol Multiphase Chemistry: Focus on Partitioning and Reactivity. In 'Advances in Atmospheric Chemistry (Volume 1) (Eds Barker, J. R., Steiner, A. L., Wallington, T. J.), 95-184. https://doi.org/10.1142/9789813147355_0002
- Zhao, S., Wallaschek, J., 2011. A standing wave acoustic levitation system for large planar objects. *Arch. Appl. Mech.*, **81**, 123-139. <https://doi.org/10.1007/s00419-009-0401-3>
- Zhi, M., Zhang, X., Zhang, K., Ussher, S. J., Lv, W., Li, J., Gao, J., Luo, Y., Meng, F., 2021. The characteristics of atmospheric particles and metal elements during winter in Beijing: size distribution, source analysis and environmental risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **211**, 111937-111945. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111937>
- Zhou, Y., Wang, Q., Zhang, X., Wang, Y., Liu, S., Wang, M., Tian, J., Zhu, C., Huang, R., Zhang, Q., Zhang, T., Zhou, J., Dai, W., Cao, J., 2019. Exploring the impact of chemical composition on aerosol light extinction during winter in heavily polluted urban area of China. *Journal of Environmental Management*. **247**, 766-775. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.100>
- Zieger, P., Väisänen, O., Corbin, J. C., Partridge, D. G., Bastelberger, S., Mousavi-Fard, M., Rosati, B., Gysel, M., Krieger, U. K., Leck, C., Nenes, A., Riipinen, I., Virtanen, A., Salter, M. E., 2017. Revising the hygroscopicity of inorganic sea salt particles. *Nature Communications*. **8**, 15883-15892.
- Zuend, A., Marcolli, C., Luo, B. P., and Peter, T., 2008. A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 4559–4593. <http://www.atmos-chem-phys.net/8/4559/2008/>

Annexes

ANNEXE 1 : Calcul DFT des modes de vibrations infrarouge du MBTCA

Les calculs théoriques de chimie quantique ont également permis de déterminer les spectres infrarouges théoriques de la molécule d'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA). Les attributions des différents modes sont récapitulées dans le Tableau ci-dessous.

Gamme de nombre d'onde théorique (cm ⁻¹)	Intensité des bandes IR	Proposition d'attribution
3207-3256	3372	ν_{OH}
3111-3134	554	ν_{OH,CH,CH_2,CH_3}
3059-3102	27	ν_{CH,CH_2,CH_3}
1706-1695	1032	ν_{CO}
1497-1522	31	δ_{CH_3}
1490	5	δ_{CH_2,CH_3}
1479-1482	16	δ_{C-OH}
1472	32	δ_{CH_2}
1450-1466	141	δ_{C-OH}
1402-1424	13	δ_{CH_3}
1375	38	δ_{C-OH,CH,CH_2}
1362	10	δ_{CH,CH_2}
1334	140	δ_{C-OH}
1328	668	δ_{C-OH,CH_2}
1236-1301	133	δ_{C-OH,CH,CH_2}
1222	12	δ_{CH,CH_2}
1148-1190	28	δ_{CH,CH_2,CH_3}
1076	23	$\delta_{squelette\ C-C}$
1048	6	δ_{CH,CH_2,CH_3}
1033	13	δ_{CH_3}
996-1007	254	δ_{OH}
973	1	δ_{CH_3}
960-963	2	δ_{OH}
946	3	δ_{CH_3}
944	8	δ_{OH}
914	3	$\delta_{C-O,C-OH,CH_2,CH_3}$
897	25	δ_{CH,CH_2,CH_3}
811-854	14	$\delta_{C-O,C-OH,CH_2}$
774	3	$\delta_{C-O,C-OH,CH_3}$
747	6	$\delta_{C-O,C-OH,CH_2}$
645-700	51	$\delta_{C-O,C-OH,CH,CH_2,CH_3}$
568-589	17	$\delta_{C-O,C-OH,CH,CH_2,CH_3}$

ANNEXE 2 : Calcul théorique des coefficients d'activité (AIOM-FAC)

Le modèle AIOM-FAC (Aerosol Inorganic-Organic Mixtures - Functional groups Activity Coefficients) a également été utilisé ici, afin de calculer les coefficients d'activité des molécules présentes en phase particulaire. Ce modèle a été conçu pour calculer les coefficients d'activité de différentes espèces inorganiques et organiques d'intérêt atmosphérique en mélange. Les coefficients d'activité sont des paramètres dépendant de la température, qui décrivent un comportement de mélange non idéal dans les solutions. L'objectif de ces calculs était de mieux comprendre l'impact des mélanges sels inorganiques – organiques sur les processus de vieillissement atmosphérique et notamment les processus d'évaporation.

Dans un premier temps, le modèle a été testé sur des mélanges dont les données expérimentales étaient disponibles (eau – acide acétique, eau- éthanol ...). Les résultats théoriques ont montré des écarts non négligeables avec les résultats expérimentaux. Le modèle a ensuite été utilisé sur des mélanges composés de molécules plus complexes, non renseignées dans le logiciel. Les résultats n'ont pas montré de réels impacts de la présence de ces composés en solution dans l'eau, du fait de leur très faible concentration dans nos expériences et n'ont de facto pas été implémentés.

<i>Composition particulière</i>	<i>Fraction molaire</i>	<i>Activité de l'eau théorique</i>	<i>Activité du composé organique théorique</i>	<i>Activité de l'eau expérimentale</i>	<i>Activité du composé organique expérimentale</i>	<i>Références</i>
Eau-éthanol	$x(H_2O) = 0,5$ / $x_{\text{éthanol}} = 0,5$	1,388	$\gamma_{\text{Ethanol}} = 1,215$	$\gamma_{H_2O} = 1,442$	$\gamma_{\text{Ethanol}} = 1,261$	<i>d'Avila et al., 1970</i>
Eau-acide acétique	$x(H_2O) = 0,5$ / $x_{\text{acide acétique}} = 0,5$	1,1047	0,94899	1,2302	1,1885	<i>Hansen et al., 1955</i>
Eau-acide Butyrique	$x(H_2O) = 0,5$ / $x_{\text{acide butyrique}} = 0,5$	1,4981	1,0188	1,7783	1,5136	<i>Hansen et al., 1955</i>
Eau-MBTCA	$x(H_2O) = 0,977$ / $x_{\text{MBTCA}} = 0,023$	1,0055	0,6420	-	-	
Eau-acide citrique	$x(H_2O) = 0,977$ / $x_{\text{Acide citrique}} = 0,023$	0,977	0,023	-	-	
Eau – acide 2-méthylglutarique	$x(H_2O) = 0,977$ $x_{\text{acide 2-méthylglutarique}} = 0,023$	1,0056	2,28714	-	-	
Eau- Acide 2,2-diméthylsuccinique	$x(H_2O) = 0,977$ $x_{\text{acide 2-méthylglutarique}} = 0,023$	1,0054	2,0834	-	-	
Eau- linalool	$x(H_2O) = 0,99982$ / $x_{\text{linalool}} = 0,00018$	1,0000	$1,83961 \times 10^4$	-	-	
Eau- acide pinonique	$x(H_2O) = 0,99947$ / $x_{\text{acide pinonique}} = 0,00053$	1,0000	$2,65 \times 10^2$	-	-	

Annexe 3 : Méthode de calcul du diamètre final des particules à l'équilibre

Le diamètre final à l'équilibre des gouttelettes est calculé à partir du diamètre de la particule sèche, de sa tension superficielle, du volume molaire d'eau dans la particule et du RH en utilisant une théorie basée sur Köhler modifiée par *Petters et Kreidenweis* :

$$S = \frac{(d_f^3 - d_d^3)}{(d_f^3 - d_d^3 \times (1 - \kappa))} \times \exp\left(\frac{4 \times \sigma \times V_w^0}{R \times T \times d_f}\right) \quad (\text{S5})$$

Avec d_f et d_d les diamètres des particules à l'équilibre et sèches, respectivement, κ est le coefficient "kappa" pour la composition des particules qui est calculé en utilisant AIOMFAC, σ est la tension de surface de la particule, T est la température et V_w^0 le volume molaire de l'eau liquide dans la particule.

Les diamètres à l'équilibre expérimentaux et théoriques de particules de sels à différentes concentrations sont récapitulés dans le Tableau suivant :

Concentration initiale (mol.L ⁻¹)	Diamètre initial mesuré – d_0 (μm)	Diamètre final mesuré - d_f (μm)	Diamètre final théorique - d_f (μm)
Goutte de NaCl			
0,1	213	88	78
1	91	70	69
2	170	153	162
4.3	151	153	175
Goutte de (NH ₄) ₂ SO ₄			
0,1	157	65	61
0,5	203	130	124
1	156	123	124
2	200	198	193
4,3	202	220	251

Annexe 4 : Publication

Atmos. Chem. Phys., 20, 14103–14122, 2020
https://doi.org/10.5194/acp-20-14103-2020
© Author(s) 2020. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access
EGU

Hygroscopic behavior of aerosols generated from solutions of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid, its sodium salts, and its mixtures with NaCl

Li Wu¹, Clara Becote^{2,3,4}, Sophie Sobanska², Pierre-Marie Flaud^{3,4}, Emilie Perraudin^{3,4}, Eric Villenave^{3,4}, Young-Chul Song¹, and Chul-Un Ro¹

¹Department of Chemistry, Inha University, Incheon, South Korea

²Institut des Sciences Moleculaires, UMR CNRS 5255, University of Bordeaux, Talence, France

³University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, 33405 Talence CEDEX, France

⁴CNRS, EPOC, UMR 5805, 33405 Talence CEDEX, France

Correspondence: Chul-Un Ro (curo@inha.ac.kr)

Received: 30 April 2020 – Discussion started: 29 May 2020

Revised: 13 October 2020 – Accepted: 13 October 2020 – Published: 20 November 2020

Abstract. MBTCA (3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid), a low-volatile, highly oxidized, secondary-generation product of monoterpenes, is one of the most relevant tracer compounds for biogenic secondary organic aerosols (SOAs). In this study, laboratory-generated, micrometer-sized, pure-MBTCA, mono-/di-/trisodium MBTCA salts and MBTCA–NaCl mixture aerosol particles of four mixing ratios (molar ratios = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, and 2 : 1) were examined systematically to observe their hygroscopic behavior by varying the relative humidity (RH) using in situ Raman microspectrometry (RMS) assembled with either a see-through impactor, where the particles were deposited on a Si wafer, or a levitation system. The pure MBTCA droplets effloresced at RH = ~30%–57.8% and did not deliquesce until RH > 95%. The mono- and disodium MBTCA salt aerosols did not show clear efflorescence RH (ERH) and deliquescence RH (DRH). In contrast, the trisodium MBTCA salt exhibited ERH = ~44.4%–46.8% and DRH = ~53.1% during the hygroscopic experiment cycle. The mixture aerosols generated from solutions of MBTCA : NaCl = 1 : 1 and 2 : 1 showed no visible ERH and DRH in the see-through impactor because of the partial and total consumption of NaCl, respectively, through chemical reactions during the dehydration process. The mixture particles with a 1 : 1 molar ratio in the levitation system exhibited a clear DRH at ~71% and ERH at ~50%. This suggests less reaction between the mixtures and a larger portion of NaCl remaining in the levitation system. The other mixtures

of MBTCA : NaCl = 1 : 2 and 1 : 3 displayed single-stage efflorescence and deliquescence at ERH = ~45%–50% and DRH = ~74%, respectively, because of the considerable amount of NaCl present in the mixture aerosols in both systems. Observations and Raman analyses indicated that only monosodium MBTCA salt aerosols could be formed through a reaction between MBTCA and NaCl. The reaction occurred more rapidly with a more elevated concentration of either MBTCA or NaCl, and the controlling factor for the reactivity of the mixtures depended mostly on the availability of H⁺ dissociated from the MBTCA tricarboxylic acid. The lower degree of reaction of the mixture particles in the levitation system might be caused by the relatively airtight circumstance inside, i.e., less release of HCl. The study revealed that the interactions between the MBTCA and NaCl could modify the properties of the organic acid in the atmosphere, leading to enhanced capability of the probable heterogeneous chemistry in the aqueous aerosols.

1 Introduction

Chemical processes, such as gas-phase oxidations of airborne biogenic and anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) by ozone (O₃), hydroxyl radical (OH), and nitrate radical (NO₃) and their condensed-phase reactions with preexisting aerosols can promote the formation

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

of increasingly oxidized and less volatile secondary organic aerosols (SOAs). SOAs are a ubiquitous and dominant fraction of the fine-aerosol mass that exists as liquid, amorphous solid, semisolid, and phase-separated aerosol particles (Jang et al., 2002; Hallquist et al., 2009; Jimenez et al., 2009; Virtanen et al., 2010; Koop et al., 2011; Bateman et al., 2015b; Shrivastava et al., 2015; Bernard et al., 2016; Pajunaja et al., 2016; Freedman, 2017; Shrivastava et al., 2017; Kim et al., 2018; Srivastava et al., 2018; Liu et al., 2019; Slade et al., 2019; Song et al., 2019; Wu et al., 2019a). These aerosols are of critical importance because of their ability to scatter and absorb solar radiation directly, to affect the number of CCN (cloud condensation nuclei) through the formation of new particles and the growth of preexisting particles, and further impact the climate and human health (Haywood and Boucher, 2000; Topping et al., 2013; Pöschl and Shiraiwa, 2015; Reid et al., 2018; Marsh et al., 2019). SOAs are highly dynamic, multiphase chemical systems with a range of volatility and solubility, and model simulations have claimed that the phase state of SOAs differs according to the global locations and altitudes, with an evolving relative humidity (RH), temperature, and particle composition (Kroll and Seinfeld, 2008; Shiraiwa et al., 2017).

