



HAL
open science

Impact de la réactivité multiphasique sur la composition et les propriétés physico-chimiques de l'aérosol atmosphérique

Clément Dubois

► **To cite this version:**

Clément Dubois. Impact de la réactivité multiphasique sur la composition et les propriétés physico-chimiques de l'aérosol atmosphérique. Chimie théorique et/ou physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10223 . tel-04446468

HAL Id: tel-04446468

<https://theses.hal.science/tel-04446468v1>

Submitted on 8 Feb 2024

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

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



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

École Doctorale N° ED 206
École Doctorale de chimie de Lyon

Discipline : Chimie atmosphérique

Soutenue publiquement le 19/12/2022, par :
Clément Dubois

Impact de la réactivité multiphasique sur la composition et les propriétés physico-chimiques de l'aérosol atmosphérique

Devant le jury composé de :

Pr. Rairoux Patrick	Université Lyon 1	Président
Dr. Deguillaume Laurent	Université de Clermont-Ferrant, LaMP	Rapporteur
Pr. Monod Anne	Université de Aix-Marseille, LCE	Rapporteuse
Dr. Gratien Aline	Université Paris Cité, LISA	Examinatrice
Dr. Perraudin Emilie	Université de Bordeaux, EPOC	Examinatrice
Dr. George Christian	Ircelyon, CNRS, Lyon 1	Directeur de thèse
Dr. Riva Matthieu	Ircelyon, CNRS, Lyon 1	Co-directeur de thèse

Résumé

Les aérosols atmosphériques ultrafins font partie des plus abondants dans l'atmosphère. Leurs implications sur le climat et la qualité de l'air sont avérées. Les différents rapports du GIEC, ont cependant montré que les connaissances actuelles sont encore insuffisantes pour permettre de quantifier avec exactitude l'impact des aérosols sur le climat. Ces incertitudes viennent de la complexité des aérosols atmosphériques et de leur importance dans la formation des nuages. En effet, la formation et l'évolution de ces derniers dans l'atmosphère conduisent à des modifications de leur taille, composition chimique, morphologie, et par conséquent à des répercussions majeures sur leurs propriétés physicochimiques. Dans un premier temps, ces travaux de thèse se sont intéressés à l'impact des réactions chimiques sur les propriétés physico-chimiques des aérosols à diffuser la lumière. Ainsi, la réaction de capture de l'isoprène epoxydiols sur des particules sulfatées, a été montrée pour réduire l'intensité rétrodiffusée des aérosols formés. Dans un second temps, le travail réalisé au cours de cette thèse a eu pour objectif d'étudier l'implication de la pression sur la chimie en phase condensée des aérosols ultrafins, notamment dû à la pression de Young-Laplace qui peut être important pour ces aérosols ($d < 100$ nm). Ce travail de thèse a débuté par le développement et l'optimisation d'un système expérimental pour étudier les réactions chimiques sous pression. Il a ainsi été mis en évidence que les réactions de photodégradation (ici, de la vanilline) pouvaient être grandement modifiées à des hautes pressions comparables à celles de particules ultrafines. Les résultats de ce travail de thèse ont permis de mettre en avant l'intrication des processus chimiques multiphasiques sur les propriétés physico-chimiques des aérosols atmosphériques.

Abstract

Ultrafine atmospheric aerosols are among the most abundant in the atmosphere. Their implications on climate and air quality are proven. The different IPCC reports underline that the current knowledge remains insufficient to accurately quantify the impact of aerosol particles on the climate. These uncertainties arise from the complexity of atmospheric aerosols and their importance in cloud formation. Indeed, chemical, and physical processes occurring in the atmosphere can modify aerosol's size, chemical composition, morphology, and therefore could have major repercussions on their physicochemical properties. First, this Ph.D. work focused on the impact of chemical reactions on fundamental physicochemical properties such as particle light scattering. The reactive uptake of isoprene epoxydiols on aerosol sulfate particles has been shown to reduce the backscattered intensity of the resulting organic aerosols. Secondly, this Ph.D. work aimed to study the implication of the pressure on the chemical reaction occurring within the condensed phase of ultrafine aerosols. According to the Young-Laplace law, pressure inside ultrafine particles ($d < 100$ nm) can be significant (up to 600 bar). Hence, this Ph.D. work started with the development and optimization of an experimental system to study chemical reactions at high pressure. Among the wide variety of chemical reactions screened, it was demonstrated that the photodegradation reactions of biomass burning compounds (e.g., vanillin) is modified at pressure relevant to nanometric-sized aerosols. Overall, the results obtained during this Ph.D. work highlight the impact of multiphase chemical processes on the physicochemical properties of atmospheric aerosols.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYon) au sein de l'équipe « Catalytic and Atmospheric Reactivity for the Environment » (CARE). Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, le docteur Christian George et le docteur Matthieu Riva, co-directeur, pour m'avoir guidé, aidé, durant ces 4 années.

Je remercie le professeur Patrick Rairoux d'avoir présidé mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements au docteur Laurent Deguillaume ainsi qu'au professeur Anne Monod pour avoir rapporté mon manuscrit de thèse. Je remercie le docteur Aline Gratien et le docteur Emilie Perraudin pour avoir accepté d'être examinatrices pour ma soutenance de thèse.

Je tiens de nouveau à remercier le docteur Christian George pour m'avoir, comme il l'a lui-même dit, « adopté » dans l'équipe depuis 6 ans maintenant (certains diraient que je suis le « permanent des non permanents »). J'aimerais remercier de nouveau Matthieu Riva pour la confiance qu'il a accordé à mon travail au cours de cette thèse et pour ses relectures intensives lors des derniers mois de thèse (les « e » et les « s » sont à leur place désormais).

Je tiens à remercier tout particulièrement Sébastien Perrier, pour l'aide précieuse qu'il a pu m'apporter, sa bonne humeur, son enthousiasme, ses blagues, sa pédagogie (je ne compte plus le nombre de fois où j'ai pu apprendre le fonctionnement d'un instrument lorsque tu les réparais), mais également et non des moindres, ce surnom qui risque de me suivre pour longtemps : ██████████ (ce dernier a été rayé ici pour des raisons évidentes).

Je tiens à remercier Antoine Depoorter et Bastien Lunardelli pour ces pauses cafés, ces fou-rires, ces totems, ces soirées, ces démonstrations mathématiques et ces séances de volley le jeudi midi qui m'ont permis d'extérioriser la frustration de mes expériences sous pression.

Un grand merci à Rachel Gemayel et Sophie Tomaz qui m'ont apporté énormément au cours de cette thèse. Je sais que vous avez des dossiers sur moi, gardez-les ! S'il vous plait !

Je souhaiterais remercier mes collègues / ami.e.s, qui m'ont soutenu au cours de cette aventure, que ce soit lors d'un échange à la pause café, pour la réalisation de mes expériences, durant la rédaction, pour la préparation de mon oral mais également pour les autres moments compliqués. Merci infiniment, Dandan, Xinke, Guillaume (le catalogue Sigma Aldrich, c'est fini !), Rulan, Carmen (mon thé est à température dès que t'as fini le tien !), Maria, Félix, Cécilie, Simon,

Candice, Yanjun, Nicolas, Marie, Florent (#Homéopathie) et tous les autres, je sais que j'ai dû en oublier certains...

Corentin, merci pour ces raclettes, ces verres, nos discussions à la fenêtre de mon appartement, avec « chien-chien », la relecture de mon manuscrit... Je ne peux pas tout énumérer... Juste, merci.

Danaël, promis, les prochains codes je les ferai moi-même ! En attendant, on va courir ou boire un verre ?

Enfin, j'aimerais remercier ma famille, Florent, Xavier, Stéphanie, mon père, et tout particulièrement ma mère pour avoir toujours été là durant ces 4 années, suivant les hauts et les bas, stressant pour moi, et parfois même plus que moi. C'est fait. Tu peux arrêter de t'inquiéter.

Merci à vous.

Table des matières

Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xx
Introduction générale.....	1
Chapitre 1. Contexte scientifique.....	5
1.1. Origines et impacts des aérosols atmosphériques.....	5
1.1.1. L'origine des aérosols atmosphériques	5
1.1.1.1. Les différentes sources d'émissions : biogéniques et anthropiques.....	5
1.1.1.2. Formation : L'aérosol primaire et secondaire	6
1.1.1.3. Distribution en taille des aérosols atmosphériques	8
1.1.1.4. Composition chimique	8
1.1.2. Répercussions des aérosols atmosphériques sur le climat et la santé	9
1.1.2.1. Effets directs sur le climat.....	10
1.1.2.2. Effets indirects sur les nuages	12
1.1.3. L'impact des aérosols sur la santé : taille et composition chimique	12
1.1.3.1. Implication de la taille	12
1.1.3.2. Implication de la composition chimique.....	13
1.2. L'aérosol organique secondaire (AOS)	14
1.2.1. Processus de formation des AOS	15
1.2.1.1. Oxydation de la phase gazeuse	15
1.2.1.2. Photo-dégradation des COV en phase gazeuse.....	16
1.2.1.3. Répartition gaz-particule et volatilité.....	17
1.2.1.4. Formation des AOS par nucléation.....	19
1.2.2. Évolution des AOS.....	19
1.2.2.1. Processus physique : La condensation.....	20
1.2.2.2. Processus chimique à l'interface et dans la phase condensée.....	20
1.2.2.3. Paramètres modifiants les réactions en phase condensées.....	27
1.2.2.4. Cas particulier des réactions photochimiques.....	28
1.2.2.5. Évolution des particules ultrafines : des incertitudes encore importantes ..	30
1.2.3. Importance de la pression dans les AOS de taille nanométrique	31
1.2.3.1. Loi de Young-Laplace	31
1.2.3.2. Pourquoi la pression est-elle importante ? Accélérer, ralentir, sélectionner	33
1.2.3.3. Des réactions chimiques théoriquement affectées par la pression.....	34

1.2.3.4.	Première étude de l'implication de la pression : Formation d'imidazole ...	35
1.3.	Objectifs de la Thèse	37
1.4.	Bibliographie	38
Chapitre 2.	Systèmes expérimentaux et méthodes.....	57
2.1.	Étude de la pression sur les réactions chimiques.....	57
2.1.1.	Étude de la pression avec un premier système (P1): fonctionnement.....	57
2.1.2.	Étude de la pression avec un deuxième système (P2).....	59
2.1.2.1.	Description du système P2.....	59
2.1.2.2.	Fonctionnement du système P2	60
2.1.3.	Observation des variations chimiques induites par la pression : absorbance et caractérisation chimique	61
2.1.3.1.	Mesure de l'absorbance par spectrométrie UV-Visible.....	61
2.1.3.2.	Caractérisation chimique par spectrométrie de masse	62
2.1.3.3.	Caractérisation chimique par chromatographie ionique	66
2.2.	Étude de la capture de IEPOX sur des particules inorganiques	67
2.2.1.	Principe et dispositif expérimental	67
2.2.2.	Systèmes de générations des particules et du COV	68
2.2.3.	Analyses des aérosols générés.....	68
2.2.3.1.	Le compteur de particule ultrafine par condensation (UCPC).....	68
2.2.3.2.	L'analyseur à mobilité différentielle (DMA).....	69
2.2.3.3.	Le spectromètre de mobilité électrique (SMPS).....	69
2.2.3.4.	Le compteur de taille de particules optiques (OPS).....	70
2.2.4.	L'analyse de l'intensité rétrodiffusée des aérosols générés	70
2.2.4.1.	Information sur la polarisation de la lumière	70
2.2.4.2.	Schéma et fonctionnement de la détection de l'intensité rétrodiffusé	71
2.2.5.	Composition chimique	72
2.2.5.1.	Prélèvement des aérosols générés sur filtres.....	72
2.2.5.2.	Extraction des filtres en vue d'une caractérisation par spectrométrie de masse	72
2.2.5.3.	Analyses par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse	73
2.3.	Bibliographie	74
Chapitre 3.	Decrease in sulfate aerosol light backscattering by reactive uptake of isoprene epoxydiols.....	78
3.1.	Introduction	78