Oxidative products of biogenic VOCs, such as monoterpenes (e.g., α - and β -pinenes), act as a dominant source of SOAs as they have high emission rates on a global scale and give considerable SOA yields, and they play a central role in new particle formation (Guenther et al., 1995; Lignell et al., 2013; Mutzel et al., 2016; Holopainen et al., 2017). Carboxylic-acid-containing organic compounds comprise a large fraction of SOAs in the Northern Hemisphere (Yatavelli et al., 2015). An extremely low-volatile tricarboxylic acid, 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA; $C_8H_{12}O_6$), has become one of the most relevant tracer compounds for terpene SOAs (Jaoui et al., 2005; Szmigielski et al., 2007; Zhang et al., 2010; Donahue et al., 2012; Müller et al., 2012; Lai et al., 2015; Sato et al., 2016). In addition, it is also one of a few well-known compounds with a high O : C ratio that is formed in the oxidation of VOCs (Dunne et al., 2016). MBTCA is a second- or later-generation reaction product from monoterpenes by the OH-initiated oxidation of pinonic acid (PA) in the gaseous and aqueous phases and even at the air–water interface (Müller et al., 2012; Praplan et al., 2012; Aljawhary et al., 2016; Enami and Sakamoto, 2016). The MBTCA concentrations were found to be positively correlated with temperature because of the enhanced photochemical production of PA by OH radicals with increasing temperature (Hu et al., 2008; Zhang et al., 2010; Gómez-González et al., 2012; Miyazaki et al., 2012). A further reaction between MBTCA and OH radicals can result in CO_2 loss (Kostenidou et al., 2018). MBTCA was first observed in the Amazon Basin and in summer aerosols from Ghent, Belgium (Kubátová et al., 2000; Kubátová et al., 2002). The compound was later found in the USA (Jaoui et al., 2005), Europe (Fu et al., 2009; Kourtchev et al., 2009; Zhang et al., 2010; Yasmeen et

al., 2011; Gómez-González et al., 2012; Vogel et al., 2013; Kammer et al., 2018; Vlachou et al., 2019), Japan (Miyazaki et al., 2012), the polar regions (Hu et al., 2013), China (Hu et al., 2008; Ding et al., 2012; Li et al., 2013; Fu et al., 2014; Kang et al., 2018; Hong et al., 2019), and Australia (Cui et al., 2019). In addition, it has been observed in forest, marine, mountainous, urban, and rural aerosols, with its levels ranging from 0.03 to 100 ng m^{-3} , and the level was generally higher in the fine-particle fraction than in the coarse fraction (Zhang et al., 2010).

The ability of the aerosol particles to take up water in the air is dependent on one of the most important physicochemical properties, i.e., the hygroscopicity (Jimenez et al., 2009; Chu et al., 2014; Tang et al., 2019; Wu and Ro, 2020). Hygroscopicity can help better understand the (i) aerodynamic properties, (ii) cloud droplet nucleation efficiency, (iii) optical properties, and (iv) physicochemical changes through complicated heterogeneous chemical reactions of aerosol particles with various atmospheric gas-phase species. MBTCA was predicted to partition significantly into aerosol liquid water (ALW; Aljawhary et al., 2016). Therefore, a study on the hygroscopic behavior of MBTCA is important for understanding its phase states better when it interacts with water vapor at different RHs as well as its impacts on heterogeneous chemical reactions, atmospheric environment, and human health (Parsons et al., 2004; Mikhailov et al., 2009; Bateman et al., 2015a; Freedman, 2017; Slade et al., 2019). Atmospheric particles typically involve complex internal mixtures of organic and inorganic compounds (Shrivastava et al., 2017; Karadima et al., 2019). The interactions between organic and inorganic compounds may alter the chemical compositions of SOAs, which in turn affect their physicochemical properties, such as hygroscopicity (Rudich et al., 2007; Wu et al., 2011; Wang et al., 2015; Jing et al., 2016; Wang et al., 2018). Dicarboxylic acids (DCAs) can undergo reactions with inorganics, such as NaCl, resulting in Cl depletion and HCl liberation (Ma et al., 2013; Li et al., 2017). On the other hand, the interactions between tricarboxylic acids and inorganics have never been investigated.

In this study, *in situ* Raman microspectrometry (RMS) was used to examine the hygroscopic behavior, evolution of the chemical composition, phase states, and microstructures as well as chemical reactivity of laboratory-generated, micrometer-sized aerosols generated from a pure MBTCA solution, mono-/di-/trisodium MBTCA salt solutions, and MBTCA–NaCl mixture solutions. RMS was assembled with either a see-through impactor, where the particles were deposited on a Si wafer, or a levitation system. The particles on the Si wafer were exposed to a hygroscopic measurement cycle, where they experienced a dehydration process first (by decreasing RH from $\sim 95\%$ to $\sim 1\%$), followed by a humidification process (by increasing RH from $\sim 1\%$ to $\sim 95\%$). The particles in the levitation system experienced a humidification process first (by increasing the RH from $\sim 10\%$ to $\sim 80\%$) after quenching from droplets, followed

by a dehydration process (by decreasing RH from $\sim 80\%$ to $\sim 10\%$). The deposited particles ($\sim 6.5\ \mu\text{m}$ size on average in this study) may have some influences from the collecting substrate such as a facilitated heterogeneous nucleation, which can be eliminated in the levitation system due to the substrate-free and contactless properties. However, the particles in the levitation system are generally large in size ($\sim 80\ \mu\text{m}$ on average in this study), which is less atmospherically relevant. And thus, the analysis of the particles in both systems is expected to give more detailed information on the hygroscopic behavior of MBTCA aerosols. NaCl, one of the major components of marine aerosols, was selected as the inorganic component since it was previously reported that organic acids contributed significantly to Cl depletion through a reaction with NaCl (Laskin et al., 2012). In situ Raman analysis could clearly identify MBTCA and its sodium salts during the hygroscopicity measurement despite NaCl being Raman inactive. To the best of the authors' knowledge, this is the first study on the hygroscopic behavior and chemical reactivity of MBTCA and its sodium salts thus far. The results are expected to promote more precise thermodynamic models (Clegg et al., 2003). The phase transitions were observed by monitoring the size changes together with the Raman spectra evolutions of the aerosol particles as a function of the RH. RMS can provide information on chemical functional groups, water contents, molecular interactions, and phase states of the aerosol particles. Such data can help understand the hygroscopic behavior of complex aerosol particles better (Lee et al., 2008; Li et al., 2017; Wang et al., 2017). The molecular characterization of organic aerosols can provide better insights into the potential mechanisms of SOA formation and transformation (or aging; Hallquist et al., 2009). Scanning electron microscopy (SEM)–energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping was used to examine the elemental composition distribution in effloresced particles.

2 Experimental section

2.1 Sample preparation

Pure 0.3 M solutions of NaCl ($> 99.9\%$ purity, Sigma-Aldrich) and MBTCA (98%; Toronto Research Chemicals, TCR) were prepared. The mixture solutions of MBTCA and NaCl were prepared with molar mixing ratios of MBTCA : NaCl = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, and 2 : 1. Mono-/di-/trisodium MBTCA salt solutions were obtained by mixing MBTCA and NaOH ($> 99.9\%$ purity; Sigma-Aldrich) with molar ratios of MBTCA : NaOH = 1 : 1, 1 : 2, and 1 : 3, respectively. A mixture solution of MBTCA and monosodium MBTCA salt with a molar mixing ratio of 1 : 1 was prepared as well. All the solutions were made by dissolving the chemicals in the ultrapure deionized (DI) water (18 M Ω ; Millipore Direct-QTM). Aerosol particles were generated by nebulizing the solutions using a single jet atomizer (HCT4810) on

the Si wafer substrates (MTI Corporation; 99.999% purity). The size of the droplets examined at RH $> 90\%$ ranged from 1 to 15 μm .

2.2 In situ Raman microspectrometry (RMS) for particles deposited on a Si wafer

During the hygroscopic measurements, in situ RMS was performed under a controlled RH to observe the hygroscopic behavior, structural changes, and chemical compositional variations in the aerosols generated from the solutions. The apparatus consisted of three parts: (a) see-through impactor, (b) Raman microscope or spectrometer, and (c) humidity-controlling system. The Si wafer substrate was mounted on the impaction plate in the see-through impactor. A more detailed discussion of the impactor and humidity-controlling system can be found elsewhere (Gupta et al., 2015). Briefly, the RH inside the impactor was controlled by mixing dry and wet (saturated with water vapor) N₂ (99.999% purity) gases. The total flow rates of 4 L min⁻¹ of the dry and wet N₂ gases were controlled by two mass flow controllers to obtain the desired RH in the range of $\sim 1\%$ – 95% , which was monitored using a digital hygrometer (Testo 645). The digital hygrometer was calibrated using a dew-point hygrometer (M2 Plus-RH, GE) to provide RH readings with $\pm 0.5\%$ reproducibility. The Raman spectra and optical images of the aerosol particles were recorded by Labspec6 using a confocal Raman microspectrometer (XploRA, Horiba Jobin Yvon) equipped with a $\times 50$, 0.5 numerical aperture objective (Olympus). An excitation laser with a wavelength of 532 nm and 6 mW power was used, and the scattered Raman signals were detected at specific RHs during the hygroscopic measurements using an air-cooled multichannel charge-coupled device (CCD) detector. The data acquisition time for each measurement was 120 s. The spectral resolution was 1.8 cm⁻¹ using 1800 grooves mm⁻¹. The optical images were recorded continuously in RH = 1% steps with a size of 904 pixels \times 690 pixels during the first dehydration (by decreasing RH from $\sim 95\%$ to $\sim 1\%$), followed by the humidification (by increasing RH from $\sim 1\%$ to $\sim 95\%$) experiments using a top video camera assembled in the Raman instrument and processed using an image analysis software (Matrox, Inspector v9.0). Each humidity condition was sustained for at least 2 min in order to provide enough time for condensing or evaporating of water. The changes in particle size with the RH were monitored by measuring the particle 2-D area in the optical images to generate hygroscopic curves. These curves are represented by the area ratio (A/A_0) as a function of RH, where the 2-D projected aerosol area at a given RH (A) is divided by that at the end of the dehydration process (A_0 ; Ahn et al., 2010). All hygroscopic experiments were conducted at room temperature ($T = 22 \pm 1^\circ$). Aerosol particles generated from a pure-NaCl aqueous solution to check the accuracy of the system showed typical hysteresis curves with deliquescence RH (DRH) = $75.5 (\pm 0.5)\%$ and

efflorescence RH (ERH) = 46.3–47.6 %, as shown in Fig. S2 in the Supplement, which are consistent with the theoretical and reported values.

2.3 SEM–EDX X-ray mapping of effloresced particles deposited on Si wafer

SEM–EDX X-ray mapping was performed for effloresced particles to determine the morphology and spatial distribution of the chemical elements after the hygroscopicity measurements of individual particles (Ahn et al., 2010; Gupta et al., 2015). The measurements were carried out using a Jeol JSM-6390 scanning electron microscope equipped with an Oxford Link super atmospheric thin window (SATW) EDX detector. The resolution of the detector was 133 eV for Mn $K\alpha$ X-rays. The X-ray spectra and elemental X-ray maps were recorded under the control of Oxford INCA Energy software. A 10 kV accelerating voltage and 0.7 nA beam current were used, and the typical measuring time for the elemental mapping was 5 min. An elemental quantification procedure, which is well described elsewhere (Wu et al., 2019a), was used for obtaining the elemental concentration.

2.4 In situ RMS assembled with a levitation system

The levitation experimental setup consisted of coupling an acoustic (ultrasonic) levitator equipped with an environmental cell to an RMS, as shown in Fig. S1. The theory of acoustic levitation is described in detail elsewhere (Seaver et al., 1989). An ultrasonic levitator was modified (APOS BA 10, Tec5, Germany) to be installed within an environmental levitation cell consisting of two quartz windows, allowing the particle analysis (Seng et al., 2018). Two inlet/outlet valves were used for gas supplies to modify the relative humidity (RH) inside the cell. A sensor (SHT75 Sensirion) was placed in the cell to control the RH and temperature. The RH inside the chamber was controlled by mixing dry and wet Ar gases with a flow rate of 200 mL min⁻¹ in the range of 10 %–80 % (± 1 %) RH, and the temperature was $T = 25 \pm 3$ °C, making the experiments close to static-flow conditions. The control of humidity and temperature allows limited droplet evaporation and long-term monitoring of the particles. The RMS measurements were performed with a LabRAM HR Evolution confocal spectrometer (Horiba Scientific, S.A) at certain RHs first during humidification and then during dehydration. The instrument was equipped with a $\times 50$, 0.45 numerical aperture Olympus objective (working distance, WD = 13.8 mm) and a He–Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm, 6 mW) with a theoretical lateral resolution of ~ 2 μ m and a depth of the laser focus corresponding to 16 μ m with a Δz limit $\geq \pm 3$ μ m. The cell was mounted on an XYZ stage under the objective, allowing an adjustment of the droplet to the optimal position for the measurements. The mean size of the initial droplet injected in the levitator was 80 μ m. The Raman

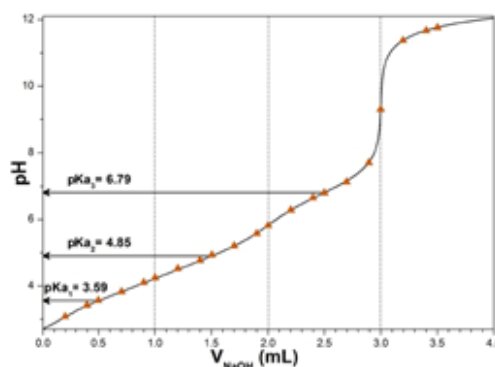
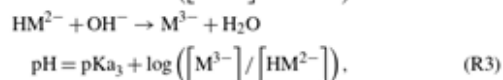
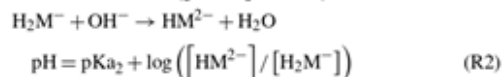
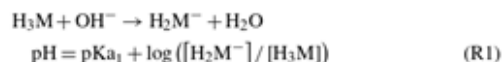


Figure 1. Calculated titration curve for MBTCA, noted as H₃M in this figure. The experimental data are shown as orange triangles. A total of 5 mL of 0.02 M H₃M was titrated with a 0.1 M NaOH solution.

spectra and optical images recorded at specific RHs were analyzed similarly to those obtained on the Si wafer.

2.5 Measurement of acid dissociation constants of MBTCA

MBTCA is a tricarboxylic acid with three acid dissociation constants. To determine the three constants, a 0.02 M, 5 mL MBTCA solution was titrated with a 0.1 M NaOH solution, where the constants were determined based on the Henderson–Hasselbalch equations (Harris, 2012):



where H₃M, H₂M⁻, HM²⁻, and M³⁻ represent aqueous MBTCA and mono-, di-, and trisodium MBTCA anions, respectively. The pK_{a1}, pK_{a2}, and pK_{a3} are the pHs when [H₃M], [H₂M⁻], and [HM²⁻] equal [H₂M⁻], [HM²⁻], and [M³⁻], respectively, during the acid–base titration. Specifically, when NaOH was added at 0.5, 1.5, and 2.5 mL, the corresponding pHs of the solution are the three constants, which were 3.59, 4.85, and 6.79. Figure 1 shows the calculated titration curve of MBTCA using the three determined Ka values, which is the same as the experimentally obtained titration data, supporting the validity of the Ka values, which were not reported so far.

3 Results and discussion

3.1 Hygroscopic behavior of pure MBTCA particles

Wet-deposited MBTCA aerosols generated by the nebulization from a pure MBTCA solution exhibited three different types of hygroscopic behaviors, which are termed types 1, 2, and 3. As shown in Fig. 2, during the dehydration process, the exemplar droplets of types 1 and 2 shrank continuously with decreasing RH due to water evaporation until RHs of 58.4 % and 40 % and then effloresced promptly at RH = 57.8 % and gradually at RH = 39 %–35 %, respectively. The effloresced particles maintained their size and shape with further decreases in RH, whereas the type 3 aerosols decreased continuously in size without a distinct change from RH = 94 % to RH = 3 % during the dehydration process. During the humidification process, type 1 and 2 particles kept the same size and shape until RH = ~90 %, while type 3 particles experienced a gradual shrinkage at RH = 34 %–36.7 % and remained the same until RH = ~85 %. Figure 2 also presents the corresponding optical images and in situ Raman spectra to assess the structural evolution of the MBTCA aerosols during the dehydration and humidification processes. Briefly, Raman peaks at ~1411–1420, ~1460 and ~2950, ~1660–1730, and ~3420–3475 cm^{-1} are for vibrations of C=O from COO^- , CH, C=O from COOH, and OH from water, respectively (Edsall, 1937; An et al., 2016). The redshift of the C=O peak (from COOH) from 1715 to 1660 cm^{-1} with decreasing FWHM (full width at half height), which is consistent with the standard MBTCA crystal, and the irregular shape and rough surface of type 1 and 2 aerosols at RH = 57.8 % and 35 %, respectively, confirmed that the particles effloresced into a solid phase. The optical images in the inset above the hygroscopic curve of the type 2 particles showed gradual efflorescence at RH = 39 %–35 %. The water peak at ~3475 cm^{-1} disappeared as well after the efflorescence. In contrast, type 3 aerosols maintained a circular morphology until RH = 3 %, as shown in the optical images in Fig. 2, even though an overlapped C=O (from COOH) peak at 1660–1680 cm^{-1} appeared during the dehydration process, and the water peak became undetectable, as shown in the Raman spectra at RHs of 45 % and 3 %, suggesting an amorphous and solid state as well as the presence of an activation barrier or diffusional resistance to homogeneous nucleation required for the crystallization of MBTCA droplets as efflorescence is a kinetically controlled process (Martin, 2000; Freedman, 2017). Previous studies reported that α -pinene SOAs were very likely to exist as a highly viscous semisolid or even glassy state at low humidity (Saukko et al., 2012; Renbaum-Wolff et al., 2013; Berkemeier et al., 2014; Dette et al., 2014; Kidd et al., 2014; Song et al., 2016; Lessmeier et al., 2018). In addition, many organic substances, such as carboxylic acids, carbohydrates, and proteins, tend to form amorphous rather than crystalline phases upon the drying of aqueous-solution droplets (Mikhailov et al., 2009).

During the humidification process, the Raman spectra and morphology remained unchanged for type 1 and 2 particles until RH = ~90 %, where a slight decrease in morphology was observed due to structural rearrangements by the absorption of moisture on the lattice imperfections (Gysel et al., 2002). Besides, the substrate can also affect this shrinkage. The hydrophilic substrate (such as the Si wafer used in this study) especially seems to favor the phenomenon (Eom et al., 2014). Type 3 particles during the humidification process became irregular in shape, and the overlapped C=O (from COOH) peak shifted to 1660 cm^{-1} at RH = 36.7 %, as shown in the optical image and Raman spectrum, indicating the formation of solids. With the further increase in RH, particles maintained their size and shape until RH = 85 %, where they started to decrease in size due to a rearrangement in structure. All types of MBTCA particles maintained the crystal phase until RH = 95 %.

Specifically, the types of hygroscopicity of pure MBTCA particles were classified as type 1 (with a prompt efflorescence at ~50 % RH during dehydration), type 2 (with a gradual efflorescence at ~35 % RH during dehydration), and type 3 (with a gradual efflorescence at ~37 % RH during humidification) based on their different behavior when efflorescence occurred. The different efflorescence behavior was attributed to different nucleation mechanisms: heterogeneous nucleation for type 1 and 2 particles (seed-containing) and homogeneous nucleation for type 3 particles (pure). MBTCA powders, which were used for making the MBTCA solution, have an intrinsic unknown impurity of 2 %, and they were used without any purification. When MBTCA powders were dissolved in DI water, and particles were generated by the nebulization of the aqueous solution using N_2 gas, impurities were either absent or associated with the droplets. The impurities existed in type 1 and 2 particles after nebulization, acting as seed crystals to induce efflorescence. Aqueous moieties in particles were reported to effloresce more easily by heterogeneous nucleation in the presence of seeds (Schlenker and Martin, 2005; Li et al., 2014; Gupta et al., 2015). The lower ERH and gradual efflorescence of type 2 compared to type 1 particles might be due to the lower number of impurities. Type 3 particles contain negligible or no seed crystals, and large kinetic barrier and/or diffusional resistance make the formation of the crystal structure difficult owing to the decreasing availability of condensed water during dehydration so that they did not experience any efflorescence. A similar situation was observed for NH_4NO_3 , NaNO_3 , and NH_4HSO_4 particles (Lightstone et al., 2000; Hoffman et al., 2004; Gibson et al., 2006; Kim et al., 2012; Jing et al., 2018; Sun et al., 2018; Wu et al., 2019b). The Si substrates used in this study could also facilitate efflorescence (Eom et al., 2014; Wang et al., 2017). The efflorescence during humidification like type 3 particles was previously reported for Amazonian rain forest aerosols (Pöhlker et al., 2014) and the laboratory-generated NaCl– MgCl_2 mixture particles (Gupta et al., 2015). Thus, this phenomenon is not rare, and it was claimed that the

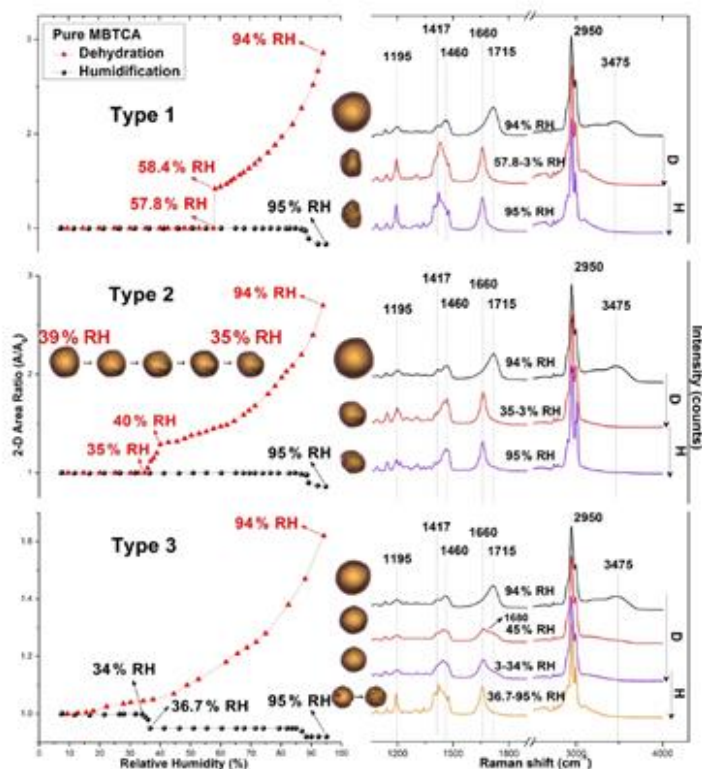


Figure 2. Hygroscopic curves, corresponding optical images, and Raman spectra at specific RHs of three types of pure MBTCA particles. The transition RHs recorded during the dehydration (D) and humidification (H) processes are marked with arrows in the hygroscopic curves.

aerosol particles initially had amorphous or polycrystalline structures and underwent restructuring through kinetic water and ion mobilization in the presence of sufficient condensed water, resulting in overcoming the kinetic barrier and crystallization during humidification.

Among 100 particles, type 1, 2, and 3 particles accounted for approximately 25 %, 5 %, and 70 %, respectively, suggesting that MBTCA has a slow homogeneous nucleation rate. Based on the experimental results, MBTCA droplets have DRH > 95 % and ERH = 30 %–58 %. This is the first study reporting the hygroscopic properties of MBTCA. A previous study showed that MBTCA was not hydrated significantly in the ambient atmosphere (Kildgaard et al., 2018), and our results also implied that the MBTCA solids stay in the air once they effloresced, based on our results.

3.2 Hygroscopic behavior of mono-/di-/trisodium MBTCA salt aerosols

The hygroscopicity and Raman spectra of mono-/di-/trisodium MBTCA salt aerosols (hereafter denoted as NaH₂M, Na₂HM, and Na₃M, respectively) were studied to examine the hygroscopic behavior and estimate the chemical reactivity of MBTCA with NaCl. Figure 3a–c show the 2-D projected area ratio plot of aerosol particles generated from 0.3 M NaH₂M, Na₂HM, and Na₃M aqueous solutions as a function of the RH together with the corresponding optical images and Raman spectra recorded at specific RHs. As shown in Fig. 3a and b, NaH₂M and Na₂HM aerosols shrank and grew continuously without a phase transition during the dehydration and humidification processes, respectively, which is also reflected in the optical images and Raman spectra, where they maintained their circular morphology only with a change in size and the same Raman peak patterns and positions, with small variations in the relative peak intensi-

ties during the entire process. The water peak at $\sim 3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ can still be observed at the end of the dehydration process. Even after being kept in a desiccator for 2 months, NaH_2M and Na_2HM particles still showed the same shapes and Raman spectra with those at RHs of 3.4 % and 2.8 %, respectively. These results indicate the noncrystallizable properties and supersaturated amorphous phase state of the particles. The Na_3M particles behaved differently as they did not crystallize during the dehydration process. On the other hand, the aerosols exhibited efflorescence at $\text{RH} = 46.8\%$ during the humidification process (Fig. 3c), deliquesced to become a droplet at $\text{RH} = 53.1\%$, and grew continuously after that with increasing RH. The Raman spectra of the Na_3M particles in Fig. 3c showed that the peak at $1420\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ became two sharp peaks when the particles effloresced, and the OH peak at 3400 cm^{-1} indicates that Na_3M particles possibly exist in the hydrated form. The Na_3M particles behaved analogously to type 3 MBTCA particles, which might be due to their similar structures when all three COOH in MBTCA were replaced with COONa upon the reaction between MBTCA and NaOH. Since all the observed Na_3M particles on the substrate (around 100 particles) behaved exactly in the same way with crystallization during the humidification process, the major contribution to the crystallization of Na_3M particles is homogeneous crystallization instead of heterogeneous crystallization induced by impurities and the Si substrate effect. Based on the top Raman spectra of aqueous MBTCA, NaH_2M , Na_2HM , and Na_3M aerosols in Figs. 2 and 3, the ratios of the CH peak at $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ to the C=O peak at $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ (from COOH) and to the C=O peak at $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ (from COO^-) increased and decreased in the order of MBTCA, NaH_2M , Na_2HM , and Na_3M because of their reduced and elevated levels of COOH and COO^- , respectively.

3.3 Hygroscopic behavior of MBTCA–NaCl mixture aerosols

Aerosols were generated by the nebulization of MBTCA–NaCl mixture solutions of molar mixing ratios of MBTCA : NaCl = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, and 2 : 1 and deposited on Si wafer substrates while maintaining the entire hygroscopic measurement system at $\text{RH} > 90\%$. The hygroscopic behavior was investigated for ~ 10 individual aerosols of each mixing ratio, which are discussed in the following sections.

3.3.1 Aerosols generated from solutions of MBTCA : NaCl = 1 : 1 and 2 : 1

Figure 4 presents the hygroscopic curves of representative aerosols nebulized from solutions of MBTCA : NaCl mixtures at different molar ratios (1 : 1 and 2 : 1) along with the corresponding optical images and Raman spectra at specific RHs. During the dehydration process, the circular liquid droplets decreased in size gradually without any noticeable

phase change. The Raman peak patterns were maintained only with the C=O peak at 1721 cm^{-1} (from COOH) shifting mildly rightwards; the water peak at 3466 cm^{-1} becoming undetectable; and the relative peak intensities at ~ 1411 , 1457 , and 1721 cm^{-1} varying when the RH was as low as 1.2 %, indicating that the liquid droplets formed amorphous solids. The peak at 1680 cm^{-1} on the Raman spectra of MBTCA : NaCl = 2 : 1 at $\text{RH} = 1.2\%$ suggested that the amorphous structure of the remaining MBTCA had been retained. Both MBTCA and NaCl have their DRHs and ERHs. Therefore, a stepwise efflorescence would happen if it is assumed that the mixture aerosols are an MBTCA–NaCl binary system, i.e., a component of the aqueous droplets precipitates first at their specific ERHs depending on their mixing ratios, and the second crystallization from the remnant eutonic solution occurs at their mutual ERH (MERH) with further decreases in RH, which is independent of the mixing ratios, generally forming a heterogeneous, core–shell crystal structure owing to the two-stage crystallization process (Ge et al., 1996; Gupta et al., 2015). However, the particles of MBTCA : NaCl = 1 : 1 and 2 : 1 mixing ratios did not follow the stepwise transitions in the present study, revealing that the aerosols do not belong to the MBTCA–NaCl binary system, and the chemical compositions evolved during the hygroscopic experiment due to the reaction between MBTCA and NaCl, which is discussed later.

During the humidification process, aerosol particles of two mixing ratios grew continuously when the RH was increased from 1.2 % to 90 %, with the C=O peak (from COOH) shifting back to $\sim 1721\text{ cm}^{-1}$ and the water peak becoming significant, as shown in Fig. 4. Several small crystal-like spots, which are marked by a dotted circle on the inset optical image beside the hygroscopic curve in Fig. 4a, appeared in the particles with the mixing ratio of MBTCA : NaCl = 1 : 1 when the RH was increased to 67.2 % and dissolved completely at $\text{RH} = 71.2\%$. As the Raman spectra did not show any signals of the crystallized organics, and $\text{RH} = 71.2\%$ is close to the DRH of pure NaCl ($75(\pm 0.5)\%$), the crystal-like moieties should result from the effloresced NaCl. The more noticeable water peak in the Raman spectrum taken at $\text{RH} = 71.2\%$ than that at $\text{RH} = 67.2\%$ also supports the fact that the NaCl dissolved at $\text{RH} = 71.2\%$ as NaCl is quite hygroscopic (Li et al., 2017). No phase transition of NaCl was detected during the dehydration process, probably because the supersaturated organic moiety inhibited the crystallization of NaCl. The observation of effloresced particles during the humidification process might be caused by the structural rearrangement of the amorphous particles upon the slow and continuous absorption of moisture with increasing RH (Mikhailov et al., 2009), leading to less restriction to NaCl crystallization. Indeed, organics in organic–inorganic mixture aerosols were reported to be a minor disturbance to the DRH of inorganic salts; in contrast, they may markedly decrease the ERH of inorganic salts depending on the organic type (Parsons et al., 2004).