3.2.	Experimental section	80
3.2.1.	Material and instruments	80
3.2.1.1.	Aerosols generation and characterization	80
3.2.1.2.	Light backscattering experiments	82
3.3.	Results and discussion	83
3.4.	Conclusion	89
3.5.	References	90
3.6.	Supplementary information	96
Chapitre 4. Développement instrumental pour l'étude de l'implication de la haute pression sur les réactions chimiques.....		109
4.1.	Utilisation d'un premier système pression (P1)	110
4.1.1.	Ensemble des réactions étudiées	110
4.1.2.	Observations des résultats	111
4.1.2.1.	Réaction du trans-2-nonéanal avec l'hydroperoxyde de cumène	111
4.1.2.2.	Réaction du diméthylamine avec l'acide sulfurique	114
4.1.2.3.	Réaction de l'acide ascorbique avec l'acide térébique	117
4.1.3.	Passage du système P1 au système P2	118
4.2.	Développement et optimisation du système P2	120
4.2.1.	État initial du système pression	121
4.2.2.	Optimisation du système P2	121
4.2.2.1.	Stabilité du signal : détection modifiée par la Caméra CCD et la Fibre Optique	121
4.2.2.2.	Réaction avec le réacteur	125
4.2.2.3.	Dilution et volume mort dans le système.....	126
4.2.2.4.	Optimisation du traitement des spectres d'absorbance en fonction du temps	128
4.2.2.5.	Stabilité du signal : Lampe Deutérium	131
4.2.2.6.	Impact du pH sur les réactions étudiées dans le système.....	131
4.2.2.7.	Suivi de l'irradiation au cours des expériences photochimiques	132
4.2.2.8.	Récupération des échantillons dans le réacteur P2	134
4.3.	Étude des réactions chimiques dans le système P2 : Evolution des analyses à travers la réaction de l'acide pyruvique avec H ₂ O ₂	135
4.3.1.	Vérification de la réactivité de H ₂ O ₂ et de l'acide pyruvique dans l'inox	136
4.3.2.	Décroissance de l'absorbance en fonction du temps à 4 différentes pressions	137
4.3.3.	Analyse de la composition chimique par spectrométrie de masse	138

4.3.4.	Analyse de la composition chimique par chromatographie ionique	139
4.3.5.	Suspicion de l'implication du système pression : réaction avec l'inox ?.....	140
4.4.	Conclusions sur le système P1 et les optimisations du système P2.....	142
Chapitre 5.	High pressure inside aerosol particles enhances photochemical reactions of biomass burning compounds.....	148
5.1.	Introduction	148
5.2.	Experiments and methods.....	150
5.2.1.	Samples Pressurization.....	150
5.2.2.	Kinetic measurements and rate constant determination.....	151
5.2.3.	Chemical characterization	152
5.3.	Results	153
5.4.	Discussions	157
5.5.	Atmospheric Implications.....	159
5.6.	Conclusions	160
5.7.	References	161
5.8.	Supplementary Information.....	167
Chapitre 6.	Conclusions et perspectives	183

Liste des figures

Figure 1.1: Schéma résumant la formation des particules primaires et secondaires dans l'atmosphère.....	7
Figure 1.2: Distribution en taille des aérosols ultrafins. (Figure tirée de Seinfeld and Pandis., 2016).....	8
Figure 1.3: Composition générale de la partie non réfractaire des aérosols atmosphériques submicroniques (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mesurée à différentes localisations à l'aide de spectromètres de masse à aérosols. Le nitrate (NO_3^-) est représenté en bleu, l'ammonium (NH_4^+) en orange, le sulfate (SO_4^{2-}) en rouge et les composés organiques en vert (Zhang et al., 2007).....	9
Figure 1.4: Représentation de la diffusion de la lumière par A) Diffusion de Rayleigh B) Diffusion de Mie, pour des particules sphériques.	11
Figure 1.5: Simulation de la déposition d'une distribution polydispersé de particules micrométriques de 1 à 10 μm dans le système respiratoire (Islam et al., 2018).	13
Figure 1.6: Ensemble des réactions possible du radical peroxy formé par les radicaux OH et NO_3 (Ziemann and Atkinson 2012)	15
Figure 1.7: Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation des COV dans l'atmosphère (Hallquist et al. 2009).....	15
Figure 1.8: Mécanisme d'évolution possible des radicaux alkoxy (Orlando, Tyndall, and Wallington 2003).....	16
Figure 1.9: Représentation 2D-VBS et relation entre nombre de carbones et d'oxygènes. Les lignes en noir représentent les isoplèthes pour 5, 10 et 20 atomes de carbone et les courbes en pointillé noires celles pour 4 et 6 atomes d'oxygène (Stolzenburg et al. 2022)	18
Figure 1.10: Capture d'un composé sur une particule. Diffusion à l'intérieur de la particule conduisant à une réaction chimique. Figure issue de Ravishankara, 1997	20
Figure 1.11: Description de l'évolution d'un composé « n » en fonction des trois types de réaction pouvant se produire en phase condensée. (Jimenez et al., 2009)	21
Figure 1.12: Complexité des réactions photosensibilisées pouvant se produire dans la phase condensée des aérosols atmosphériques (Mabato et al., 2022).	29
Figure 1.13: a) Différence entre la masse observée et la masse modélisée en considérant (en bleu) et sans considérer (en vert), l'implication de produits volatils issus de sources industrielles (Pennington et al., 2021). b) Contribution des feux de biomasse à la formation d'AOS estimés par différentes études (Shrivastava et al., 2017).	30
Figure 1.14: Courbure moyenne: moyenne des courbes R2 et R1	31

Figure 1.15: Représentation des composants de l'équation 5 pour un aérosol atmosphérique	32
Figure 1.16: Représentation de l'équation de Young-Laplace à l'intérieur des aérosols atmosphériques en fonction du diamètre pour deux différentes tension de surface.....	33
Figure 1.17: Représentation schématique de la variation de volume lors d'une réaction chimique.....	34
Figure 1.18: Volumes d'activations déterminées pour des réactions sous hautes pressions issues de la littérature sur la chimie organique sous haute pression. (S.Petters 2022)	34
Figure 1.19: Réaction du glyoxal avec l'ammonium formant des imidazoles. Une seule voie réactionnelle de la réaction du glyoxal en présence de sulfate d'ammonium est présentée ici	35
Figure 1.20: A. Évolution de l'absorbance d'un échantillon de sulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$ en présence de Glyoxal $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ M}$ pour 4 différentes pressions (1 bar, 125 bar, 250 bar et 500 bar). B. Evolution relative des produits de réaction analysés en UHPLC-ESI-Orbitrap.	36
Figure 2.1: A) Photo du système pression ainsi que B) des sachets (VWR, Sterile Sampling bags) et la thermo soudeuse utilisée [1 à 1000 bar], C) Schéma du système pression utilisé (détaillé dans le paragraphe suivant).....	57
Figure 2.2 Photo de la version finale du système P2.....	59
Figure 2.3: Schéma expérimental de la version finale du système P2	59
Figure 2.4 Spectromètre UV-Visible Agilent Technologies, Cary 60.	61
Figure 2.5 Spectromètre UV-Visible Shamrock Czerny-Turner relié avec une caméra CCD.	62
Figure 2.6: UHPLC-DAD/ESI/Orbitrap-MS	62
Figure 2.7: Schéma de l'ionisation des molécules avec une source électrospray en mode positif. Image tirée de https://stringfixer.com/fr/Electrospray_ionization	63
Figure 2.8: A) Schéma du spectromètre de masse Orbitrap Q-Exactive. B) Schéma d'un Orbitrap décrivant la trajectoire des ions. (Schéma tiré du manuel d'utilisation Thermo Fischer Q-Exactive.).....	64
Figure 2.9 Chromatographie ionique, Metrohm model 881 Compact	66
Figure 2.10: Système expérimental pour l'analyse de l'intensité lumineuse rétrodiffusé par des particules	67
Figure 2.11: Fonctionnement d'un UCPC 3776	68
Figure 2.12: Fonctionnement d'une colonne DMA.....	69
Figure 2.13: Fonctionnement de l'OPS	70
Figure 2.14: A) Représentation de la propagation du champ électrique et magnétique d'une onde électromagnétique, B) Diffusion de la lumière par une particule.	70

Figure 2.15: Schéma du polarimètre de laboratoire à angle de rétrodiffusion exacte ($180 \pm 0.2^\circ$) développé par Miffre et al. Ce système permet de mesurer l'intensité rétrodiffusée détectée à deux longueurs d'onde (355 et 532 nm) en se basant sur le formalisme des matrices de rétrodiffusion. 71

Figure 2.16: Procédure d'extraction des filtres 73

Figure 3.1: Schematic of our laboratory experimental set-up for generating IEPOX-SOA, which is similar to prior studies. (D'Ambro et al., 2019; Gaston et al., 2014b) 81

Figure 3.2: Schematic of our laboratory (UV, VIS) laboratory polarimeter at exact backscattering angle of π ($180.0 \pm 0.2^\circ$) for organic / inorganic sulfates embedded in ambient air. As extensively described in Miffre et al. (Miffre et al., 2016, 2019; Paulien et al., 2020), this laboratory experimental set-up, which relies on the robust scattering matrix formalism, (Mishchenko et al., 2002) measures the detected backscattered intensity I_{bs} at two wavelengths (355, 532 nm) for different orientations ψ of a wave-plate. 82

Figure 3.3: Backscattered intensity acquisition curves: (a) Detected light intensity I_{bs} backscattered by AAS (0 ppb IEPOX, dark blue), then AAS+IEPOX (409 ppb, blue) at 355 nm wavelength for different orientations ψ of a wave-plate, error bars are extensively described in a prior work. (Miffre et al., 2016) To reduce statistical error bars, each data point results from measurement repeated $N (= 5)$ times with corresponding mean and standard deviation. The variations of $I_{bs} = f(\psi)$ can be adjusted with a $\cos(4\psi)$ curve to precisely evaluate the maxima $I_{bs, M}$ of the detected backscattered intensity. These maxima, which corresponded to incident s -polarized radiation, provided precise evaluation of the backscattered intensity. (b) Same as (a) at wavelength 532 nm (AAS in dark green, AAS + IEPOX (409 ppb) in light green). 83

Figure 3.4: **(a & b):** Upper Figures: Normalized light backscattered intensity $I_{bs, M}/NTot$ to account for potential variability in particle numbers and size distribution as a function of IEPOX gas-phase concentration [ppb] at wavelength 355 nm (a) then wavelength 532 nm (b). **(c & d):** Lower Figures: Normalized light backscattered intensity $I_{bs, M}/NTot$ as a function of IEPOX-OSs mass concentration. The AAS levels remained constant in the aerosol flow tube reactor. Increasing gas-phase IEPOX concentration corresponds to increasing IEPOX-OSs/inorganic sulfate ratio. Uncertainties ($\pm 22\%$, see S.M.) are reported for the concentrations of IEPOX-OSs. 84

Figure 3.5: Lorenz-Mie light scattering numerical simulation of the backscattering cross-section C_{back} normalized to $C_{back, 0}$ of inorganic particles at 532 nm wavelength, considering the

SD given in the S.M. for (a): AAS and IEPOX-derived SOA refractive index, (b): a core-shell model using the above refractive indices and volume fractions, (c): a core-shell model, considering $1.43 + 0.5j$ for the IEPOX-derived SOA complex refractive index, together with $C_{back}/C_{back}, 0$ for that refractive index and from effective medium theory.....	87
Figure 4.1: Mélange réactionnel réalisé dans le système P1	110
Figure 4.2: Spectre d'absorbance du trans-2-nonénal (T2N) en bleu et de l'hydroperoxyde de cumène (CHP) en violet	111
Figure 4.3 : Répétitions d'expériences de la réaction de l'hydroperoxyde de cumène [5.10^{-4} M] en présence trans-2-nonénal [5.10^{-4} M]. A, B, C et D représentent les absorbances de 3 échantillons à pression atmosphérique en jaune-orange et à 125 bar en vert après respectivement 6h, 16h, 17h et 65h.	112
Figure 4.4: Évolution de l'absorbance normalisée par $A(t_0)$ de la réaction de l'hydroperoxyde de cumène avec le trans-2-nonénal. Absorbance à (A) 205 nm et (B) 226 nm.....	113
Figure 4.5: Impact de la soudure sur l'absorbance du trans-2-nonénal	113
Figure 4.6: Absorbance de l'acide sulfurique [1.10^{-3} M] (violet) et de la diméthylamine [5.10^{-4} M] (bleu)	114
Figure 4.7: Répétitions d'expériences de la réaction diméthylamine en présence d'acide sulfurique. A, B, C et D représentent les absorbances de 3 échantillons à pression atmosphérique en jaune-orange et à 125 bar en vert après respectivement 6h, 16h, 17h et 65h.....	115
Figure 4.8: Absorbance moyenne de trois répétitions d'expériences pour A) le DMA [5.10^{-4} M] et B) l'acide sulfurique [1.10^{-3} M] analysées après 17h à pression atmosphérique en jaune-orange et 125 bar en vert.	116
Figure 4.9: Variabilité expérimentale de la longueur d'onde à 226 nm, pour les échantillons à pression atmosphérique (en jaune) et 125 bar (en vert) à différents temps 6h, 16h, 17h et 64h.	116
Figure 4.10: Absorbance des mélanges réactionnels : A) trans-2-nonénal [5.10^{-4} M] en présence d'imidazole-2-carboxaldéhyde [2.10^{-3} M] et B) acide ascorbique [1.10^{-3} M] en présence d'acide térébique [9.10^{-5} M]. Les courbes en pointillé présentent les composés seuls. Les courbes pleines représentent les analyses des solutions réalisées initialement (en rouge), après 14h à pression atmosphérique (en orange) et à 500 bar (en vert).....	117
Figure 4.11: Dégradation de l'acide ascorbique dans l'eau pendant une heure dans une cuve en quartz (rouge), un tube inox (en vert) et le réacteur P2 en bleu.	118
Figure 4.12: Réactions chimiques testées et évolution du système expérimental au cours de ce travail de thèse. L'axe des x représente la variation de volume suggérée pour les réactions	

testées. L'axe des y représente la chronologie des expériences et des optimisations réalisées dans le système pression. Dans les notes, « hv » signifie que la réaction photochimique a été étudiée.	120
Figure 4.13: Première version du système P2	121
Figure 4.14: Mise en place de l'obturateur, de l'adaptateur de la fibre optique, d'une caméra CCD et d'un dispositif pour éviter les lumières parasites	122
Figure 4.15: Réaction du glyoxal avec le sulfate d'ammonium (SA). [SA] = 0.25M ; [Glyoxal] = 0.25M A) Évolution au cours du temps de l'absorbance entre 230 et 740 nm, B) Suivi de l'évolution de deux longueurs d'ondes : 286 nm et 544 nm.	122
Figure 4.16: Adaptateur pour connecter la fibre optique sur la fenêtre saphir.	123
Figure 4.17: A) Évolution de l'absorbance dans le système pression ne contenant que de l'eau. Suivi de la longueur d'onde à B) 350 nm et C) 700 nm pour la même expérience que A) mais réalisé avec 2 détecteurs CCD différents ainsi que pour le détecteur 2, la modification de la fibre optique.	123
Figure 4.18 : Variation de l'absorbance au cours du temps sur de l'eau.....	124
Figure 4.19 : A) Suivi de l'absorbance de la réaction du glyoxal en présence de sulfate d'ammonium. B) Suivi de la longueur d'onde à 280 soustrait par l'absorbance à 460 nm. La réaction a été réalisée à 500 bar et à pression atmosphérique.	125
Figure 4.20: Étude de l'impact de l'inox sur les composés chimiques utilisés. A) Tubes inox utilisés. Absorbance du B) Furfural à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, C) l'acide cis-pinonic $5,4 \cdot 10^{-4}$ M, D) de la naphthoquinone $2,6 \cdot 10^{-6}$ M.	125
Figure 4.21: Absorbance du benzaldéhyde réalisée à l'aide du spectromètre UV-Visible. Vérification de la dilution des échantillons dans le réacteur pression. Les mL indiqués correspondent au volume de solution retiré et analysé au fur et à mesure que le réacteur était vidé.	126
Figure 4.22: Inversion de l'entrée et la sortie du réacteur pression. A) Avant, B) Après.	127
Figure 4.23: Analyse de la décroissance de l'absorbance de la réaction entre l'acide pyruvique et le peroxyde d'hydrogène A) avec la caméra CCD dans le réacteur saphir B) dans une cuve quartz et analysée avec le spectromètre UV-Visible.....	128
Figure 4.24 : Réaction de l'acide pyruvique avec le peroxyde d'hydrogène A) suivi de l'absorbance à 251 nm pour 8 répétitions (4 à 600 bar, 4 à 10 bar) dans le réacteur pression. B) 8 répétitions des mêmes expériences réalisées dans une cuve en quartz pour vérifier la répétabilité des solutions réalisées entre elles. Les données d'absorbance à 251 nm étaient	

sostraites aux absorbances à 450 nm pour prendre en compte la variation de la ligne de base.	129
Figure 4.25: Exemple de correction des données réalisées avec python afin de réajuster les lignes de bases à 0 sur l'ensemble des données. A) Données insérées avec un fit horizontal appliqué sur chaque spectre sur une gamme de longueur d'onde non impacté par les variations d'absorbances (ex : 500 à 700 nm). B) Résultat de la correction des données.	130
Figure 4.26: Absorbance intégrée entre 251 et 281 nm des expériences. A) Absorbance mesurée par la caméra CCD connectée au système pression, B) Absorbance mesurée par le spectromètre UV-Visible des échantillons disposés dans les cellules en quartz.	130
Figure 4.27: Suivi de l'absorbance de la réaction de l'acide pyruvique avec le peroxyde d'hydrogène A) Réalisé avec la lampe Xénon, B) Réalisé avec une nouvelle lampe Deutérium	131
Figure 4.28: Réaction [acide sulfurique] 0.1 M avec [butanal] = 0.05 M. A) Absorbance suivie dans le système pression à 600 bar pendant 13h. B) Absorbance initiale (courbe orange) et finale analysée avec le spectromètre UV-Visible des échantillons disposé dans un vial à l'abri de la lumière (courbe rouge) et en sortie du réacteur pression (courbe verte).	132
Figure 4.29: A) Décroissance de l'absorbance de la vanilline en fonction du temps pour des expériences à 600 et 10 bar. B) Tension détectée sur la photodiode au cours des expériences.	133
Figure 4.30: Décroissance de l'absorbance de la vanilline [intégré entre 308-316 nm] pour différentes pression (600 bar, 300 bar, 10 bar).....	133
Figure 4.31: Évolution de l'absorbance des aliquotes en fonction du prélèvement dans le système pression. Un aliquote correspond à 300 µL de solution.	134
Figure 4.32: Vérification de la modification d'absorbance de l'acide pyruvique et de H ₂ O ₂ dans l'inox.	136
Figure 4.33: A) Suivi de l'absorbance du mélange H ₂ O ₂ avec l'acide pyruvique (un point toutes les 3 minutes). B) Expériences et fits des expériences réalisés à 10 bar (en jaune, 5 répétitions), 100 bar (en violet, 2 répétitions), 300 bar (en bleu, 2 répétitions) et 600 bar (en vert 5 répétitions). Le fit appliqué est un fit exponentiel. Le pic d'absorbance a été intégré entre 310 et 365 nm.	137
Figure 4.34: Analyse des échantillons par spectrométrie de masse. A) Signaux normalisés de l'acide acétique et l'acide pyruvique pour 3 différentes pressions. L'acide benzoïque a été utilisé comme standard d'injection. B) Intensité détectée de l'acide acétique dans les échantillons à 10, 300 et 600 bar et pour des injections d'eau réalisées avant chaque analyse.	138

Figure 4.35: A) Pic chromatographique de l'acide acétique (en rouge) et l'acide pyruvique (en bleu). B) Pics chromatographiques détectés pour les échantillons à 10 bar (en jaune), 100 bar (en bleu), 300 bar (en violet) et 600 bar (en vert) après 1 heure dans le système pression..... 139

Figure 4.36: Chromatogramme de l'acide pyruvique. En rouge, la solution initiale et en vert la solution exposée dans le réacteur pression durant 1h à 600 bar..... 140

Figure 4.37: Vérification de l'implication du réacteur pression dans la réaction H_2O_2 avec l'acide pyruvique. A) Chromatogrammes des tests réalisés dans des tubes INOX (en vert) et dans des flacons opaques (en orange). B) Réaction réalisée dans l'ancien système pression comparé à la même réaction en bulk. Le chromatogramme est normalisé par la valeur de la conductivité maximum atteinte à 1.4 minutes de temps de rétention. 141

Figure 5.1: (a) Relative averaged integration of the VL peak absorbance between 308 and 318 nm as a function of time for three experiments at three different pressures: 10 bar, 300 bar, and 600 bar (log scale). The observed decrease was retraced by applying a correction factor (determined by the photodiode voltage detection, see Figure 3 in the S.I.), on the rate constant determined experimentally. One point was taken every 2 minutes for 600 minutes. The inset shows the 0–600 min range. (b) The first-order rate constant for the different pressures was determined after applying the correction factor (see Figure S3). The error bars correspond to three replicates for each experiment at different pressures. 153

Figure 5.2: (a-d) Comparison of VL photosensitized oxidation experiments carried out at 600 and 10 bar. All of the masses detected in 600 bar experiments were also detected in 10 bar experiments, only the abundance changed. Green and yellow markers represent the relative abundance (with a ratio higher than 10%) of compounds in 600 bar compared to 10 bar samples ($Sample\ 600\ bar / Sample\ 10\ bar > 10\%$) and 10 bar compared to 600 bar samples ($Sample\ 10\ bar / Sample\ 600\ bar > 10\%$), respectively. Red markers represent compounds with a relative abundance lower than 10% considered identical in both experiments. (a) Reconstructed mass spectrum of VL photosensitized oxidation considering the area difference between 600 and 10 bar samples. (b) Kendrick mass defect plot of m/z compounds detected for both experiments. The circle size represents the relative abundance of the compounds in the two different conditions (10 and 600 bar). Two parts are distinguishable with dominance for 600 bar experiments and 10 bar experiments. (c) Same as (b) with zoom ($50 < m/z < 300$ and $-0.01 > Mass\ Defect > 0.05$) and notation of chemical formulas determined with a maximum of 3 ppm. (d) Same as (c) with zoom ($150 < m/z < 425$ and $0.04 > Mass\ Defect > 0.09$). 155