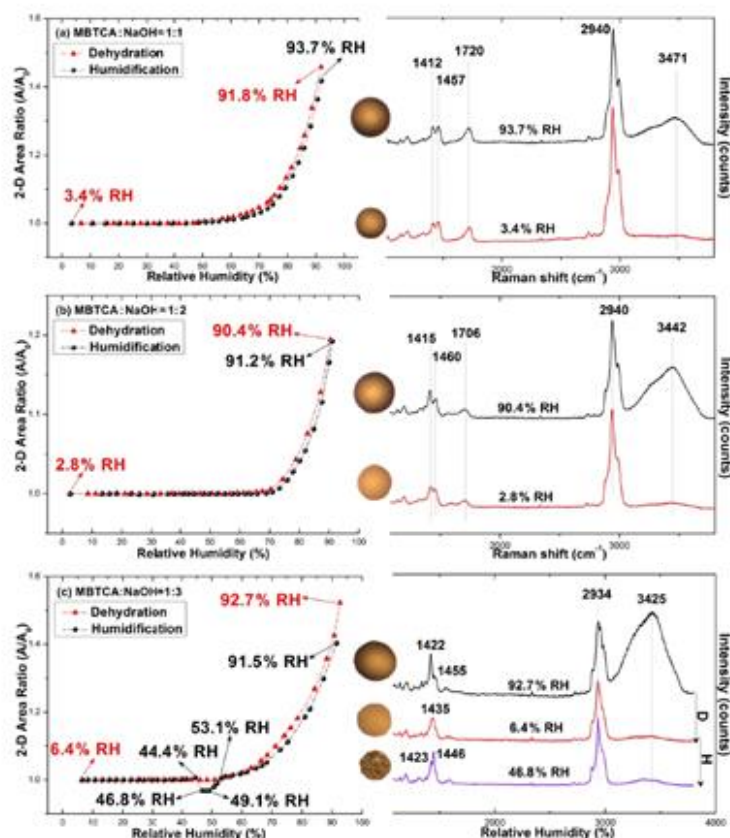


Figure 3. Hygroscopic curves, corresponding optical images, and Raman spectra at specific RHs of (a) mono-, (b) di-, and (c) trisodium MBTCA salt aerosols. The recorded transition RHs during the dehydration and humidification processes are marked with arrows in the hygroscopic curves.

3.3.2 Aerosols generated from solutions of MBTCA : NaCl = 1 : 2 and 1 : 3

Figure 5 shows the hygroscopic curves of aerosol particles nebulized from solutions of MBTCA : NaCl with molar mixing ratios of 1 : 2 and 1 : 3 together with the corresponding optical images and Raman spectra at the transition RHs. During the dehydration process, droplets from the solutions of MBTCA : NaCl = 1 : 2 and 1 : 3 decreased gradually in size owing to water evaporation until a single-stage transition was observed at RHs of 47.2%–46.5% and 46.7%–45.8%, respectively, where the particle shape became less circular in the optical images. At this point, the following was observed in the Raman spectra: the water peak at 3455 cm⁻¹ disappeared; the C=O peak at ~1722 and 1720 cm⁻¹ (from

COOH) shifted slightly rightwards; the relative peak intensities at 1417 and 1416, 1461, and 1722 and 1720 cm⁻¹ varied. With the further decreases in RH until ~6%, the particles kept their size and shape. During the humidification process, all particles of MBTCA : NaCl = 1 : 2 and 1 : 3 maintained their structure until RHs of 50% and 40%, respectively, where they experienced a size decrease due to structural rearrangement until RH = ~70%; grew continuously to become circular at RH = ~73%; and totally deliquesced into homogeneous droplets at RHs of 73.9% and 74.5%, respectively. Particle size and water peak increased rapidly, and the C=O peak (COOH) shifted back to 1720 cm⁻¹. Upon a further increase in RH, they grew continuously by water absorption. The ERH and DRH were attributed to the NaCl moiety as the Raman spectra maintained the peak patterns during the

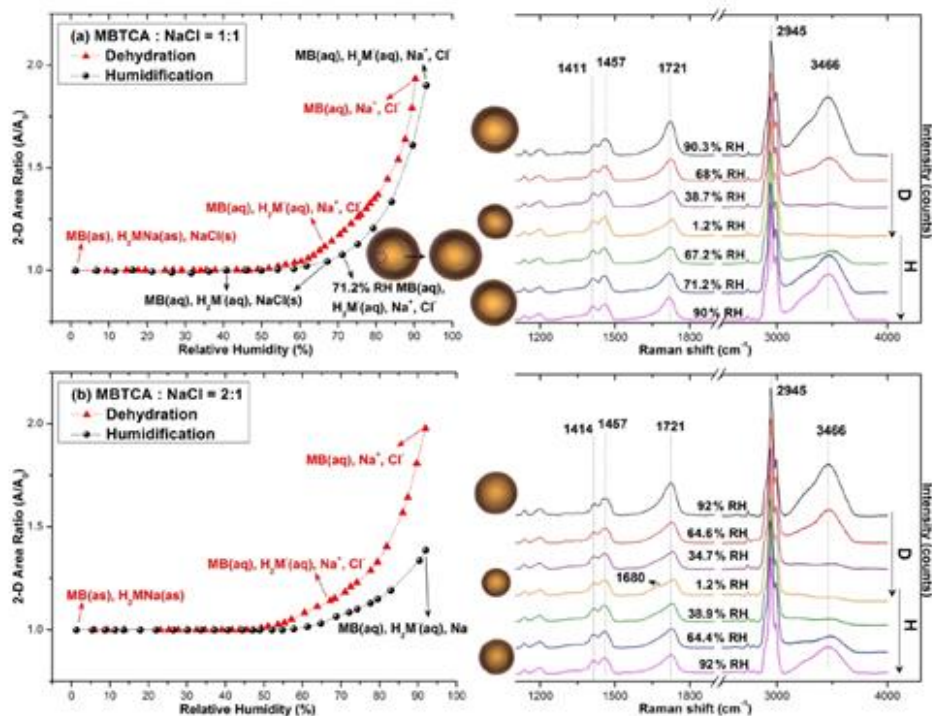


Figure 4. Hygroscopic curves, corresponding optical images, and Raman spectra at specific RHs of MBTCA : NaCl = (a) 1 : 1 and (b) 2 : 1. The recorded transition RHs during the dehydration (D) and humidification (H) processes and the chemical compositions of the mixtures at certain RHs are marked with arrows in the hygroscopic curves. The phase notations shown in parentheses are s – solid, aq – aqueous, and as – amorphous solid.

entire process, and the organic components condensed onto the NaCl crystal core almost simultaneously as an amorphous shell when efflorescence occurred, which is also indicated by the optical images. Before the complete deliquescence of the NaCl crystal core, the water peak at $\sim 3455\text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectra and the optical images at RH = 72.4% and 73.8% of the particles from the MBTCA : NaCl = 1 : 2 and 1 : 3 solutions show that the organic shell was in the liquid phase, meaning that the mixture particles were in a solid–liquid equilibrium state (Sun et al., 2018). The Raman spectra shown in the figures were all obtained in the center of the particles. The Raman spectra were obtained at both the center and the edge of the particles for comparison during the measurement when the heterogeneity appeared during the hygroscopic measurements. The spectra from the center and the edge were different only in the intensity since NaCl is Raman inactive. As shown in Fig. S3, the Raman spectra, which were obtained from the center and the edge of an exemplar MBTCA : NaCl = 1 : 3 particle during the humidifica-

tion process, match well after normalization to the CH peak at 1460 cm^{-1} .

All the particles from MBTCA : NaCl = 1 : 2 and 1 : 3 solutions showed hysteresis curves with ERHs in the range of 46.7%–45.2% and 47.2%–45.6%, respectively, and DRHs of $73.9 (\pm 0.3)\%$ and $74.5 (\pm 0.3)\%$, respectively.

3.3.3 Chemical reactivity of aerosols generated from MBTCA–NaCl mixture solutions

The first Raman spectra of the aerosols generated from MBTCA–NaCl mixture solutions in Figs. 4 and 5 were obtained before the dehydration process and are comparable to that of pure MBTCA droplet particles in Fig. 2 except for a much stronger free water peak at $3450\text{--}3470\text{ cm}^{-1}$ due to the presence of a more hygroscopic NaCl moiety. This suggests that upon nebulization from the solutions, the mixture droplets were mostly the MBTCA–NaCl binary system. The Raman spectra obtained at the beginning of the

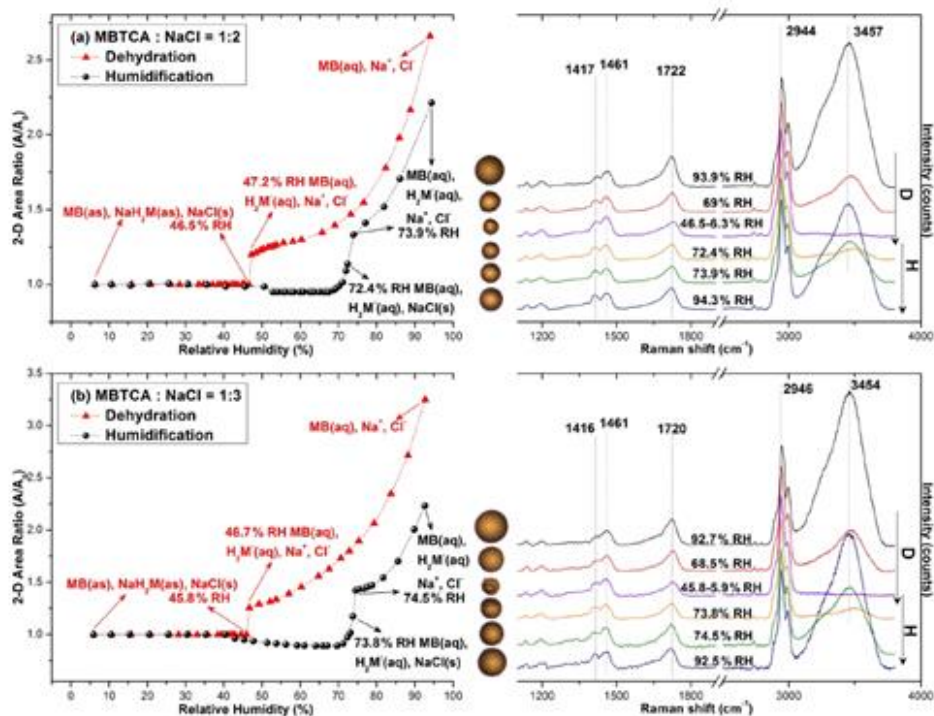
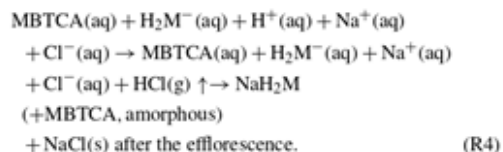


Figure 5. Hygroscopic curves, corresponding optical images, and Raman spectra at specific RHs of MBTCA : NaCl = (a) 1 : 2 and (b) 1 : 3. The recorded transition RHs during the dehydration (D) and humidification (H) processes and the chemical compositions of the mixtures at certain RHs are marked with arrows in the hygroscopic curves. The phase notations shown in parentheses are s – solid, aq – aqueous, and as – amorphous solid.

dehydration process and the end of the humidification process revealed increased and decreased ratios of the CH peak at $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ to the C=O peaks at $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ (from COOH) and $\sim 1412\text{ cm}^{-1}$ (from COO^-), respectively, which implies that the reaction between MBTCA and NaCl occurred during the hygroscopic experiment, leading to the decreased and increased levels of the COOH and COO^- moieties, respectively. It is worth noting that the dehydration and humidification curves of the MBTCA–NaCl mixtures did not overlap with each other mainly because of the different amounts of NaCl in the dehydration and humidification processes. As shown in Fig. S2, NaCl is quite hygroscopic, with around 4 times change in 2-D area after deliquescence, so the decreased amount of NaCl in the mixtures also leads to the smaller 2-D area when the MBTCA–NaCl mixture particles experienced hygroscopic growth during the humidification process compared to those before dehydration. Figure 6a presents the Raman spectra of particles generated from MBTCA : NaCl = 1 : 1, 1 : 2, and 1 : 3 solutions

together with that of NaH_2M particles obtained at the end of humidification by normalizing to the CH peak at 1458 cm^{-1} . The C=O peak intensities at 1720 cm^{-1} (from COOH) and 1412 cm^{-1} (from COO^-) of the particles generated from the mixture solutions were higher and lower, respectively, than those of the NaH_2M particle, suggesting that the aerosols generated from the MBTCA–NaCl solutions produced only NaH_2M as the reaction product between MBTCA and NaCl, regardless of the mixing ratios. The droplet particles after the humidification process were present as an MBTCA–NaCl– NaH_2M ternary system with varying compositions. As the first acid dissociation constant of MBTCA ($\text{pK}_{\text{a}1} = 3.59$) is more than 1 and 3 orders of magnitude larger than the second ($\text{pK}_{\text{a}2} = 4.85$) and third ($\text{pK}_{\text{a}3} = 6.79$), respectively, H_2M^- is more abundant than HM^{2-} and M^{3-} . The chemical reaction between NaCl and MBTCA would occur in the aqueous

phase as follows:



The NaH_2M particles may exist as amorphous particles, as described before in Sect. 3.2. Raman spectra of standard aerosols generated from solutions of $\text{MBTCA}:\text{NaH}_2\text{M}=0:1$, $1:1$, and $1:0$ were obtained at different RHs to estimate the chemical reactivity of the aerosol particles generated from the $\text{MBTCA}\text{--}\text{NaCl}$ mixture solutions, which were used as a calibration curve to help determine the relative MBTCA and NaH_2M contents in the aerosols at specific RHs. The estimation of the chemical reactivity between malonic acid and NaCl performed in a similar way was reported in a previous study (Li et al., 2017). The Raman spectra of MBTCA , NaH_2M , and mixture aerosols of $\text{MBTCA}:\text{NaH}_2\text{M}=1:1$ obtained at $\text{RH}=90\%$ and normalized to the CH_3 peak at 1460 cm^{-1} showed that the intensity ratio of the two peaks at 1460 cm^{-1} (CH_3) and $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ from COOH ; i.e., I_{1460}/I_{1720}) increased with increasing NaH_2M level because of the decreased COOH content, as shown in Fig. 6b. The ratio I_{1460}/I_{1720} for each standard aerosol exhibited good linearity as a function of RH, as shown in Fig. 7a, where the mean values obtained from 10 aerosols of each standard aerosol sample are plotted with error bars. The Raman intensity ratios of the standard aerosols increased with decreasing RH because the $\text{C}=\text{O}$ stretching vibrations of the free COOH group in the aqueous phase and the intramolecular hydrogen-bonded COOH group in the supersaturated phase become weaker and stronger (Bertran et al., 2010), respectively, with decreasing RH during the dehydration process.

The dependency of the I_{1460}/I_{1720} ratios on RH can be used to estimate the MBTCA and NaH_2M (monosodium MBTCA salt) contents in the $\text{NaCl}\text{--}\text{MBTCA}$ aerosols at specific RHs based on the calibration curve and to calculate the further reactivity. The chemical reactivity of the mixtures is represented as the degree of the reaction, which is defined as the ratio of the consumed amount to the original amount of the limiting reactant. For example, for aerosols from solutions of $\text{MBTCA}:\text{NaCl}=2:1$ and $1:2$, NaCl , and MBTCA are the limiting reactants, respectively. Figure 7b shows the degree of the reaction of aerosols generated from solutions of each mixing ratio, where the mean degree of reaction has $\sim 1.5\%$ – 4% deviations owing to statistical variations in the Raman peak intensities caused by the baseline correction procedure and the uncertainties involved in the calibration measurements. The reactivity was estimated at five stages during one hygroscopic experiment cycle.