Figure 5.3: As explained in Figure 3, green and yellow data markers represent the relative abundance (with a ratio higher than 10%) of compounds in 600 bar compared to 10 bar samples

(Sample 600 bar Sample 10 bar > 10%) and 10 bar compared to 600 bar samples (Sample 10 bar Sample 600 bar > 10%), respectively. Red markers represent compounds with a relative abundance lower than 10% considered identical in both experiments. The hexagonal pale yellow marker represents the VL compound. To correctly represent all of the compounds, size circle is used to refer to the number of compounds having the same value and overlapping (from 1 to 4). (a, c, e) Iso-abundance plot of RDBE as a function of the carbon number. For a better understanding, a shape and an offset were applied on the square yellow marker and triangle green marker. (b, d, f) Van Krevelen Diagram plot. 157

Figure 5.4: Compilation of the reaction pathways from the photolysis of VL proposed by (Mabato, Lyu, et al., 2022)(1), (Vione et al., 2019)(2), and (Yee et al., 2013)(3) studies. Green and orange colors represent compounds relatively more abundant at 600 bar and 10 bar, respectively. The red color means that the compound is not dominant either at 600 bar or 10 bar. Norrish-Type reaction proposed mechanisms were suggested by Vione et al., 2019 for the formation of dimer compounds. The dashed arrow represents additional processes not described here. Dash square in green represents compounds supposed to be relatively more abundant at 600 bar reported by Yee et al.. These products are formed from the guaiacol ($C_7H_8O_2$) photochemistry closely similar to VL ($C_8H_8O_3$) and present in our experiment. 158

Figure S 3.1 : Size distributions of the reactive uptake of IEPOX in the presence of AAS particles for each experiment. The concentration of inorganic sulfate remained constant. ... 101

Figure S 3.2: The Relative humidity (RH) was monitored during all our experiments and remained stable, i.e., $\sim 49 \pm 3 \%$ 102

Figure S 3.3: Detected light intensity I_{bs} backscattered by AAS + IEPOX: (a): 0 ppb IEPOX, (b): 109 ppb IEPOX, (c): 214 ppb IEPOX, (d): 313 ppb IEPOX, (e): 409 ppb IEPOX. Upper (resp. lower) panels respectively correspond to wavelength 355 nm (resp. 532 nm). Using the previously set-up published (Miffre et al., 2016), to gain in accuracy, I_{bs} is recorded as a function of the orientation ψ of a wave-plate and to reduce statistical error bars, each data point results from measurement repeated N (= 5) times with corresponding mean and standard deviation 103

Figure S 5.1: Schematic of our laboratory experimental set-up allowing to follow in-situ absorbance of reactants/products at a range of 10 to 950 bar (limit of this system). The design of the reactor allows the study of photochemical reactions under pressure. A set of valves is

used to control the fluid displacement in the reactor and maintain the pressure during an experiment.....	167
Figure S 5.2: Data correction based on varying xenon light intensity irradiation. (a) Integrated raw absorbance data, between 308-318 nm, as a function of time for three, replicates at each pressure (10, 300, and 600 bar). (b) Photodiode voltage detection of the xenon lamp as a function of time. A red filter was used in front of the photodiode to cut the high intensity of the xenon lamp and allows to follow only the irradiation part between (300 – 500 nm). The irradiation of the xenon lamp was constant during the time experiment but could vary as a function of the day experiments. (c) The voltage detected by the photodiode for different extinction percentages. Different intensity filters (0%, 50%, 68%, and 99%) were disposed in front of the photodiode to check the linearity of the detector. Error bars are hidden by the markers. (d) Fitted raw data where the rate constant determined experimentally was corrected by the photodiode voltage (log scale).	170
Figure S 5.3 UV-Visible absorbance of VL, [VL] = 1×10^{-4} M, pH~5.65.....	177
Figure S 5.4 Example of the absorbance spectrum evolution between 250-790 nm as a function time (color scale range: 0 to 600 min) for VL photosensitized oxidation at 600 bar. As a pyrex filter was used to study the photosensitized reaction, the wavelengths below 300 nm are not accessible. Hence, only a part of the fourth absorbance peak was observed. The absorbance baseline was measured on the water with the xenon irradiation lamp turned on.....	177
Figure S 5.5. UV-Visible absorbance of VL with and without degassing, before and after 1 hour of irradiation with a Xenon Lamp. (41% variation without degassing and 23% variation with degassing).....	178
Figure S 5.6 Integrated raw absorbance data, between 308-3018 and 340-400 nm, as a function of time for two experiments with a 0.6 % of light irradiation difference. Integrations were normalized by the initial intensity.	178
Figure S 5.7. UV-Vis absorbance of VL aliquot takes after 10 hours. 16 Aliquots were taken. The last one was the most concentrated.	179
Figure S 1.8: Vanillin reactivity with stainless steel. Vanillin was disposed in stainless steel tube during 10h. No modification of the absorbance spectrum was observed between samples disposed in a vial (green) or in stainless steel tube (blue). In red, the initial absorbance of the vanillin solution.....	180

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Résumé du forçage radiatif effectif ($W.m^{-2}$) pour les rapports du GIEC de 2007 (AR4), 2013 (AR5) et 2021(AR6). Partie du tableau issue du rapport du GIEC de 2021.....	10
Tableau 1.2. Liste non exhaustive d'études qui ont conduit à la détermination de mécanismes réactionnels ou l'observation de composés formés par ces mécanismes dans la phase condensée des aérosols atmosphériques (NR = Non référencé).	22
Tableau S 3.1 : Compilation of the experimental results: (a) IEPOX backscattering experiments, (b) organosulfate quantification	100
Tableau S 5.1 Mass detected to be more abundant at 600 bar. Relative abundance is represented by the (600 bar)/(10 bar) ratio. Average O/C : 0.67 ± 0.25 and average H/C : 1.02 ± 0.31 .	171
Tableau S 5.2. Mass detected to be more abundant at 10 bar. Relative abundance is represented by (10 bar)/(600 bar) ratio. Average O/C : 0.46 ± 0.09 and average H/C : 0.87 ± 0.13 . ⁽¹⁾ Uncertainty more important on the variation observed due to detection under the limit applied (Intensity < 1×10^5).....	173
Tableau S 5.3. Mass detected to have a variation lower than 10 %. Average O/C : 0.59 ± 0.25 and average H/C : 0.95 ± 0.21	175

Introduction générale

L'intensification des événements météorologiques actuels nous montre que l'écologie, la qualité de l'air et le climat sont des enjeux majeurs de notre société. En 2015, lors de la COP 21 un objectif important a été choisi, celui de limiter le réchauffement climatique en dessous de $+2^{\circ}\text{C}$ en visant la barre des $+1.5^{\circ}\text{C}$ pour 2100. Pour cela, les états membre de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC en 1992), soit 195 pays, ont été amenés à mettre en place « une transformation économique et sociale » en s'appuyant sur les données scientifiques, notamment celles issues du rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat). Cependant, l'application des mesures et les résultats actuels sont en dessous de ceux attendus. En 2022, la hausse des températures a déjà atteint $+1.1^{\circ}\text{C}$ (par rapport à 1850). Si les mesures appliquées ne sont pas améliorées et renforcées, l'augmentation pourrait atteindre jusqu'à $+4^{\circ}\text{C}$ en 2100.

L'état des connaissances actuelles est marqué d'une incertitude importante sur le réchauffement climatique dû aux particules fines aussi appelées aérosols. Le récent rapport du GIEC de 2021 continue de pointer du doigt la difficulté de rendre compte de l'ensemble des processus atmosphériques contribuant aux dérèglements climatiques. Par conséquent, nos connaissances ont besoin d'être approfondies afin de permettre une meilleure représentation de l'impact climatique des émissions et des mesures actuelles, mais également de permettre la mise en place de solution efficace contre ces conséquences à long terme.

Dans cette optique, l'étude des particules fines, de leur formation à leur implication sur le climat, est une nécessité. En effet, ces dernières sont omniprésentes dans l'atmosphère et sont un support privilégié pour un nombre important de réactions se produisant aux interfaces et/ou dans la phase condensée des aérosols atmosphériques. Ces modifications peuvent conduire à une altération des propriétés physico-chimiques des aérosols et ainsi modifier leurs implications aux niveaux sanitaires et climatiques. Ce travail de thèse a donc pour but d'apporter des outils de compréhensions supplémentaires pour permettre de déterminer avec plus d'exactitude l'implication des processus physico-chimiques se produisant sur et dans les aérosols atmosphériques.

Le premier chapitre de ce manuscrit de thèse présente le contexte scientifique en définissant les processus fondamentaux de formation et d'évolution des aérosols atmosphériques. Il définit

également l'importance d'une des propriétés fondamentales des aérosols atmosphériques : la pression à l'intérieur des aérosols de taille nanométrique ($d < 100$ nm). Le deuxième chapitre présente le matériel, la méthodologie, et les étapes de développements des systèmes expérimentaux utilisés. Enfin, les chapitres 3 et 4, détaillent les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse.

Chapitre 1

Chapitre 1. Contexte scientifique

1.1. Origines et impacts des aérosols atmosphériques

Les aérosols sont généralement définis comme des particules solides ou liquides en suspension dans l'air avec une taille pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres, soit plus de 4 ordres de grandeur. Ils peuvent être distingués en deux groupes, ceux qui sont directement émis dans l'atmosphère, appelés alors aérosols primaires et ceux qui se forment dans l'atmosphère par des processus physico-chimiques, nommés aérosols secondaires. Ils sont issus de sources naturelles, dites biogéniques ou d'origine humaine, dites sources anthropiques. A l'échelle planétaire, les aérosols biogéniques constituent plus de 90% des émissions totales en masse (Delmas & Mégie, 2015).

1.1.1. L'origine des aérosols atmosphériques

Les aérosols atmosphériques sont complexes dus à leurs sources d'émissions, leurs lieux de formation, leurs compositions chimiques mais également leurs tailles. Dans les prochaines sous-parties ces différents paramètres vont être détaillés.

1.1.1.1. Les différentes sources d'émissions : biogéniques et anthropiques

Les émissions des aérosols biogéniques sont issues de sources variées, telles que les émissions volcaniques, les embruns marins, les poussières désertiques, les feux de biomasse, l'activité biogénique et de la condensation de composés organiques faiblement volatils. Un détail de ces sources d'émissions est proposé ci-dessous :

- sources volcaniques (Hobbs et al., 1991; Thomas & Watson, 2010) lors d'éruptions propulsant dans l'atmosphère des cendres minérales, des sels ou encore des gouttelettes d'eau contenant de l'acide sulfurique ;
- embruns marins (Carslaw et al., 2010; Quinn et al., 2015), par l'intermédiaire de vagues déferlantes. Ces dernières emportent des bulles d'air dans l'eau, qui lorsqu'elles remontent à la surface, éclatent et projettent des particules dans l'atmosphère ;
- poussières désertiques (Griffin, 2007), par la remise en suspension de sable issu des roches ou plus particulièrement des déserts dont le Sahara et les régions sahéliennes d'Afrique du Nord représentent des sources majeurs d'émissions (50 à 75%) ;

- feux de biomasses (Reid et al., 2005), par l'émission directe de particules ou leur formation dans les panaches de fumés ;
- condensation de composés organiques faiblement volatils (Kroll & Seinfeld, 2008). Ce processus sera discuté plus en détail dans partie 1.2.1.
- activité biologique (Perrino & Marcovecchio, 2016), par les émissions de virus, de bactéries, de spores de champignons, de pollen etc.

De la même façon, les émissions anthropiques sont quant à elles liées aux transports, à l'agriculture, au chauffage résidentiel, aux activités industrielles et également à l'oxydation de composés organiques volatiles provenant des émissions anthropiques. Un détail de ces sources d'émissions est également proposé ci-dessous :

- transport (Qian et al., 2019), par la formation de sous-produits solide ou liquide lors de la combustion incomplète des moteurs à combustion ;
- agriculture, par l'utilisation d'engrais azoté (présence de nitrate d'ammonium) conduisant à l'émission d'ammoniac (NH_3) (Sheppard et al., 2010) favorisant la formation de particules fines (M. Wang et al., 2020) ;
- chauffage résidentiel, notamment par l'utilisation de chauffage au bois, au fioul ou de chaudière générant des particules par combustion (Obaidullah et al., 2012) ;
- activité industrielle, comme par exemple la métallurgie (Jia et al., 2018), qui représente l'une des industries les plus polluantes notamment en Chine dû à leur rapide expansion économique (Almeida et al., 2015) ;
- oxydation de composés organiques volatiles (COV) d'origine anthropique (Li et al., 2021), dont les émissions des véhicules sont une source importante (Charron et al., 2019; Yang et al., 2018)

1.1.1.2. Formation : L'aérosol primaire et secondaire

Les aérosols secondaires se forment dans l'atmosphère par l'interaction et/ou la réaction de composés (organique et/ou inorganique) possédant une faible pression de vapeur saturante. Cette propriété physique représente la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Plus cette pression de vapeur saturante est grande, plus le composé aura tendance à se retrouver majoritairement en phase gazeuse. Inversement, plus cette pression est faible et plus le composé aura tendance à se retrouver en phase condensée. Ce point sera discuté plus bas dans la partie 1.2.2.2.

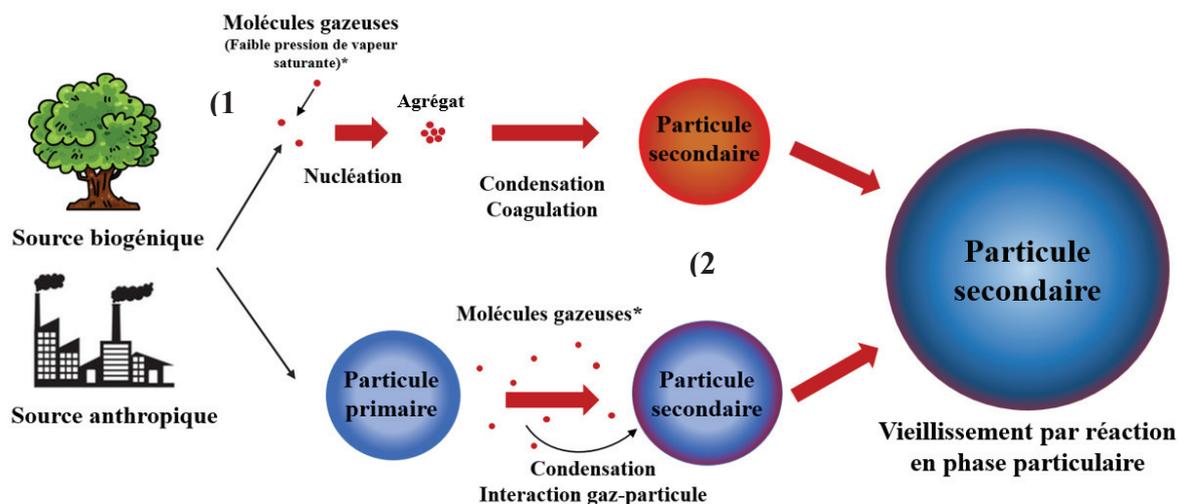


Figure 1.1: Schéma résumant la formation des particules primaires et secondaires dans l'atmosphère

La Figure 1.1 résume les deux grands chemins de formation des aérosols secondaires dans l'atmosphère. Ces aérosols peuvent être formés par des processus dit de nucléation (homogène, hétérogène ou homomoléculaire) (1). Ceux-ci permettent la formation de nouvelles particules lorsqu'un « noyau critique » se forme, par des composés de très faible pression de vapeur saturante, et que l'énergie libre de ces derniers franchit une barrière énergétique permettant la croissance spontanée des particules (R. Zhang, 2010; R. Zhang et al., 2012). Un agrégat se crée alors. Par des processus de condensation/coagulation cet agrégat va grossir et former des aérosols secondaires (discuté dans la partie 1.2.1.4). Ces derniers peuvent également se former par condensation et/ou interaction chimique entre les molécules en phase gazeuse et des particules préexistantes dans l'atmosphère (2) (Liggio & Li, 2006; Surratt et al., 2008). Cela va conduire à des réactions au sein même de l'aérosol secondaire, participant à sa modification chimique et à son grossissement/vieillissement (voir les parties 1.2.2.1 et 1.2.2.2) (Herrmann et al., 2015).

1.1.1.3. Distribution en taille des aérosols atmosphériques

Parmi la large variété de taille des aérosols atmosphériques, une attention particulière a été apportée au cours de ce travail de thèse, aux aérosols ultrafins d'un diamètre compris entre ~2 et 100 nm qui représentent les particules les plus présentes en nombre dans l'atmosphère (Figure 1.2). Par ailleurs, ces particules possèdent une propriété physique particulière, elles sont caractérisées par une pression interne très importante. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie 1.2.3.

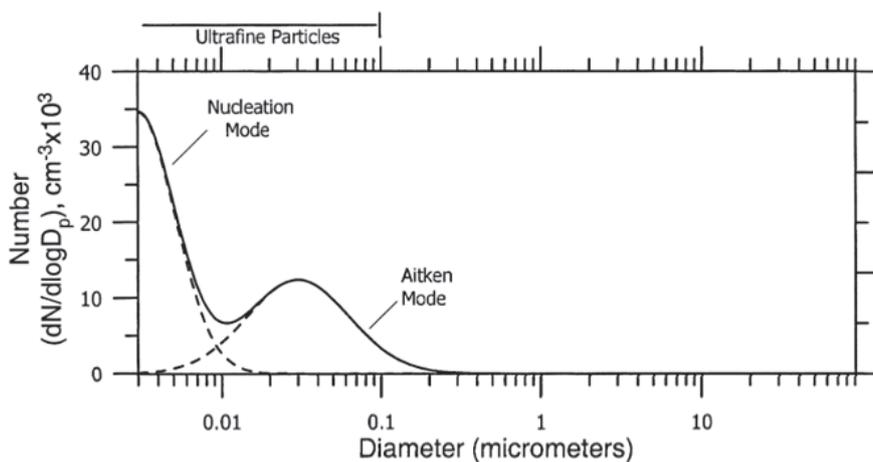


Figure 1.2: Distribution en taille des aérosols ultrafins. (Figure tirée de Seinfeld and Pandis., 2016)

1.1.1.4. Composition chimique

La composition chimique des aérosols atmosphériques est liée à leur lieu d'émission mais également aux interactions physico-chimiques qu'ils subissent dans le temps. La Figure 1.3 représente la composition générale des aérosols atmosphériques submicroniques non réfractaires ($< 1\mu\text{m}$). Ces aérosols sont composés de matière inorganique telle que les anions sulfate (SO_4^-) de 10 à 67%, les cations d'ammonium (NH_4^+) de 6.7 à 19%, les nitrate (NO_3^-) de 1.2 à 28% et de chlorure (Cl^-). La matière organique peut également représenter une fraction importante (de 18 à 70%) de la masse de l'aérosol atmosphérique (Q. Zhang et al., 2007).

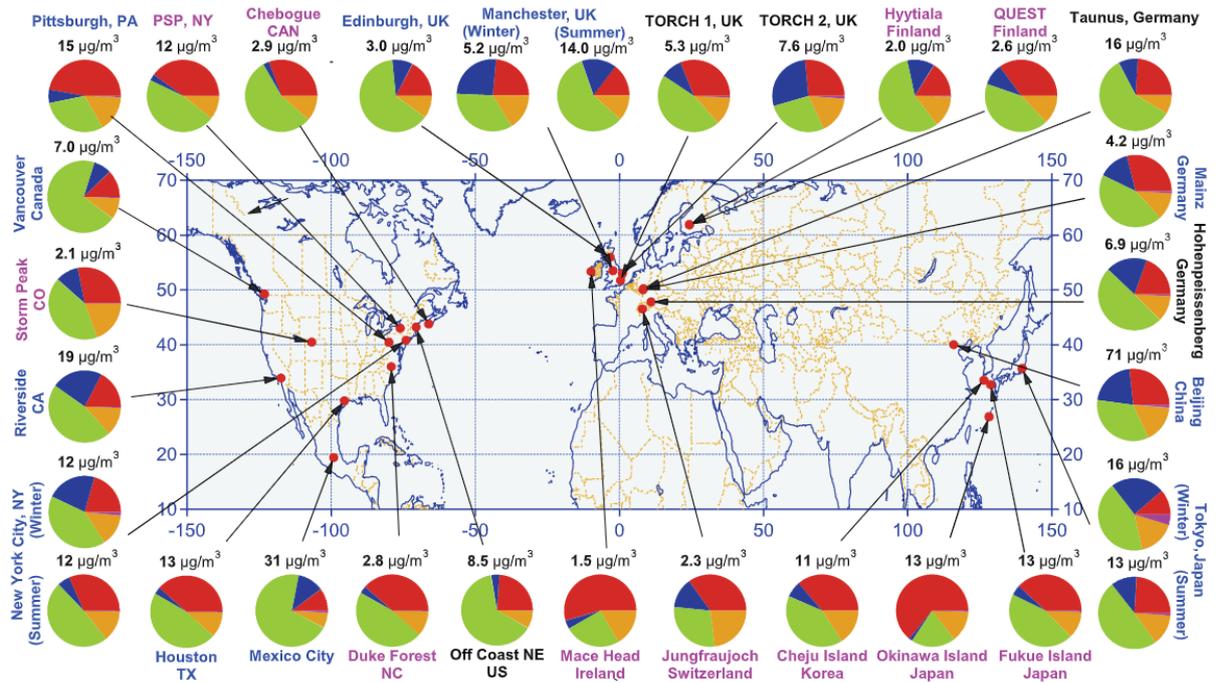


Figure 1.3: Composition générale de la partie non réfractaire des aérosols atmosphériques submicroniques (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mesurée à différentes localisations à l'aide de spectromètres de masse à aérosols. Le nitrate (NO_3^-) est représenté en bleu, l'ammonium (NH_4^+) en orange, le sulfate (SO_4^{2-}) en rouge et les composés organiques en vert (Zhang et al., 2007).

Les aérosols atmosphériques peuvent également être constitués de composés métalliques issus de sources naturelles ou anthropiques (Cui et al., 2020; Wang et al., 2006) tel que le fer (Fe), le nickel (Ni), le cobalt (Co) le titane (Ti), le vanadium (V), le manganèse (Mn), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), l'arsenic (As), l'étain (Sn), le plomb (Pb) etc. (Abás et al., 2022; Allen et al., 2001; Marina-Montes et al., 2020).