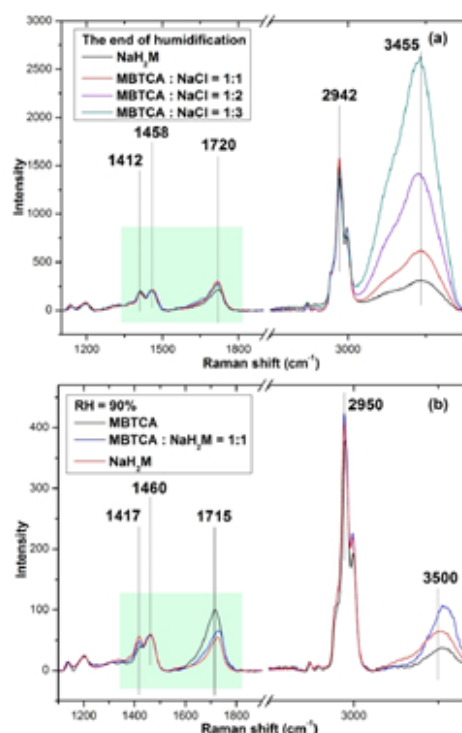


Figure 6. (a) Raman spectra of pure NaH_2M and mixture aerosols with mixing ratios of $\text{MBTCA}:\text{NaCl}=1:1$, $1:2$, and $1:3$ obtained at the end of the humidification process, which were normalized to the CH_3 peak at 1458 cm^{-1} , and (b) Raman spectra of pure MBTCA , mixture of $\text{MBTCA}:\text{NaH}_2\text{M}=1:1$, and pure NaH_2M , which are normalized to the CH_3 peak at 1460 cm^{-1} .

- *Stage 1.* At the beginning of the hygroscopic experiment, no reaction occurred for all the mixed droplets based on their Raman spectra; i.e., the degree of the reaction is 0.
- *Stage 2.* As the RH decreased during the dehydration process, the reaction continued in the aqueous aerosols until efflorescence of the droplets with mixing ratios of $\text{MBTCA}:\text{NaCl}=1:2$ and $1:3$ had occurred and until the water content of the aerosols with mixing ratios of $\text{MBTCA}:\text{NaCl}=1:1$ and $2:1$ became insignificant. The degrees of the reaction of aerosols with mixing ratios of $1:1$, $1:2$, and $1:3$ were approximately 30%, whereas that of $2:1$ approached 85%.
- *Stage 3.* The reaction of aerosols generated from the solution of a mixing ratio of $\text{MBTCA}:\text{NaCl}=2:1$ was

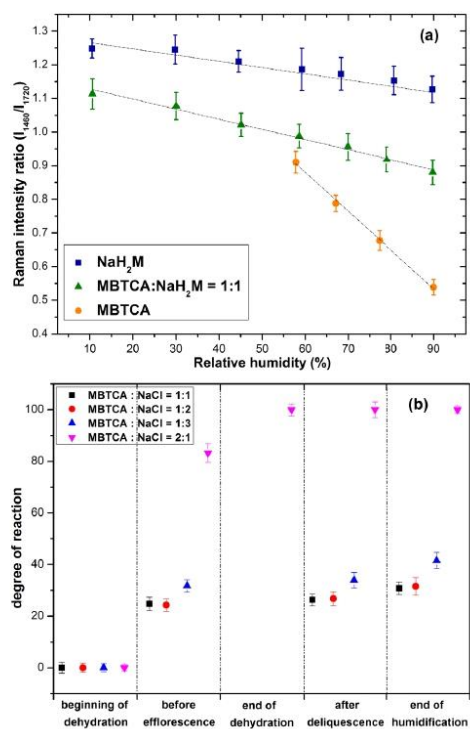


Figure 7. (a) Calibration curve calculated from the intensity ratios of two peaks at 1460 and 1720 cm^{-1} as a function of RH for NaH_2M , $\text{MBTCA}:\text{NaH}_2\text{M} = 1:1$, and MBTCA aerosols; (b) chemical reactivity represented as the degree of reaction for mixture aerosols of $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 1:1$, $1:2$, $1:3$, and $2:1$ during the dehydration and humidification processes.

complete at the end of the dehydration process, indicating the total consumption of NaCl and the formation of an $\text{MBTCA}:\text{NaH}_2\text{M} = 1:1$ mixture aerosol. The Raman spectra of the aerosols with mixing ratios of $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 1:1$, $1:2$, and $1:3$ at the end of the dehydration process were unsuitable for the reactivity estimation mostly due to their heterogeneous structure in the presence of a NaCl core.

- *Stages 4 and 5.* The reaction proceeded after deliquescence, when the free H^+ and Cl^- became available again for aerosols with mixing ratios of $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 1:1$, $1:2$, and $1:3$, and a small increase in the degree of reaction ($\sim 5\%$) was observed at the end of humidification for these mixture droplets.

Most of the reactions occurred in the aqueous phase during the dehydration process with considerable

amounts of aqueous H^+ from MBTCA and Cl^- from NaCl available for HCl liberation. During the entire experiment, the reactivity followed the sequence of $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 2:1 > 1:3 > 1:2 > 1:1$, where the reactivity appeared to be enhanced when either of the reactants is enriched. On the other hand, the reaction was complete only when aqueous H^+ was sufficiently available; i.e., the reaction depended mostly on the triacid level. The real-time aerosol mixture components based on the reactivity estimation of each mixing ratio at specific RHs are shown on the hygroscopic curves in Figs. 4 and 5.

The morphology and elemental distribution of effloresced $\text{MBTCA}-\text{NaCl}$ particles were examined by SEM–EDX. Figure 8a shows the secondary electron images (SEIs) of the exemplar particles of each mixing ratio. The elemental X-ray maps for $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 1:1$ and $1:2$ particles suggest that the NaCl solid moiety (represented by Na and Cl X-ray maps) crystallized homogeneously at small spots inside the organic moiety. For $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 1:3$ particles with a significant amount of NaCl , the NaCl solid existed as a core surrounded by the organic moiety. The organic mixture of MBTCA and NaH_2M (represented by C and Na) condensed onto the NaCl core almost simultaneously when efflorescence occurred while maintaining a relatively circular morphology, even after being inserted into the vacuum SEM chamber, which also indicates the low crystallization tendency of the organic moiety. The different shapes of organic-shell–inorganic-core structures depending on the organic mass fraction and RH are reported elsewhere (Karadima et al., 2019). The homogeneous structure of C and Na and the absence of Cl for particles with mixing ratios of $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 2:1$, as shown in the corresponding SEIs and X-ray spectrum in Fig. 8a and b, confirmed that the reaction was complete at the end of the dehydration process. The reaction between MBTCA and NaCl and the changes in the microstructures after the reaction are expected to have some atmospheric implications since they may have enhanced ability to facilitate further heterogeneous reactions in the atmosphere because of their low-crystallization property. Na (from both NaH_2M and NaCl) and Cl (from NaCl) levels were used to estimate the degrees of reaction for the $\text{MBTCA}:\text{NaCl} = 1:1$, $1:2$, $1:3$, and $2:1$ systems, which were estimated to be $\sim 25\%$, $\sim 30\%$, $\sim 37\%$, and 100% , respectively, matching well to those from the Raman analysis by 5%–8% differences.

3.4 Hygroscopic behavior of pure MBTCA and $\text{MBTCA}-\text{NaCl}$ mixture particles in the levitation system

The data acquired from the levitation system for contactless experiments on particles of $\sim 80\ \mu\text{m}$ were used to compare with those obtained for aerosols on the Si wafer in the see-through impactor. The droplets were introduced into the levitator, dried rapidly at $\text{RH} = \sim 10\%$ within 15 min (first

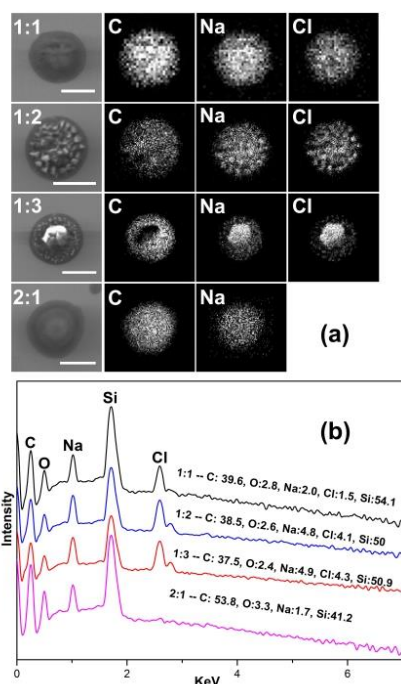


Figure 8. (a) Secondary electron images (SEIs) and elemental X-ray maps for C (from MBTCA and NaH_2M), Na (from NaH_2M and NaCl), and Cl (from NaCl). The scale bars are for 5 μm ; (b) X-ray spectra and elemental concentrations of particles with four mixing ratios.

rapid dehydration, i.e., a quenching process), and humidified progressively to $\text{RH} = 80\%$. Once $\text{RH} = 80\%$, the particles were dehydrated gradually until $\text{RH} = \sim 10\%$ (second dehydration).

Two types of hygroscopic behavior of pure MBTCA particles were observed, corresponding closely to type 1 and 3 aerosol particles in the see-through impactor system, due to heterogeneous crystallization induced by impurity seed crystals and homogeneous crystallization, respectively, confirming that once the MBTCA particles overcome the kinetic barrier and effloresce into solids, they no longer capture water significantly. The ERH was $\sim 49\%$ – 54% . The Raman spectra and optical images are not shown separately.

The Raman spectra and optical images of particles composed of MBTCA : NaCl = 1 : 1, 1 : 2, and 1 : 3 mixing ratios are shown in Fig. 9. After the first rapid dehydration of the particles, the existence of peaks at 1655 and 1720cm^{-1} was observed for all the mixtures, and the relative intensity of the peak at $\sim 1720\text{cm}^{-1}$ increased with the increase in the NaCl content, suggesting the formation of the mixture of solid

MBTCA and amorphous moiety from either MBTCA or NaH_2M . During the humidification process, the Raman peak at 1720cm^{-1} and the particle size grew continuously with increasing RH. Transitions were observed at $\text{RH} = \sim 71\%$, $\sim 74.5\%$, and $\sim 75\%$ for MBTCA : NaCl = 1 : 1, 1 : 2, and 1 : 3 mixture particles, respectively, with the water peak at $\sim 3500\text{cm}^{-1}$ becoming significant for the three compositions. The observed transition points were attributed to the deliquescence of NaCl within the particle with the MBTCA moiety partially remaining as a solid phase, and the elevated NaCl content strongly enhanced the ability of the particles to take up water. The peak related to the solid portion at 1655cm^{-1} disappeared only for the MBTCA : NaCl = 1 : 3 mixture particles at the end of humidification, suggesting that the particle had transformed completely into a droplet. During the second dehydration process, the particles showed the entire release of water, as illustrated by the disappearance of the peak at 3500cm^{-1} at $\text{RH} = \sim 50\%$, i.e., the ERH, for all the mixtures while maintaining the peak patterns and positions until the lowest RH. The Raman spectra recorded at the end of dehydration revealed both solid and amorphous phases for the MBTCA : NaCl = 1 : 1 and 1 : 2 mixtures due to the existence of the peaks at 1655 and 1720cm^{-1} . In contrast, only the 1720cm^{-1} associated with the amorphous composition was observed for the MBTCA : NaCl = 1 : 3 mixture, suggesting that the reaction between MBTCA and NaCl was facilitated extensively by the increased NaCl concentration while absorbing sufficient moisture. The conspicuous DRHs and ERHs of all the mixtures in the levitation system demonstrated a smaller degree of reaction between MBTCA and NaCl compared to those obtained in the see-through impactor, which might be caused by the relatively closed atmosphere in the levitator as the default settings of N_2 flow inside the see-through impactor cell and the levitation cell were 4 and 0.2L min^{-1} , respectively, i.e., less release of HCl. The larger size of the levitated particles could limit the release of HCl (Kerminen et al., 1997). In addition, the quenching process, i.e., the starting point of the hygroscopicity experiments, induced the solidification of MBTCA and, further, a slow reaction between MBTCA and NaCl.

4 Conclusions and atmospheric implication

The hygroscopic behavior, physical states, and chemical reactivity of pure MBTCA particles, mono-/di-/trisodium MBTCA salt particles, and MBTCA–NaCl particles of different mixing ratios were examined by in situ RMS assembled with a see-through impactor as the starting point with dehydration. The DRHs and ERHs of the laboratory-generated particles in the micrometer size range at room temperature were determined by monitoring the change in the particle area in the 2-D optical images and the corresponding Raman spectra at transition points with RH variation of $\sim 1\%$ – 95% . Pure MBTCA showed three types

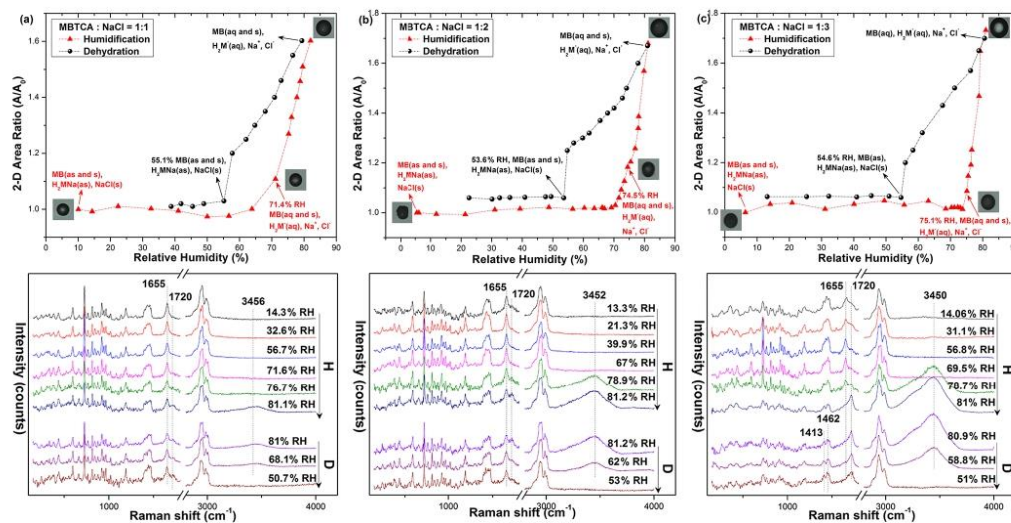


Figure 9. Hygroscopic curves, corresponding optical images, and Raman spectra at specific RHs of MBTCA:NaCl = (a) 1 : 1, (b) 1 : 2, and (c) 1 : 3 mixture particles in the levitation system. The recorded transition RHs during the humidification (H) and dehydration (D) processes and the chemical compositions of the mixtures at certain RHs are marked with arrows in the hygroscopic curves. The phase notations shown in parentheses are s – solid, aq – aqueous, and as – amorphous solid.

of hygroscopic behaviors in that type 1 and 2 particles effloresced suddenly and gradually, respectively, at ERH = 30 %–58 % during the dehydration process, whereas type 3 particles crystallized during the humidification process at RH = ~ 37 %, not during the dehydration process because of a kinetic barrier to nucleation with limited condensed water. Subsequently, all particles maintained their crystal structure until RH = 95 %. The mono- and disodium MBTCA salt aerosols did not show a clear ERH and DRH during the dehydration and humidification processes, respectively. In contrast, the trisodium MBTCA showed ERH = ~ 44.4 %–46.8 % (during humidification) and DRH = ~ 53.1 %. The MBTCA–NaCl droplets with molar mixing ratios of MBTCA:NaCl = 1 : 1 and 2 : 1 showed no distinct DRH and ERH because of the partial and complete reactions with NaCl, respectively, whereas those with ratios of MBTCA:NaCl = 1 : 2 and 1 : 3 experienced single-stage efflorescence and deliquescence governed by the excess NaCl. Only monosodium MBTCA (NaH₂M) could be formed as a result of the reaction between NaCl and MBTCA regardless of the mixing ratios, mostly during the dehydration process within the timescale of 1 to 2 h according to Raman analysis, indicating that the MBTCA–NaCl mixture systems are in an MBTCA–NaH₂M–NaCl ternary system except when NaCl has reacted completely in the mixture aerosols with a ratio of MBTCA:NaCl = 2 : 1. The MBTCA–NaH₂M existed as amorphous solids, even when

the excess crystalline NaCl acted as a heterogeneous nucleation core, which was also confirmed by X-ray mapping. The reaction occurred more rapidly with a more elevated concentration of either MBTCA or NaCl, and the controlling factor for the reactivity of the mixtures depended mostly on the availability of H⁺ dissociated from the MBTCA tricarboxylic acid. The hygroscopic experiments for pure MBTCA and MBTCA–NaCl mixture particles were also performed in a levitation system with the starting point from humidification after the quenching process and the RH variation of ~ 10 % to 80 %. The results acquired from the levitation system are consistent with those obtained from the see-through impactor, only with less reaction between MBTCA and NaCl resulting from the airtight atmosphere inside the levitator and the partial solidification of MBTCA after the quenching process. In addition, the elevated NaCl moiety can eventually transform the solidified MBTCA into droplets through reactions when absorbing adequate moisture.

These observations are expected to have important atmospheric implications in that they may help to better understand the complexity of real ambient SOA and inorganic-mixture particles. In this study, the hygroscopicity of MBTCA was altered significantly when mixed with NaCl due to the reaction so that they are more likely to contribute to further gas–particle interactions. The amorphous phase state may influence the uptake of gaseous photo-oxidants as well as the chemical transformation and aging of atmospheric

aerosols (Mikhailov et al., 2009). The observed aqueous shell with the solid core upon the humidification of the mixture particles with mixing ratios of MBTCA:NaCl = 1:2 and 1:3 before the total dissolution of NaCl can scatter solar radiation more efficiently (Adachi et al., 2011; Sun et al., 2018). The aerosol liquid water can promote heterogeneous aqueous-phase chemical processes, resulting in the facile formation of secondary aerosols (Cheng et al., 2016; Li et al., 2019). Recently, heterogeneous reactions in aerosol water were reported to be a significant mechanism for haze formation in North China (Sun et al., 2018). Overall, the hygroscopic curve, Raman signatures, and X-ray maps of the effloresced particles provided clear features of the hygroscopic behavior and chemical reactivity of the MBTCA–NaCl mixture system covered in this study. These results are expected to provide insights into the physicochemical characteristics and atmospheric chemistry of highly oxidized SOAs mixed with inorganic particles.

Data availability. The data used in this study are available upon request; please contact Chul-Un Ro (curo@inha.ac.kr).

Supplement. The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/acp-20-14103-2020-supplement>.

Author contributions. LW, CB, SS, and CUR designed the experiment. LW, CB, and SS carried out the measurements and/or analyzed the data. LW, CB, SS, PMF, EP, EV, YCS, and CUR contributed discussion of the data. LW, SS, and CUR drafted the paper.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. This study was supported by Basic Science Research Programs through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science, and Technology (grant no. NRF-2018R1A2A1A05023254) and by the Fine Particle National Strategic Project of the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science and ICT (MSIT), the Ministry of Environment (ME), and the Ministry of Health and Welfare (MOHW; grant no. 2017M3D8A1090654). The authors thank the Region Nouvelle Aquitaine for the financial support of the SPECAERO project. This work was performed through international and collaborative programs supported by PHC STAR no. 38815XE and the visiting scholars program from IDEX of the University of Bordeaux.

Financial support. This research has been supported by the National Research Foundation of Korea (grant nos. NRF-2018R1A2A1A05023254 and 2017M3D8A1090654) and the University of Bordeaux (PHC STAR, grant no. 38815XE).

Review statement. This paper was edited by Alex Lee and reviewed by two anonymous referees.

References

- Adachi, K., Freney, E. J., and Buseck, P. R.: Shapes of internally mixed hygroscopic aerosol particles after deliquescence, and their effect on light scattering, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L13804, <https://doi.org/10.1029/2011gl047540>, 2011.
- Ahn, K.-H., Kim, S.-M., Jung, H.-J., Lee, M.-J., Eom, H.-J., Maskey, S., and Ro, C.-U.: Combined use of optical and electron microscopic techniques for the measurement of hygroscopic property, chemical composition, and morphology of individual aerosol particles, *Anal. Chem.*, 82, 7999–8009, <https://doi.org/10.1021/ac101432y>, 2010.
- Aljawhary, D., Zhao, R., Lee, A. K., Wang, C., and Abbatt, J. P.: Kinetics, Mechanism, and Secondary Organic Aerosol Yield of Aqueous Phase Photo-oxidation of alpha-Pinene Oxidation Products, *J. Phys. Chem. A*, 120, 1395–1407, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06237>, 2016.
- An, P., Yuan, C.-Q., Liu, X.-H., Xiao, D.-B., and Luo, Z.-X.: Vibrational spectroscopic identification of isoprene, pinenes and their mixture, *Chin. Chem. Lett.*, 27, 527–534, <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2016.01.036>, 2016.
- Bateman, A. P., Bertram, A. K., and Martin, S. T.: Hygroscopic influence on the semisolid-to-liquid transition of secondary organic materials, *J. Phys. Chem. A*, 119, 4386–4395, <https://doi.org/10.1021/jp508521c>, 2015a.
- Bateman, A. P., Gong, Z., Liu, P., Sato, B., Cirino, G., Zhang, Y., Artaxo, P., Bertram, A. K., Manzi, A. O., Rizzo, L. V., Souza, R. A. F., Zaveri, R. A., and Martin, S. T.: Sub-micrometre particulate matter is primarily in liquid form over Amazon rainforest, *Nat. Geosci.*, 9, 34–37, <https://doi.org/10.1038/ngeo2599>, 2015b.
- Berkemeier, T., Shiraiwa, M., Pöschl, U., and Koop, T.: Competition between water uptake and ice nucleation by glassy organic aerosol particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12513–12531, <https://doi.org/10.5194/acp-14-12513-2014>, 2014.
- Bernard, F., Ciuraru, R., Boreave, A., and George, C.: Photosensitized Formation of Secondary Organic Aerosols above the Air/Water Interface, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 8678–8686, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03520>, 2016.
- Bertran, O., Armelin, E., Estrany, F., Gomes, A., Torres, J., and Alemain, C.: Poly (2-thiophen-3-yl-malonic acid), a polythiophene with two carboxylic acids per repeating unit, *J. Phys. Chem. B*, 114, 6281–6290, <https://doi.org/10.1021/jp1006796>, 2010.
- Cheng, Y., Zheng, G., Wei, C., Mu, Q., Zheng, B., Wang, Z., Gao, M., Zhang, Q., He, K., and Carmichael, G.: Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China, *Sci. Adv.*, 2, e1601530, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601530>, 2016.
- Chu, B., Wang, K., Takekawa, H., Li, J., Zhou, W., Jiang, J., Ma, Q., He, H., and Hao, J.: Hygroscopicity of particles generated from photooxidation of α -pinene under different oxidation conditions in the presence of sulfate seed aerosols, *J. Environ. Sci.*, 26, 129–139, [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(13\)60402-7](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(13)60402-7), 2014.
- Clegg, S. L., Seinfeld, J. H., and Edney, E. O.: Thermodynamic modelling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds. II. An extended Zdanovskii–

- Stokes–Robinson approach, *J. Aerosol Sci.*, 34, 667–690, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00019-3), 2003.
- Cui, T., Green, H. S., Selleck, P. W., Zhang, Z., O'Brien, R. E., Gold, A., Keywood, M., Kroll, J. H., and Surratt, J. D.: Chemical Characterization of Isoprene- and Monoterpene-Derived Secondary Organic Aerosol Tracers in Remote Marine Aerosols over a Quarter Century, *ACS Earth Space Chem.*, 3, 935–946, <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00061>, 2019.
- Detle, H. P., Qi, M., Schroder, D. C., Godt, A., and Koop, T.: Glass-forming properties of 3-methylbutane-1,2,3-tricarboxylic acid and its mixtures with water and pinonic acid, *J. Phys. Chem. A*, 118, 7024–7033, <https://doi.org/10.1021/jp505910w>, 2014.
- Ding, X., Wang, X.-M., Gao, B., Fu, X.-X., He, Q.-F., Zhao, X.-Y., Yu, J.-Z., and Zheng, M.: Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 117, D05313, <https://doi.org/10.1029/2011jd016596>, 2012.
- Donahue, N. M., Henry, K. M., Mentel, T. F., Kiendler-Scharr, A., Spindler, C., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H. P., Fuchs, H., Tillmann, R., Wahner, A., Saathoff, H., Naumann, K. H., Mohler, O., Leisner, T., Müller, L., Reinnig, M. C., Hoffmann, T., Salo, K., Hallquist, M., Frosch, M., Bilde, M., Tritscher, T., Barmet, P., Praplan, A. P., DeCarlo, P. F., Dommen, J., Prevot, A. S., and Baltensperger, U.: Aging of biogenic secondary organic aerosol via gas-phase OH radical reactions, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 13503–13508, <https://doi.org/10.1073/pnas.1115186109>, 2012.
- Dunne, E. M., Gordon, H., Kurten, A., Almeida, J., Duplissy, J., Williamson, C., Ortega, I. K., Pringle, K. J., Adamov, A., Baltensperger, U., Barmet, P., Benduhn, F., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Clarke, A., Curtius, J., Dommen, J., Donahue, N. M., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Jokinen, T., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Kulmala, M., Kupc, A., Lawler, M. J., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mann, G., Mathot, S., Merikanto, J., Miettinen, P., Nenes, A., Onnela, A., Rap, A., Reddington, C. L., Riccobono, F., Richards, N. A., Rissanen, M. P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Sengupta, K., Simon, M., Sipila, M., Smith, J. N., Stozhkov, Y., Tome, A., Trostl, J., Wagner, P. E., Wimmer, D., Winkler, P. M., Worsnop, D. R., and Carslaw, K. S.: Global atmospheric particle formation from CERN CLOUD measurements, *Science*, 354, 1119–1124, <https://doi.org/10.1126/science.aaf2649>, 2016.
- Edsall, J. T.: Raman Spectra of Amino Acids and Related Compounds IV. Ionization of Di- and Tricarboxylic Acids, *J. Chem. Phys.*, 5, 508–517, <https://doi.org/10.1063/1.1750067>, 1937.
- Enami, S. and Sakamoto, Y.: OH-Radical Oxidation of Surface-Active cis-Pinonic Acid at the Air-Water Interface, *J. Phys. Chem. A*, 120, 3578–3587, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01261>, 2016.
- Eom, H. J., Gupta, D., Li, X., Jung, H. J., Kim, H., and Ro, C. U.: Influence of collecting substrates on the characterization of hygroscopic properties of inorganic aerosol particles, *Anal. Chem.*, 86, 2648–2656, <https://doi.org/10.1021/ac4042075>, 2014.
- Freedman, M. A.: Phase separation in organic aerosol, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 7694–7705, <https://doi.org/10.1039/C6CS00783J>, 2017.
- Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., and Barrie, L. A.: Isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation products in the high Arctic aerosols during late winter to early summer, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4022–4028, <https://doi.org/10.1021/es803669a>, 2009.
- Fu, P. Q., Kawamura, K., Cheng, Y. F., Hatakeyama, S., Takami, A., Li, H., and Wang, W.: Aircraft measurements of polar organic tracer compounds in tropospheric particles (PM₁₀) over central China, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4185–4199, <https://doi.org/10.5194/acp-14-4185-2014>, 2014.
- Ge, Z., Wexler, A. S., and Johnston, M. V.: Multicomponent aerosol crystallization, *J. Colloid Interf. Sci.*, 183, 68–77, <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0519>, 1996.
- Gibson, E. R., Hudson, P. K., and Grassian, V. H.: Physicochemical properties of nitrate aerosols: Implications for the atmosphere, *J. Phys. Chem. A*, 110, 11785–11799, <https://doi.org/10.1021/jp063821k>, 2006.
- Gómez-González, Y., Wang, W., Vermeylen, R., Chi, X., Neirynek, J., Janssens, I. A., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Chemical characterisation of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 125–138, <https://doi.org/10.5194/acp-12-125-2012>, 2012.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., and McKay, W.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 100, 8873–8892, <https://doi.org/10.1029/94JD02950>, 1995.
- Gupta, D., Eom, H.-J., Cho, H.-R., and Ro, C.-U.: Hygroscopic behavior of NaCl–MgCl₂ mixture particles as nascent sea-spray aerosol surrogates and observation of efflorescence during humidification, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11273–11290, <https://doi.org/10.5194/acp-15-11273-2015>, 2015.
- Gysel, M., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 2. Theoretical and experimental hygroscopic properties of laboratory generated aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 63–68, <https://doi.org/10.1021/es010055g>, 2002.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>, 2009.
- Harris, D. C.: Exploring chemical analysis, 5th edition, Macmillan Learning, New York, USA, 2012.
- Haywood, J. and Boucher, O.: Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, *Rev. Geophys.*, 38, 513–543, <https://doi.org/10.1029/1999RG000078>, 2000.
- Hoffman, R. C., Laskin, A., and Finlayson-Pitts, B. J.: Sodium nitrate particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 35, 869–887, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.02.003>, 2004.
- Holopainen, J. K., Kivimäenpää, M., and Nizkorodov, S. A.: Plant-derived Secondary Organic Material in the