1.1.2. Répercussions des aérosols atmosphériques sur le climat et la santé

Du fait de la variété de tailles et de compositions chimiques des aérosols atmosphériques, leurs propriétés physiques peuvent être très diverses et avoir des conséquences au niveau climatique et sanitaire. Les différentes études réalisées depuis les dernières décennies ont permis de mettre en évidence l'implication des aérosols atmosphérique dans le forçage radiatif planétaire (Bellouin et al., 2020; Haywood & Boucher, 2000; Heald et al., 2014). Le forçage radiatif est dit « négatif » lorsque celui-ci participe au refroidissement de l'atmosphère et est dit « positif » lorsqu'il conduit au réchauffement de l'atmosphère. Les différents rapports du GIEC de 2007, 2013 et 2021 permettent de rendre compte de l'incertitude liée à l'implication des aérosols atmosphériques sur le forçage radiatif global (Tableau 1.1, issu du rapport du GIEC de 2021). En cause, les différents effets, directs et indirects, des aérosols sur le climat (Mülmenstädt et al., 2021).

Tableau 1.1: Résumé du forçage radiatif effectif ($W.m^{-2}$) pour les rapports du GIEC de 2007 (AR4), 2013 (AR5) et 2021 (AR6). Partie du tableau issue du rapport du GIEC de 2021.

	AR4 (1750 – 1993)	AR5 (1750 – 1998)	AR6 (1750 – 2019)	Commentaires
Interactions Aérosols-radiations	-0.5 [-0.9 à -0.1]	-0.45 [-0.95 à 0.05]	-0.22 [-0.47 à 0.04]	Amplitude du forçage radiatif réduite par environ 50% par rapport à AR5
Interactions Aérosols-Nuages	-0.7 [-1.8 à -0.3]	-0.45 [-1.2 à 0.0]	-0.84 [-1.45 à -0.25]	Amplitude du forçage radiatif augmentée d'environ 85% par rapport à AR5
Albedo de surface (Black carbone et organique des aérosols sur la neige et la glace)	0.1 [0.00 à 0.2]	0.04 [0.02 à 0.09]	0.08 [0.00 à 0.18]	Augmenté depuis AR5 pour mieux rendre comptes des effets de températures

1.1.2.1. Effets directs sur le climat

Les effets directs des aérosols sur le climat sont dus aux processus de diffusion et d'absorption de la lumière par les aérosols atmosphériques. Ces effets sont dits directs car par la simple présence des aérosols, impactent directement la lumière.

- Diffusion de la lumière

Les aérosols atmosphériques peuvent diffuser le rayonnement solaire. Cette diffusion est dépendante de la taille des particules. Différentes théories régissent la diffusion de la lumière par les particules dans l'atmosphère. La théorie de la diffusion de Rayleigh s'applique pour les petites particules ayant un rayon très inférieur devant la longueur d'onde ($r \ll \lambda$). Plus précisément, le rayon doit être inférieur au dixième de la longueur d'onde, soit des particules

d'un diamètre inférieur à $0.1 \mu\text{m}$. Cette diffusion est dite élastique, c'est-à-dire que la particule absorbe le rayonnement lumineux et le réémet dans toutes les directions de façon isotrope (voir Figure 1.4A).

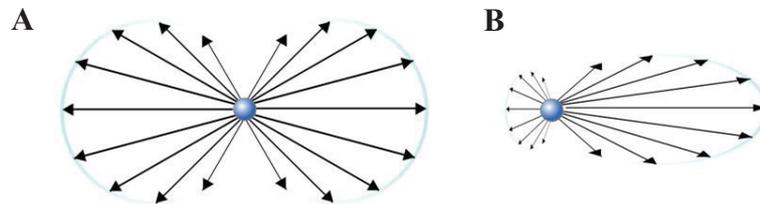


Figure 1.4: Représentation de la diffusion de la lumière par A) Diffusion de Rayleigh B) Diffusion de Mie, pour des particules sphériques.

La théorie de la diffusion de Rayleigh est un cas-limite de celle de Mie. A l'inverse de celle de Rayleigh, elle s'applique pour des particules dont le rayon varie entre 0.1 et 10 fois la longueur d'onde. La diffusion de la lumière se fait de façon anisotrope, majoritairement dirigée vers l'avant avec une intensité réémise plus importante pour les diamètres les plus gros (Figure 1.4B).

Lorsque la taille des particules devient très importante, supérieure à plus de 10 fois la longueur d'onde ($r > 10\lambda$), la théorie de Mie ne suffit plus pour définir le comportement de la lumière. A partir de cette limite, la théorie de l'optique géométrique défini par Snell-Descartes s'applique (Seinfeld & Pankow, 2003). Dans l'ensemble, les effets de diffusion de la lumière par les particules atmosphériques participent à refroidir le climat (forçage radiatif négatif) (Eswaran et al., 2019; Takemura et al., 2002).

- **Absorption de la lumière**

Les aérosols atmosphériques peuvent également absorber le rayonnement solaire. Cette propriété est principalement liée à leur composition chimique. Le black carbone (BC) provenant des processus de combustion ainsi que le carbone brun (Brown Carbon, BrC) issu majoritairement des feux de biomasse forment des composés absorbant la lumière (Moosmüller et al., 2009). L'énergie lumineuse est alors réémise sous forme de chaleur, ce qui participe à un forçage radiatif positif.

1.1.2.2. Effets indirects sur les nuages

Les effets indirects sont dus aux modifications des nuages induites par la présence des aérosols au sein de ces derniers. Cela conduit à des changements dans les propriétés physiques des nuages : leur temps de vie et leur pouvoir réfléchissant.

- **Pouvoir réfléchissant**

Les aérosols peuvent servir de noyaux de condensation ou de glaciation et ainsi conduire à la formation des nuages. Ils vont contribuer à modifier les propriétés microphysiques des gouttelettes, c'est-à-dire leur taille et leur nombre. Ces modifications vont avoir pour effet d'augmenter l'albédo des nuages et par conséquent la quantité de lumière pouvant être renvoyée vers la terre ou vers l'espace (Kuniyal & Guleria, 2019).

- **Temps de vie des nuages**

De façon analogue, la présence des aérosols dans les nuages va conduire à une croissance des gouttelettes d'eau plus lente. Ces gouttelettes en plus d'être plus nombreuses sont aussi plus petites. Cela a pour effet d'augmenter le temps de vie des nuages. Cet effet, difficile à simuler, participe à une part importante des incertitudes sur l'impact des aérosols sur le bilan radiatif (Mülmenstädt et al., 2021).

1.1.3. L'impact des aérosols sur la santé : taille et composition chimique

Les événements du «Smog de Londres de 1952» ont permis de réaliser l'importance des particules fines sur la santé. L'estimation actuelle de cet événement, dénombre que plus de 12 000 personnes ont trouvé la mort à la suite de cet épisode de pollution de l'air. Avec une estimation de plus de 4.2 millions de morts prématurés par an dans le monde, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de ne pas dépasser une exposition moyenne annuelle à la matière particulaire inférieure à 10 μm (PM_{10}) de 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les $\text{PM}_{2.5}$. A l'heure actuelle, même une faible concentration de particules peut avoir des répercussions sur la santé. Par conséquent, les valeurs estimées par l'OMS rendent compte d'un seuil à partir duquel les risques d'affections graves liés à la pollution de l'air sont réduits significativement.

1.1.3.1. Implication de la taille

La taille des particules est un facteur important dans la considération des effets des aérosols sur la santé. En effet, selon leurs tailles, les particules vont pouvoir se déposer plus ou moins profondément dans le système respiratoire (Deng et al., 2019; Garcia-Mouton et al., 2019; Islam

et al., 2018). Cette déposition n'est pas définie linéairement en fonction de la taille des particules. Trois principales forces régissent cette déposition : l'impaction, qui concerne majoritairement les particules d'un diamètre supérieur à 5 μm ; la sédimentation, qui implique les particules d'un diamètre compris entre 0.1 à 5 μm ; et la diffusion par mouvement brownien et électrostatique, concernant les plus petites particules avec un diamètre inférieur à 1 μm (Garcia-Mouton et al., 2019). Tandis que les plus grosses particules ($D > 10 \mu\text{m}$) sont arrêtées par la cavité nasale et le pharynx, la Figure 1.5 (Islam et al., 2018) représente la répartition des particules de tailles micrométriques (de 1 à 10 μm), au niveau des bronchioles et bronchioles respiratoires. De plus, les plus petites particules de 0,1 μm se déposent légèrement moins

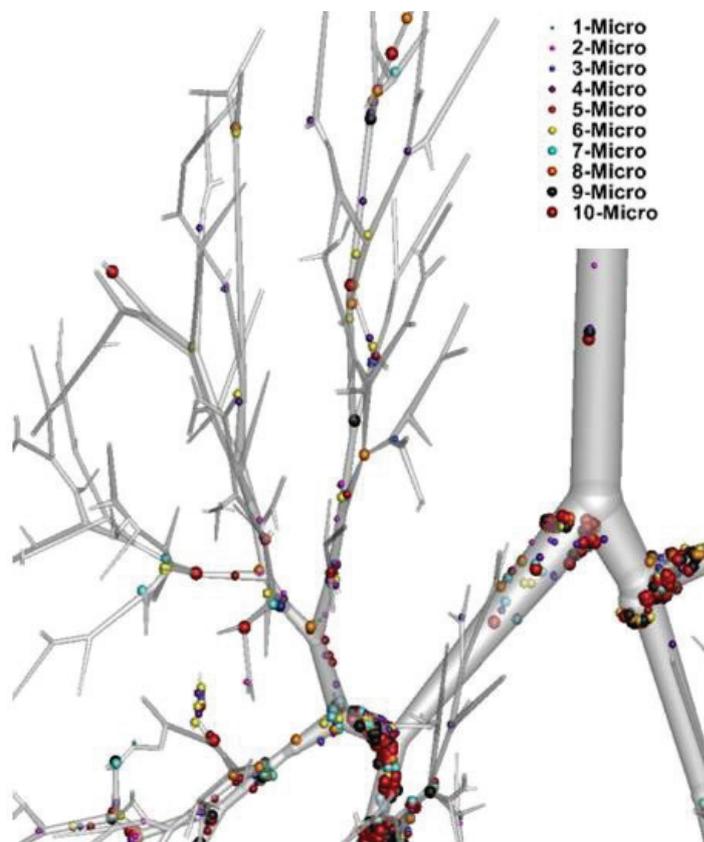


Figure 1.5: Simulation de la déposition d'une distribution polydispersé de particules micrométriques de 1 à 10 μm dans le système respiratoire (Islam et al., 2018).

profondément dans le système respiratoire (au niveau des alvéoles pulmonaires) comparé aux particules de 1 à 5 μm avec cependant des taux de dépositions similaires ($\sim 15\%$) (Deng et al., 2019). Ceci est dû aux phénomènes de diffusion et d'inertie qui impactent majoritairement les petites ($d < 0,1 \mu\text{m}$) et les grosses particules ($0,5 < d < 5 \mu\text{m}$), respectivement.

1.1.3.2. Implication de la composition chimique

La composition des aérosols est également un paramètre important pour évaluer leur toxicité (Leikauf et al., 2020; Pöschl, 2005). En effet, ces derniers peuvent contenir des virus et bactéries

dont l'implication sanitaire n'est plus à remettre en cause suite aux récents événements du COVID-19 (Zuo et al., 2020). De plus, parmi la grande variété et complexité des espèces chimiques constituant l'aérosol atmosphérique, certaines d'entre elles sont montrées pour être cancérigènes, comme notamment les métaux lourds (Jayasekher, 2009), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Lim et al., 2012) ou encore les polychlorobiphényles (PCB) (Christensen & White, 2011). Le vieillissement de ces espèces au cours du cycle de vie des aérosols atmosphériques peut conduire à une modification de leur toxicité (Lima de Albuquerque et al., 2021; Wong et al., 2019). Pour finir, les aérosols atmosphériques n'étant pas nécessairement sphériques, l'implication de leurs morphologies a été pointée pour potentiellement modifier leurs impacts sur la santé (K. Kaur et al., 2022).