- Air and Ecosystems, *Trends Plant Sci.*, 22, 744–753, <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2017.07.004>, 2017.
- Hong, Z., Zhang, H., Zhang, Y., Xu, L., Liu, T., Xiao, H., Hong, Y., Chen, J., Li, M., Deng, J., Wu, X., Hu, B., and Chen, X.: Secondary organic aerosol of PM_{2.5} in a mountainous forest area in southeastern China: Molecular compositions and tracers implication, *Sci. Total. Environ.*, 653, 496–503, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.370>, 2019.
- Hu, D., Bian, Q., Li, T. W. Y., Lau, A. K. H., and Yu, J. Z.: Contributions of isoprene, monoterpenes, β -caryophyllene, and toluene to secondary organic aerosols in Hong Kong during the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, 113, D22206, <https://doi.org/10.1029/2008jd010437>, 2008.
- Hu, Q. H., Xie, Z. Q., Wang, X. M., Kang, H., He, Q. F., and Zhang, P.: Secondary organic aerosols over oceans via oxidation of isoprene and monoterpenes from Arctic to Antarctic, *Sci. Rep.*, 3, 2280, <https://doi.org/10.1038/srep02280>, 2013.
- Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S., and Kamens, R. M.: Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science*, 298, 814–817, <https://doi.org/10.1126/science.1075798>, 2002.
- Jaoui, M., Kleindienst, T., Lewandowski, M., Offenbergh, J., and Edney, E.: Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5661–5673, <https://doi.org/10.1021/es048111b>, 2005.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M., Donahue, N., Prevot, A., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., and Ng, N.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *science*, 326, 1525–1529, <https://doi.org/10.1126/science.1180353>, 2009.
- Jing, B., Tong, S., Liu, Q., Li, K., Wang, W., Zhang, Y., and Ge, M.: Hygroscopic behavior of multicomponent organic aerosols and their internal mixtures with ammonium sulfate, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4101–4118, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4101-2016>, 2016.
- Jing, B., Wang, Z., Tan, F., Guo, Y., Tong, S., Wang, W., Zhang, Y., and Ge, M.: Hygroscopic behavior of atmospheric aerosols containing nitrate salts and water-soluble organic acids, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 5115–5127, <https://doi.org/10.5194/acp-18-5115-2018>, 2018.
- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P. M., Lamaud, E., Bonnefond, J. M., and Villenave, E.: Observation of nighttime new particle formation over the French Landes forest, *Sci. Total. Environ.*, 621, 1084–1092, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.118>, 2018.
- Kang, M., Fu, P., Kawamura, K., Yang, F., Zhang, H., Zang, Z., Ren, H., Ren, L., Zhao, Y., Sun, Y., and Wang, Z.: Characterization of biogenic primary and secondary organic aerosols in the marine atmosphere over the East China Sea, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 13947–13967, <https://doi.org/10.5194/acp-18-13947-2018>, 2018.
- Karadima, K. S., Mavrantzas, V. G., and Pandis, S. N.: Insights into the morphology of multicomponent organic and inorganic aerosols from molecular dynamics simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 5571–5587, <https://doi.org/10.5194/acp-19-5571-2019>, 2019.
- Kerminen, V.-M., Pakkanen, T. A., and Hillamo, R. E.: Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site, *Atmos. Environ.*, 31, 2753–2765, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00092-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00092-7), 1997.
- Kidd, C., Perraud, V., Wingen, L. M., and Finlayson-Pitts, B. J.: Integrating phase and composition of secondary organic aerosol from the ozonolysis of α -pinene, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 111, 7552–7557, <https://doi.org/10.1073/pnas.1322558111>, 2014.
- Kildgaard, J. V., Mikkelsen, K. V., Bilde, M., and Elm, J.: Hydration of Atmospheric Molecular Clusters II: Organic Acid-Water Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 122, 8549–8556, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b07713>, 2018.
- Kim, H., Lee, M.-J., Jung, H.-J., Eom, H.-J., Maskey, S., Ahn, K.-H., and Ro, C.-U.: Hygroscopic behavior of wet dispersed and dry deposited NaNO₃ particles, *Atmos. Environ.*, 60, 68–75, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.011>, 2012.
- Kim, H., Zhang, Q., and Heo, J.: Influence of intense secondary aerosol formation and long-range transport on aerosol chemistry and properties in the Seoul Metropolitan Area during spring time: results from KORUS-AQ, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7149–7168, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7149-2018>, 2018.
- Koop, T., Bookhold, J., Shiraiwa, M., and Pöschl, U.: Glass transition and phase state of organic compounds: dependency on molecular properties and implications for secondary organic aerosols in the atmosphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 19238–19255, <https://doi.org/10.1039/C1CP22617G>, 2011.
- Kostenidou, E., Karnezis, E., Kolodziejczyk, A., Szmigielski, R., and Pandis, S. N.: Physical and Chemical Properties of 3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic Acid (MBTCA) Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 52, 1150–1155, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04348>, 2018.
- Kourtchev, I., Copolovici, L., Claeys, M., and Maenhaut, W.: Characterization of atmospheric aerosols at a forested site in Central Europe, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4665–4671, <https://doi.org/10.1021/es803055w>, 2009.
- Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593–3624, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>, 2008.
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Roberts, G., and Artaxo, P.: Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds, *Atmos. Environ.*, 34, 5037–5051, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00320-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00320-4), 2000.
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., and Maenhaut, W.: Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: Characterization, sources, and seasonal differences, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107, 8343, <https://doi.org/10.1029/2001jd000556>, 2002.
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., Chu, B., and He, H.: Heterogeneous Kinetics of cis-Pinonic Acid with Hydroxyl Radical under Different Environmental Conditions, *J. Phys. Chem. A*, 119, 6583–6593, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01321>, 2015.
- Laskin, A., Moffet, R. C., Gilles, M. K., Fast, J. D., Zaveri, R. A., Wang, B., Nigge, P., and Shutthanandan, J.: Tropospheric chemistry of internally mixed sea salt and organic particles: Surprising reactivity of NaCl with weak organic acids, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 117, D15302, <https://doi.org/10.1029/2012jd017743>, 2012.
- Lee, A. K. Y., Ling, T. Y., and Chan, C. K.: Understanding hygroscopic growth and phase transformation of aerosols using single

- particle Raman spectroscopy in an electrodynamic balance, *Faraday Discuss.*, 137, 245–263, <https://doi.org/10.1039/b704580h>, 2008.
- Lessmeier, J., Dette, H. P., Godt, A., and Koop, T.: Physical state of 2-methylbutane-1,2,3,4-tetraol in pure and internally mixed aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 15841–15857, <https://doi.org/10.5194/acp-18-15841-2018>, 2018.
- Li, J. J., Wang, G. H., Cao, J. J., Wang, X. M., and Zhang, R. J.: Observation of biogenic secondary organic aerosols in the atmosphere of a mountain site in central China: temperature and relative humidity effects, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11535–11549, <https://doi.org/10.5194/acp-13-11535-2013>, 2013.
- Li, X., Gupta, D., Eom, H.-J., Kim, H., and Ro, C.-U.: Deliquescence and efflorescence behavior of individual NaCl and KCl mixture aerosol particles, *Atmos. Environ.*, 82, 36–43, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.011>, 2014.
- Li, X., Gupta, D., Lee, J., Park, G., and Ro, C. U.: Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 263–270, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>, 2017.
- Li, X., Song, S., Zhou, W., Hao, J., Worsnop, D. R., and Jiang, J.: Interactions between aerosol organic components and liquid water content during haze episodes in Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 12163–12174, <https://doi.org/10.5194/acp-19-12163-2019>, 2019.
- Lightstone, J. M., Onasch, T. B., Imre, D., and Oatis, S.: Deliquescence, efflorescence, and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles, *J. Phys. Chem. A*, 104, 9337–9346, <https://doi.org/10.1021/jp002137h>, 2000.
- Lignell, H., Epstein, S. A., Marvin, M. R., Shemesh, D., Gerber, B., and Nizkorodov, S.: Experimental and theoretical study of aqueous cis-pinonic acid photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 117, 12930–12945, <https://doi.org/10.1021/jp4093018>, 2013.
- Liu, T., Zhou, L., Liu, Q., Lee, B. P., Yao, D., Lu, H., Lyu, X., Guo, H., and Chan, C. K.: Secondary Organic Aerosol Formation from Urban Roadside Air in Hong Kong, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 3001–3009, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06587>, 2019.
- Ma, Q., Ma, J., Liu, C., Lai, C., and He, H.: Laboratory study on the hygroscopic behavior of external and internal C2-C4 dicarboxylic acid-NaCl mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 10381–10388, <https://doi.org/10.1021/es4023267>, 2013.
- Marsh, A., Rovelli, G., Miles, R. E. H., and Reid, J. P.: Complexity of Measuring and Representing the Hygroscopicity of Mixed Component Aerosol, *J. Phys. Chem. A*, 123, 1648–1660, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b11623>, 2019.
- Martin, S. T.: Phase transitions of aqueous atmospheric particles, *Chem. Rev.*, 100, 3403–3454, <https://doi.org/10.1021/cr990034t>, 2000.
- Mikhailov, E., Vlasenko, S., Martin, S. T., Koop, T., and Pöschl, U.: Amorphous and crystalline aerosol particles interacting with water vapor: conceptual framework and experimental evidence for restructuring, phase transitions and kinetic limitations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9491–9522, <https://doi.org/10.5194/acp-9-9491-2009>, 2009.
- Miyazaki, Y., Jung, J., Fu, P., Mizoguchi, Y., Yamanoi, K., and Kawamura, K.: Evidence of formation of submicrometer water-soluble organic aerosols at a deciduous forest site in northern Japan in summer, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 117, D19213, <https://doi.org/10.1029/2012jd018250>, 2012.
- Müller, L., Reinnig, M.-C., Naumann, K. H., Saathoff, H., Mentel, T. F., Donahue, N. M., and Hoffmann, T.: Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1483–1496, <https://doi.org/10.5194/acp-12-1483-2012>, 2012.
- Mutzel, A., Rodigast, M., Iinuma, Y., Böge, O., and Herrmann, H.: Monoterpene SOA – contribution of first-generation oxidation products to formation and chemical composition, *Atmos. Environ.*, 130, 136–144, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.080>, 2016.
- Pajunaja, A., Hu, W., Leong, Y. J., Taylor, N. F., Miettinen, P., Palm, B. B., Mikkonen, S., Collins, D. R., Jimenez, J. L., and Virtanen, A.: Phase state of ambient aerosol linked with water uptake and chemical aging in the southeastern US, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11163–11176, <https://doi.org/10.5194/acp-16-11163-2016>, 2016.
- Parsons, M. T., Knopf, D. A., and Bertram, A. K.: Deliquescence and Crystallization of Ammonium Sulfate Particles Internally Mixed with Water-Soluble Organic Compounds, *J. Phys. Chem. A*, 108, 11600–11608, <https://doi.org/10.1021/jp0462862>, 2004.
- Pöhlker, C., Saturno, J., Krüger, M. L., Förster, J.-D., Weigand, M., Wiedemann, K. T., Bechtel, M., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Efflorescence upon humidification? X-ray microspectroscopic in situ observation of changes in aerosol microstructure and phase state upon hydration, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 3681–3689, <https://doi.org/10.1002/2014gl059409>, 2014.
- Pöschl, U. and Shiraiwa, M.: Multiphase chemistry at the atmosphere-biosphere interface influencing climate and public health in the anthropocene, *Chem. Rev.*, 115, 4440–4475, <https://doi.org/10.1021/cr500487s>, 2015.
- Praplan, A. P., Barmet, P., Dommen, J., and Baltensperger, U.: Cyclobutyl methyl ketone as a model compound for pinonic acid to elucidate oxidation mechanisms, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 10749–10758, <https://doi.org/10.5194/acp-12-10749-2012>, 2012.
- Reid, J. P., Bertram, A. K., Topping, D. O., Laskin, A., Martin, S. T., Petters, M. D., Pope, F. D., and Rovelli, G.: The viscosity of atmospherically relevant organic particles, *Nat. Commun.*, 9, 956, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03027-z>, 2018.
- Renbaum-Wolff, L., Grayson, J. W., Bateman, A. P., Kuwata, M., Sellier, M., Murray, B. J., Shilling, J. E., Martin, S. T., and Bertram, A. K.: Viscosity of alpha-pinene secondary organic material and implications for particle growth and reactivity, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 8014–8019, <https://doi.org/10.1073/pnas.1219548110>, 2013.
- Rudich, Y., Donahue, N. M., and Mentel, T. F.: Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 321–352, <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104432>, 2007.
- Sato, K., Jia, T., Tanabe, K., Morino, Y., Kajii, Y., and Imamura, T.: Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 130, 127–135, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.047>, 2016.