1.2.L'aérosol organique secondaire (AOS)

Comme présenté dans la partie précédente, les aérosols organiques ultrafins sont issus de processus chimiques secondaires et sont montrés pour être abondants dans l'atmosphère (Blando et al., 1998; Schauer, 1996.; Strader, 1999; Tang et al., 2018; Tohidi et al., 2022; Kostas Tsigaridis & Kanakidou, 2007; Turpin & Huntzicker, 1995). Dans cette partie, la formation des AOS ainsi que leur évolution dans l'atmosphère seront détaillées. De plus, une partie sera consacrée sur l'impact de la pression interne des aérosols sur leur composition et leur évolution chimique.

1.2.1. Processus de formation des AOS

1.2.1.1. Oxydation de la phase gazeuse

Les mécanismes d'oxydation des composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère ont été largement étudiés et notamment détaillés

par Atkinson et Arey 2003. La Figure 1.7 schématise ces mécanismes. Ces derniers se déroulent en 3 grandes étapes : i) réaction avec un oxydant. Les oxydants atmosphériques peuvent être séparés en deux groupes : les radicaux (OH) et (NO₃) qui vont pouvoir oxyder les COV soit par arrachement d'un atome d'hydrogène, soit par des réactions d'addition sur une double liaison, et l'ozone qui va réagir préférentiellement sur les composés possédants des insaturations (comme les alcènes (C=C) par exemple). Les deuxièmes

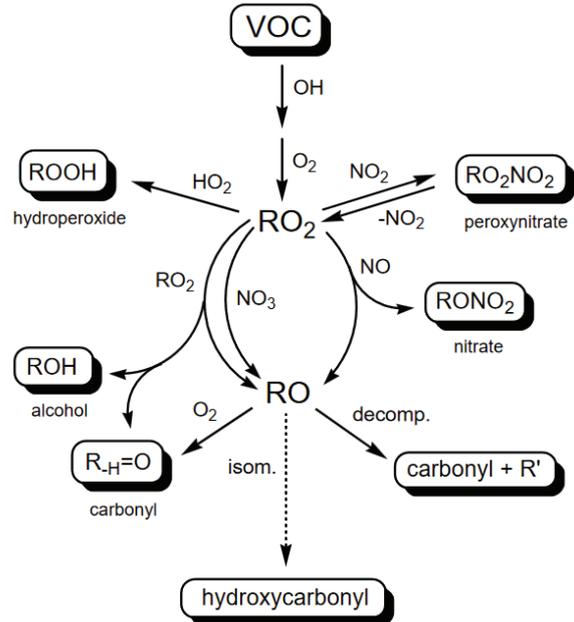


Figure 1.7: Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation des COV dans l'atmosphère (Hallquist et al. 2009).

et troisièmes étapes correspondent respectivement au devenir des radicaux peroxy (RO₂) et des radicaux alkoxy (RO). Le devenir des radicaux peroxy est résumé sur la en considérant deux régimes: faible et haute concentration en NO_x (Atkinson & Arey, 2003; Hallquist et al., 2009) ; tandis que celui des radicaux alkoxy est représenté Figure 1.8 (Orlando et al., 2003).

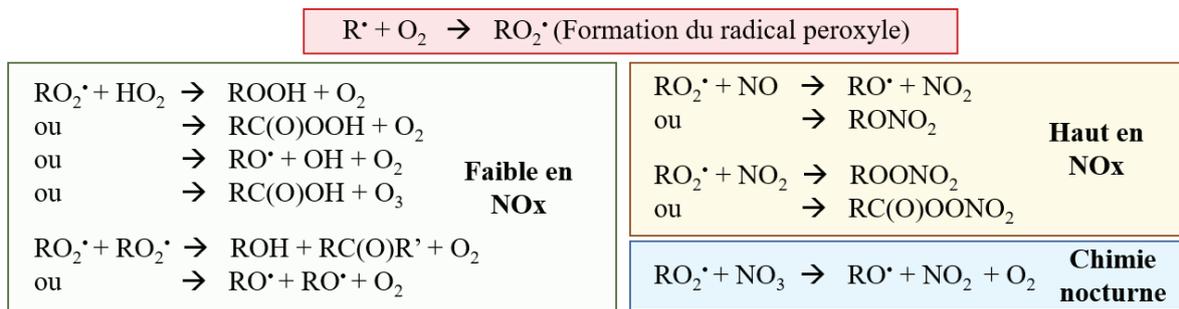


Figure 1.6: Ensemble des réactions possible du radical peroxy formé par les radicaux OH et NO₃ (Ziemann and Atkinson 2012)

La réaction de l’ozone sur les COV est différente, celle-ci se produit uniquement sur les composés possédant une double liaison (Atkinson & Aschmann, 1993; Calogirou et al.,1996). L’ozone va alors réagir sur cette double liaison par une réaction de clivage, initiée par une étape de cycloaddition [3+2] et la formation d’un ozonide. Celui-ci va se dissocier en un groupement carbonyle et en un bi-radical (appelé intermédiaire de Criegee) et en formant également des radicaux OH (Paulson, Flagan and Seinfeld 1992). La décomposition finale de l’alcène par l’ozone va conduire à la formation de groupement carboxylique, α -hydroxy-hydroperoxyde ou de composé bi-carbonylé. La réaction de l’ozone sur des alcènes non cycliques conduit généralement à la formation de plusieurs produits avec des masses molaires plus faibles. Les processus d’ozonolyses sur des composés cycliques, tels que les terpénoïdes ont été largement étudiés et démontrés pour former des composés de plus haut poids moléculaires (Kristensen et al., 2014).

Les radicaux alkoxy, formés lors des différentes réactions des radicaux peroxy, vont évoluer selon trois voies réactionnelles : (1) la décomposition, (2) l’isomérisation (2) ou (3) la réaction avec O_2 (voir Figure 1.8). Le chemin réactionnel des radicaux alkoxy dépend de la ramification du groupement alkoxy ou de sa longueur (Ziemann & Atkinson, 2012).

1.2.1.2. Photo-dégradation des COV en phase gazeuse

Les composés en phase gazeuse subissent en permanence des interactions avec la lumière du soleil. De la même façon que les aérosols interagissent avec la lumière en l’absorbant, les COV peuvent également absorber ce rayonnement lumineux. Leur capacité à absorber le rayonnement solaire est dépendante de leur composition chimique. En effet, la présence de liaisons ou groupement chimique particulier (Ray, 2008) peut participer à l’absorption de la lumière.

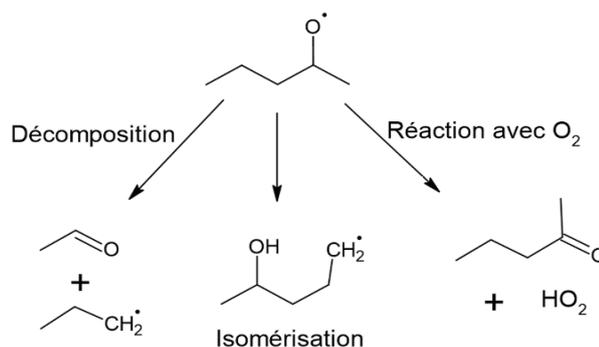


Figure 1.8: Mécanisme d'évolution possible des radicaux alkoxy (Orlando, Tyndall, and Wallington 2003)

Cela va permettre des réactions de photolyse, d’oxydation voire une combinaison des deux mais également des réactions dites d’état triplet (voir partie 1.2.2.4). Ces réactions sont dépendantes de la concentration du COV mais également de la longueur d’onde d’irradiation. D’un point de vue réactionnel, ils permettent la formation de radicaux peroxy et alkyles similaires à ceux

formés par les oxydants atmosphériques. Ils conduisent majoritairement à un clivage de la molécule, augmentant ainsi la volatilité des produits. Ils peuvent également former des radicaux (OH), notamment dans le cas des composés hydroperoxydes (Badali et al., 2015). Bien que les réactions de photolyses sont montrées pour réduire le taux de formation des AOS (Hodzic et al., 2015), d'autres études suggèrent également la formation d'AOS, dû aux processus photochimiques (Eddingsaas et al., 2012; Healy et al., 2012; Rossignol et al., 2014; Tomaz et al., 2018). Cela souligne la complexité des réactions photochimiques dans la formation et le vieillissement des AOS.

1.2.1.3. Répartition gaz-particule et volatilité

L'oxydation et la photo-dégradation des COV vont conduire à la formation des AOS par des processus de nucléation et de condensation comme représenté sur la Figure 1.1. La volatilité des COV représente la composante fondamentale de la formation des AOS.

L'oxydation des composés carbonés dans l'atmosphère telle que l'isoprène (C_5H_8), les monoterpènes de formule brute ($C_{10}H_{16}$) (α -pinène, β -pinène, limonène etc.) et les sesquiterpènes de formule brute $C_{15}H_{24}$ (α -franésène, γ -cadinène etc.) (Atkinson & Arey, 2003; M. Gao et al., 2019) conduisent à la formation de composés organiques dit de première génération, comportant un ou plusieurs groupements fonctionnels oxygénés (aldéhyde, alcool, cétone, nitrate, peroxyde d'ester de nitrate, acide carboxylique, groupement hydroperoxyde et acide percarboxylique) (Hallquist et al., 2009). La présence de groupements fonctionnels diminue la pression de vapeur saturante de l'espèce formée par rapport au précurseur initial (Kroll & Seinfeld, 2008; Pankow & Asher, 2008). La pression de vapeur d'un composé organique est directement liée à sa volatilité et va impacter sa répartition entre les phases gazeuses et condensées. La théorie de Pankow 1994, fut la première à représenter la répartition d'un composé organique semi-volatile entre la phase gazeuse et la phase condensée.

Depuis cette théorie, de nouvelles représentations de la volatilité des composés semi-volatiles ont vu le jour, notamment, afin de pallier à la complexité de l'évolution des AOS dans l'atmosphère. Donahue et al., 2006, ont développé la méthode VBS (Volatility Basis Set) qui permet de décrire les composants organiques en fonction de leur volatilité (C^*). Ces composés sont répertoriés suivant différentes classes de volatilité. (Donahue et al., 2010, 2011; Stolzenburg et al., 2022) :

- les composés volatils (COV) $C^* > 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ils correspondent aux composés entièrement en phase gazeuse issus notamment des émissions anthropiques (exemple : Toluène) et biogéniques (exemple : α -pinène) primaires ;
- les composés avec une volatilité intermédiaire (IVOC), de valeurs comprises entre $10^3 \mu\text{g.m}^{-3} \leq C^* \leq 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ils comprennent en général les composés oxygénés de première génération et sont principalement présents en phase gazeuse ;
- les composés avec une volatilité semi-faible (SVOC) avec une volatilité comprise entre $1 \mu\text{g.m}^{-3} \leq C^* \leq 100 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ils représentent les composés dont la répartition entre phase gazeuse et phase particulaire est variable ;
- les composés à faibles volatilités (LVOC) avec une volatilité comprise entre $10^{-4} \mu\text{g.m}^{-3} \leq C^* \leq 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces composés sont principalement présents en phase particulaire.
- les composés peu volatils (ELVOC) avec $10^{-5} \mu\text{g.m}^{-3} \leq C^* \leq 10^{-8} \mu\text{g.m}^{-3}$. Représentant les composés étant presque entièrement en phase particulaire ;
- les composés à très faible volatilité (ULVOC) avec $C^* \leq 10^{-9} \mu\text{g.m}^{-3}$ considérés comme des composés de nucléation (Simon et al., 2020).