- Saukko, E., Lambe, A. T., Massoli, P., Koop, T., Wright, J. P., Croasdale, D. R., Pedernera, D. A., Onasch, T. B., Laaksonen, A., Davidovits, P., Worsnop, D. R., and Virtanen, A.: Humidity-dependent phase state of SOA particles from biogenic and anthropogenic precursors, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7517–7529, <https://doi.org/10.5194/acp-12-7517-2012>, 2012.
- Schlenker, J. C. and Martin, S. T.: Crystallization pathways of sulfate-nitrate-ammonium aerosol particles, *J. Phys. Chem. A*, 109, 9980–9985, <https://doi.org/10.1021/jp052973x>, 2005.
- Seaver, M., Galloway, A., and Manuccia, T. J.: Acoustic levitation in a free-jet wind tunnel, *Rev. Sci. Instrum.*, 60, 3452–3459, <https://doi.org/10.1063/1.1140492>, 1989.
- Seng, S., Guo, F., Tobon, Y. A., Ishikawa, T., Moreau, M., Ishizaka, S., and Sobanska, S.: Deliquescence behavior of photo-irradiated single NaNO₃ droplets, *Atmos. Environ.*, 183, 33–39, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.04.007>, 2018.
- Shiraiwa, M., Li, Y., Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Berke-meier, T., Pandis, S. N., Lelieveld, J., Koop, T., and Pöschl, U.: Global distribution of particle phase state in atmospheric secondary organic aerosols, *Nat. Commun.*, 8, 15002, <https://doi.org/10.1038/ncomms15002>, 2017.
- Shrivastava, M., Easter, R. C., Liu, X., Zelenyuk, A., Singh, B., Zhang, K., Ma, P.-L., Chand, D., Ghan, S., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Fast, J., Rasch, P. J., and Tiitta, P.: Global transformation and fate of SOA: Implications of low-volatility SOA and gas-phase fragmentation reactions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 120, 4169–4195, <https://doi.org/10.1002/2014jd022563>, 2015.
- Shrivastava, M., Cappa, C. D., Fan, J., Goldstein, A. H., Guenther, A. B., Jimenez, J. L., Kuang, C., Laskin, A., Martin, S. T., Ng, N. L., Petaja, T., Pierce, J. R., Rasch, P. J., Roldin, P., Seinfeld, J. H., Shilling, J., Smith, J. N., Thornton, J. A., Volkamer, R., Wang, J., Worsnop, D. R., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A., and Zhang, Q.: Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing, *Rev. Geophys.*, 55, 509–559, <https://doi.org/10.1002/2016rg000540>, 2017.
- Slade, J. H., Ault, A. P., Bui, A. T., Ditto, J. C., Lei, Z., Bondy, A. L., Olson, N. E., Cook, R. D., Desrochers, S. J., Harvey, R. M., Erickson, M. H., Wallace, H. W., Alvarez, S. L., Flynn, J. H., Boor, B. E., Petrucci, G. A., Gentner, D. R., Griffin, R. J., and Shepson, P. B.: Bouncer Particles at Night: Biogenic Secondary Organic Aerosol Chemistry and Sulfate Drive Diel Variations in the Aerosol Phase in a Mixed Forest, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 4977–4987, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07319>, 2019.
- Song, M., Maclean, A. M., Huang, Y., Smith, N. R., Blair, S. L., Laskin, J., Laskin, A., DeRieux, W.-S. W., Li, Y., Shiraiwa, M., Nizkorodov, S. A., and Bertram, A. K.: Liquid-liquid phase separation and viscosity within secondary organic aerosol generated from diesel fuel vapors, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 12515–12529, <https://doi.org/10.5194/acp-19-12515-2019>, 2019.
- Song, Y. C., Haddrell, A. E., Bzdek, B. R., Reid, J. P., Bannan, T., Topping, D. O., Percival, C., and Cai, C.: Measurements and predictions of binary component aerosol particle viscosity, *J. Phys. Chem. A*, 120, 8123–8137, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07835>, 2016.
- Srivastava, D., Favez, O., Perraudin, E., Villenave, E., and Albinet, A.: Comparison of Measurement-Based Methodologies to Apportion Secondary Organic Carbon (SOC) in PM_{2.5}: A Review of Recent Studies, *Atmosphere*, 9, 452, <https://doi.org/10.3390/atmos9110452>, 2018.
- Sun, J., Liu, L., Xu, L., Wang, Y., Wu, Z., Hu, M., Shi, Z., Li, Y., Zhang, X., Chen, J., and Li, W.: Key Role of Nitrate in Phase Transitions of Urban Particles: Implications of Important Reactive Surfaces for Secondary Aerosol Formation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 123, 1234–1243, <https://doi.org/10.1002/2017jd027264>, 2018.
- Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Edney, E. O., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W., and Claeys, M.: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L24811, <https://doi.org/10.1029/2007gl031338>, 2007.
- Tang, M., Chan, C. K., Li, Y. J., Su, H., Ma, Q., Wu, Z., Zhang, G., Wang, Z., Ge, M., Hu, M., He, H., and Wang, X.: A review of experimental techniques for aerosol hygroscopicity studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 12631–12686, <https://doi.org/10.5194/acp-19-12631-2019>, 2019.
- Topping, D., Connolly, P., and McFiggans, G.: Cloud droplet number enhanced by co-condensation of organic vapours, *Nat. Geosci.*, 6, 443–446, <https://doi.org/10.1038/ngeo1809>, 2013.
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J. M., Holopainen, J. K., Pöschl, U., and Kulmala, M.: An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles, *Nature*, 467, 824–827, <https://doi.org/10.1038/nature09455>, 2010.
- Vlachou, A., Tobler, A., Lamkaddam, H., Canonaco, F., Daellenbach, K. R., Jaffrezo, J.-L., Minguillón, M. C., Maasikmets, M., Teinmaa, E., Baltensperger, U., El Haddad, A., and Prévôt, A. S. H.: Development of a versatile source apportionment analysis based on positive matrix factorization: a case study of the seasonal variation of organic aerosol sources in Estonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 7279–7295, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7279-2019>, 2019.
- Vogel, A. L., Äijälä, M., Corrigan, A. L., Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Russell, L. M., Williams, J., and Hoffmann, T.: In situ submicron organic aerosol characterization at a boreal forest research station during HUMPPA-COPEC 2010 using soft and hard ionization mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 10933–10950, <https://doi.org/10.5194/acp-13-10933-2013>, 2013.
- Wang, B., O'Brien, R. E., Kelly, S. T., Shilling, J. E., Moffet, R. C., Gilles, M. K., and Laskin, A.: Reactivity of liquid and semisolid secondary organic carbon with chloride and nitrate in atmospheric aerosols, *J. Phys. Chem. A*, 119, 4498–4508, <https://doi.org/10.1021/jp510336q>, 2015.
- Wang, X., Jing, B., Tan, F., Ma, J., Zhang, Y., and Ge, M.: Hygroscopic behavior and chemical composition evolution of internally mixed aerosols composed of oxalic acid and ammonium sulfate, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 12797–12812, <https://doi.org/10.5194/acp-17-12797-2017>, 2017.
- Wang, Z., Jing, B., Shi, X., Tong, S., Wang, W., and Ge, M.: Importance of water-soluble organic acid on the hygroscopicity of nitrate, *Atmos. Environ.*, 190, 65–73, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.010>, 2018.
- Wu, L. and Ro, C.-U.: Aerosol Hygroscopicity on A Single Particle Level Using Microscopic and Spectroscopic Techniques: A Review, *Asian J. Atmos. Environ.*, 14, 177–209, <https://doi.org/10.5572/ajae.2020.14.3.177>, 2020.

- Wu, L., Li, X., Kim, H., Geng, H., Godoi, R. H. M., Barbosa, C. G. G., Godoi, A. F. L., Yamamoto, C. I., de Souza, R. A. F., Pöhlker, C., Andreae, M. O., and Ro, C.-U.: Single-particle characterization of aerosols collected at a remote site in the Amazonian rainforest and an urban site in Manaus, Brazil, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 1221–1240, <https://doi.org/10.5194/acp-19-1221-2019>, 2019a.
- Wu, L., Li, X., and Ro, C.-U.: Hygroscopic Behavior of Ammonium Sulfate, Ammonium Nitrate, and their Mixture Particles, *Asian J. Atmos. Environ.*, 13, 196–211, <https://doi.org/10.5572/ajae.2019.13.3.196>, 2019b.
- Wu, Z. J., Nowak, A., Poulain, L., Herrmann, H., and Wiedensohler, A.: Hygroscopic behavior of atmospherically relevant water-soluble carboxylic salts and their influence on the water uptake of ammonium sulfate, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12617–12626, <https://doi.org/10.5194/acp-11-12617-2011>, 2011.
- Yasmeen, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Gomez-Gonzalez, Y., Surratt, J. D., Chan, A. W., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Mass spectrometric characterization of isomeric terpenoic acids from the oxidation of alpha-pinene, beta-pinene, d-limonene, and Delta3-carene in fine forest aerosol, *J. Mass. Spectrom.*, 46, 425–442, <https://doi.org/10.1002/jms.1911>, 2011.
- Yatavelli, R. L. N., Mohr, C., Stark, H., Day, D. A., Thompson, S. L., Lopez-Hilfiker, F. D., Campuzano-Jost, P., Palm, B. B., Vogel, A. L., Hoffmann, T., Heikkinen, L., Äijälä, M., Ng, N. L., Kimmel, J. R., Canagaratna, M. R., Ehn, M., Junninen, H., Cubison, M. J., Petäjä, T., Kulmala, M., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Estimating the contribution of organic acids to northern hemispheric continental organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 6084–6090, <https://doi.org/10.1002/2015gl064650>, 2015.
- Zhang, Y. Y., Müller, L., Winterhalter, R., Moortgat, G. K., Hoffmann, T., and Pöschl, U.: Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7859–7873, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7859-2010>, 2010.

Annexe 4

Publications

- Wu, L., Becote, C., Sobanska, S., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave E., Song, Y.-C., Ro, C.-U., 2019. Hygroscopic behavior of aerosols generated from solutions of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid, its sodium salts, and its mixtures with NaCl. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20** (22), pp.14103-14122.
- Becote, C., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Sobanska, S., Evaporation process under high humidity of mixed organic and inorganic levitated droplets as proxy for secondary organic aerosols. En préparation.

Communications orales

- **Becote, C.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Sobanska, S., 2021. Evaporation process of SOA-like droplets highlighted by an innovated experimental set up of atmospheric interest, Rencontres de Chimie Physique RCP21, Sète, Fr.
- **Becote, C.**, Flaud P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Sobanska, S., 2021. Application of coupling between an acoustic levitator and mass spectrometry for investigating evaporation process of single secondary organic aerosol particle. EMLG/ JMLG Workshop – Molecular characterization of interfaces in atmospheric aerosol, online.
- **Becote, C.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Sobanska, S., 2021. Evaporation of biogenic organic particle using acoustic levitation. European aerosol conference (EAC), online
- **Becote, C.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Sobanska, S., 2021. Evaporation process of linalool droplet at high relative humidity using acoustic levitation. Atelier commun GDR EMIE – GDR SpecMO, Fréjus, Fr
- **Sobanska, S.**, **Becote, C.**, Talaga, D., Bonhommeau, S., Desmedt, A., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., 2019. Chemical characterization and hygroscopicity of single SOA particles. Colloque National de Chimie Atmosphérique, Lyon, Fr.

- Sobanska, S., **Becote, C.**, Perraudin, E., Bonhommeau, S., Flaud, P.-M., Talaga, D., Desmedt, A., Villenave, E., 2018. Chemistry of individual particles of atmospheric interest. Congrès SCF18, Montpellier, Fr
- Sobanska, S., Bonhommeau, S., Talaga, D., Desmedt, A., **Becote, C.**, Perraudin, E., Flaud, P.-M., Villenave, E., Seng, S., Siepka, D., Moreau, M., Tobon-Correa, Y., 2018. Heterogeneous microchemistry of atmospheric particles. Workshop GDR Suie, Lille, Fr.

Communications par affiche

- **Becote, C.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave E., Sobanska, S., 2022. Aging of atmospheric particles using acoustic levitation coupled with Raman spectroscopy. Journée des neutroniques 2022 (JDN2022), Biarritz, Fr
- **Becote, C.**, Flaud, P. -M., Perraudin, E., Villenave, E., Sobanska, S., 2021. Combining an acoustic levitator with a proton-transfer-reaction mass spectrometer and a Raman microspectrometer for studying single droplet reactivity of atmospheric interest. Journée de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Bordeaux, Fr.
- Wu, L., **Becote, C.**, Sobanska, S., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Desmedt, A., Villenave, E., Ro, C.-U., 2019. Hygroscopic Behavior and Chemical Composition Evolution of Aerosols Generated from Mixture Solutions of 3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic Acid (MBTCA) and NaCl. Meetings of Physical Chemistry RCP 2019, Biarritz, Fr.
- **Becote, C.**, Wu, L., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Desmedt, A., Ro C. U., Villenave, E., Sobanska, S., 2019. Détermination par microspectrométrie Raman des propriétés de déliquescence d'une particule d'aérosol organique en lévitation. 25^{ème} journée du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle (GFSV), Lyon, Fr.

Enseignements et encadrements

- Co-superviseur de stage : Corentin Lebert (L3 Chimie), Étude des propriétés d'hygroscopicité d'aérosols organiques secondaires d'intérêt atmosphérique.
- Co-superviseur de stage : Maëlys Keryell (L3 Physique-Chimie), Caractérisation des aérosols atmosphériques par des méthodes spectroscopiques : Etude d'une particule atmosphérique unique en lévitation
- Enseignement en Master 1 : Fondements en chimie pour les biologistes (15h)
- Enseignement en Master 1 : Travaux pratiques en chimie atmosphérique (4h)
- Enseignement en licence 3 : Gestion de projet en chimie de l'environnement (4h)
- Enseignement en 1ère année à l'IUT : Introduction à la métrologie de la pollution atmosphérique (4h)
- Enseignement en licence 1 : Lettre et Communication (8h)

Prix

- Financement ADEME / Université de Bordeaux
- Finaliste du concours photo CNRS "La preuve par l'image" 2020

Etude de l'évolution de particules atmosphériques uniques en lévitation : application à la qualité de l'air et au changement climatique

Résumé : L'objectif de la thèse était d'étudier le vieillissement des aérosols organiques secondaires (AOS) à l'échelle de la particule individuelle. Cet objectif s'inscrit pleinement dans le besoin urgent de combler notre manque de connaissances sur les voies de formation et de devenir atmosphérique des AOS. La lévitation acoustique est une technique expérimentale qui permet de s'affranchir de l'influence du support pour l'étude des propriétés physico-chimiques d'une particule atmosphérique. Le couplage d'un dispositif de lévitation acoustique avec la spectroscopie vibrationnelle nous a permis d'obtenir des informations sur la composition et les états de mélange chimiques des particules. Enfin, le développement d'un couplage de la spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS) au dispositif de lévitation acoustique a permis l'analyse de la phase gazeuse dans la cellule de lévitation. In fine, ces développements instrumentaux nous permettent de suivre les modifications des phases particulaire et gazeuse en temps réel afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement des aérosols. Nous nous sommes notamment intéressés dans cette thèse aux processus d'évaporation et aux propriétés d'hygroscopicité de particules de mélanges AOS/sels. L'influence de la composition chimique et de l'état de mélange de la particule sur ces processus a été mise en évidence. Les résultats obtenus confirment la complexité des propriétés chimiques des aérosols qui influent directement et indirectement sur le changement climatique au niveau global.

Mots clés : chimie atmosphérique, AOS, lévitation acoustique, évaporation, hygroscopicité

Study of the evolution of a single atmospheric particle in levitation: application to air quality and climate change

Abstract: The objective of this Ph.D. thesis was to study the aging of secondary organic aerosols (SOAs) at the single particle scale. This objective is fully in line with the urgent need to fill our lack of knowledge on the formation and aging pathways of SOAs in the atmosphere. Acoustic levitation is an experimental technique that allows eliminating the influence of the substrate when studying the physico-chemical properties of atmospheric particles. A combination of an acoustic levitation device and vibrational spectroscopy allowed us to obtain information on the composition and chemical mixing states of the particles. More, a new set-up development coupling mass spectrometry (PTR-TOF-MS) and acoustic levitation allowed the gas phase analysis in the levitation cell. It was therefore possible to follow the modifications of the particulate and gaseous phases in real time in order to have a better understanding of the aerosol aging mechanisms. We particularly focused our study on evaporation processes and hygroscopic properties of SOA/salt mixture particles. We demonstrated the influence of the chemical composition and the mixing state of the particle on such processes. These results confirm that the chemical complexity of aerosol properties directly and indirectly influence global climate change.

Keywords: atmospheric chemistry, SOAs, acoustic levitation, evaporation, hygroscopicity

Unités de recherche

ISM, UMR 5255 CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

EPOC, UMR 5805 CNRS, Allée Geoffroy Saint-Hilaire, CS 50023, 33615 Pessac Cedex –