Une optimisation du système VBS en 2D-VBS (Two Dimension Volatility Basis Set) développé par (Donahue et al., 2010, 2011) et amélioré par (Stolzenburg et al., 2018) permet désormais de décrire les composants organiques en fonction de leur volatilité (C^*) et de leur degré d'oxydation (O:C). La Figure 1.9 représente en trait noir, l'évolution de la volatilité d'un composé organique carboné avec respectivement 5, 10 et 20 atomes de carbone en fonction de son degré d'oxydation (O:C). En trait pointillé cette même relation pour un composé possédant

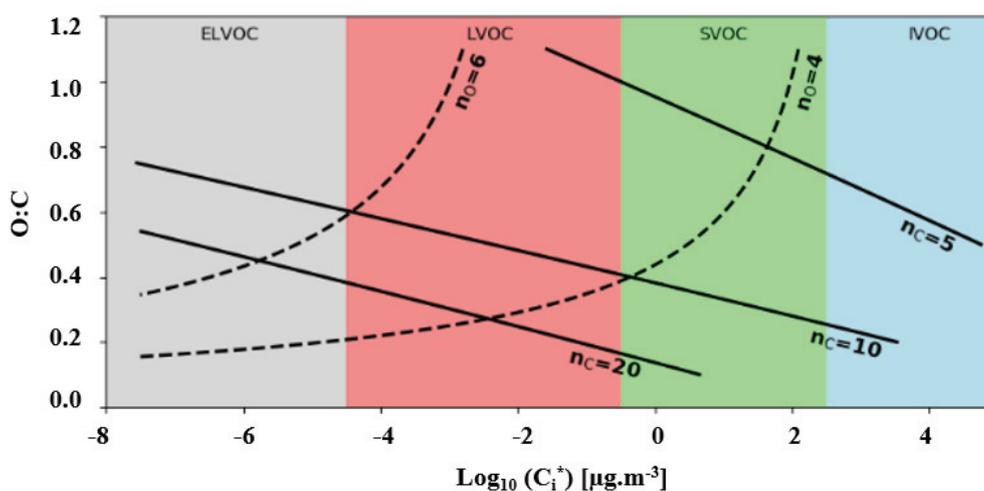


Figure 1.9: Représentation 2D-VBS et relation entre nombre de carbones et d'oxygènes. Les lignes en noir représentent les isoplèthes pour 5, 10 et 20 atomes de carbone et les courbes en pointillé noires celles pour 4 et 6 atomes d'oxygène (Stolzenburg et al. 2022)

un nombre d'oxygène constant (ici, 4 et 6 oxygènes) (Stolzenburg et al., 2022). Cette représentation permet de rendre compte avec plus d'exactitude de l'évolution de la volatilité des composés organiques au cours de processus d'oxydation conduisant à la formation des AOS.

1.2.1.4. Formation des AOS par nucléation

Les aérosols atmosphériques peuvent être formés par un processus dit de nucléation (Figure 1.1). Ce processus se produit dû à la faible pression de vapeur saturante des composés en phase gazeuse (ULVOC et ELVOC). Ces composés forment des amas moléculaires par collisions, qui vont être favorisés en atmosphère sursaturée (Seinfeld, 2016). Lorsque ces amas atteignent un diamètre particulier, dit diamètre critique, et que l'énergie libre de l'amas formé dépasse la barrière énergétique de changement de phase (gaz-liquide), la formation des particules devient spontanée (R. Zhang, 2010; R. Zhang et al., 2012). Le diamètre critique, D^* peut être déterminé par l'équation (1-1) :

$$D^* = \frac{4 \cdot \gamma \cdot v}{k \cdot T \cdot \ln(s)} \quad \text{Eq. (1 - 1)}$$

avec, γ la tension de surface du composé formant la particule, v , le volume moléculaire, k , la constante de Boltzmann, T , la température et s la sursaturation définie par $p_{\text{vap}}/p_{\text{sat}}$.

Ces processus de nucléation sont montrés pour se produire par des interactions entre des molécules d'eau et d'acide sulfurique ($\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$) (Kulmala et al., 2004) en présence d'amines/ammoniac et/ou de composés organiques (Brean et al., 2020; Kirkby et al., 2016). D'autres composés chimiques tels que l'iode ou encore l'acide nitrique peuvent également contribuer aux processus de nucléation (Allan et al., 2015; M. Wang et al., 2020). De manière générale, le processus de nucléation est la source principale d'aérosols nanométriques dans l'atmosphère.

1.2.2. Évolution des AOS

L'évolution des aérosols dans l'atmosphère se fait par l'intermédiaire de différents processus physiques et chimiques tels que la condensation et les réactions multiphasiques. Tandis que le premier fait référence aux équilibres thermodynamiques entre phase gazeuse et phase condensée, le second considère les processus cinétiques conduisant à la solubilisation des composés semi-volatils et à leurs réactions dans les aérosols atmosphériques.

1.2.2.1. Processus physique : La condensation

Le processus de condensation intervient sur les particules préexistantes dans l'atmosphère. Les composés de faibles volatilités vont ainsi pouvoir condenser à leur surface. Plusieurs facteurs peuvent impacter ce processus comme, la taille des aérosols ou encore la probabilité de collision des molécules de gaz avec les amas naissants (Seinfeld, 2016.). A l'inverse du processus de coagulation (non détaillé ici) qui conduit à une croissance des aérosols en réduisant le nombre de particules dans l'atmosphère, la condensation permet, elle, la croissance de ces particules sans modifier leur nombre, augmentant ainsi la masse des aérosols atmosphériques.

1.2.2.2. Processus chimique à l'interface et dans la phase condensée

Parmi les différents processus se déroulant aux interfaces, les réactions de captures jouent un rôle prépondérant dans la formation des aérosols et sont notamment définies par un coefficient de capture « γ » qui traduit la probabilité qu'une molécule de gaz réagisse avec une espèce dissoute dans la phase condensée (Ervens et al., 2011; Ravishankara, 1997) :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} \frac{\omega}{4 \cdot H \cdot R \cdot T \cdot \sqrt{D_l k_r}} \left(\coth q - \frac{1}{q} \right)^{-1} \quad \text{Eq. (1 - 2)}$$

avec, γ le coefficient de capture, α le coefficient d'accommodation massique, R la constante des gaz parfaits, T la température (K), D_l le coefficient de diffusion dans la phase liquide, H la constante de Henry, k_r la constante de premier ordre ou pseudo premier ordre pour la réaction d'un composé dans la phase liquide, q le ratio entre le rayon (r) de la particule considérée et la longueur de diffusion réactive ($l = \sqrt{D_l k_r}$) et ω la vitesse moyenne de l'espèce en phase gazeuse considérée.

Le terme $\left(\coth q - \frac{1}{q} \right)^{-1}$ rend compte des processus limitants la capture (constante de réaction en solution, diffusion dans la particules (notamment dû à la viscosité), épaisseur de la « coquille » de la particules...).

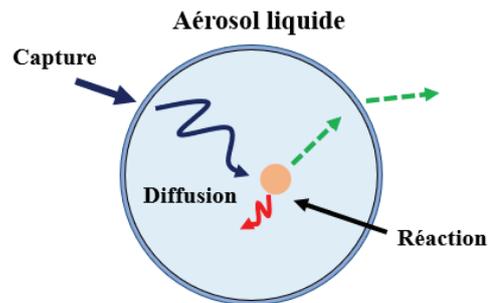


Figure 1.10: Capture d'un composé sur une particule. Diffusion à l'intérieur de la particule conduisant à une réaction chimique. Figure issue de Ravishankara, 1997

Une réaction multiphasique, d'une grande importance dans la formation des aérosols, est la réaction de capture de l'isoprène epoxydiols (IEPOX). IEPOX a été montré pour réagir à l'interface des aérosols conduisant à la formation d'AOS (Bates et al., 2014; Gaston et al., 2014a; Lin et al., 2012a; Petters et al., 2021). Une particularité de cette réaction est la conversion

importante de sulfate inorganique en sulfate organique (organosulfate). Cette réaction a notamment été montrée pour modifier la composition et la morphologie des aérosols, impactant ainsi leurs propriétés physico-chimique, comme la viscosité (Lei et al., 2022; Olson et al., 2019; Riva et al., 2016a, 2019; Y. Zhang et al., 2018a). Ces modifications conduisent à une diminution de la réactivité des particules (Riva et al., 2016a), mais peuvent également modifier des propriétés optiques des aérosols atmosphériques (Dubois et al., 2021). Ce dernier point sera discuté dans le 2.3 de ce manuscrit.

Une fois en phase condensée, trois types de réactions sont possibles : réaction de fragmentation, de fonctionnalisation et d'accrétion (oligomérisation). Ces trois processus, participent à l'évolution (aussi appelé, vieillissement) des aérosols atmosphériques, et sont décrit sur la Figure 1.11, représentant la modification du rapport O/C en fonction de C^* d'un composé « n », initié par ces différents processus. Ces processus vont pouvoir participer aux grossissements ou non des aérosols par la formation de composés de plus faible volatilité ou la re-volatilisation de composés plus volatils formés.

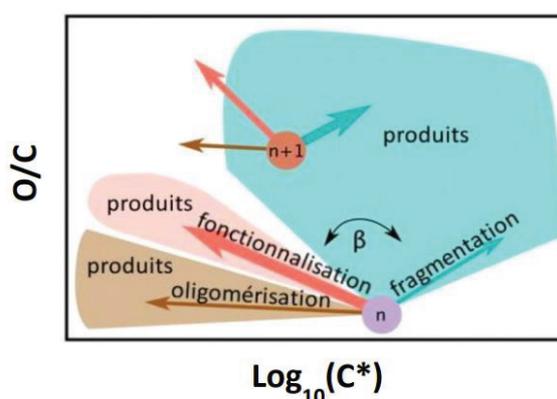


Figure 1.11: Description de l'évolution d'un composé « n » en fonction des trois types de réaction pouvant se produire en phase condensée. (Jimenez et al., 2009)

Les réactions d'accrétions peuvent être radicalaires et non radicalaires. Les réactions non radicalaires sont l'aldolisation, la formation d'acétal ou d'hémiacétal de peroxyhémiacétal, d'ester et de dimérisation par catalyse acide. Les réactions d'accrétions radicalaires sont principalement initiées par des processus photochimiques. Ces réactions conduisent généralement à des composés de faible volatilité participant au vieillissement de la phase condensée des aérosols.

Les réactions de fonctionnalisation, quant à elles, sont principalement des réactions radicalaires, via notamment la formation de groupement carbonyle (cétones et aldéhydes) [C(O)], peroxydes [CHOOH], esters [C(O)O], carboxyles [C(O)OH] ou encore hydroxyles [CHOH] (Claflin et al., 2018). Les réactions d'addition, processus non radicalaire, peuvent également être à l'origine de la fonctionnalisation des molécules. Le nombre de carbone de la molécule ne changeant pas (ou très peu), l'addition des groupements oxygénés conduit

généralement à la formation de composés moins volatiles, participant au vieillissement de la phase condensée des aérosols.

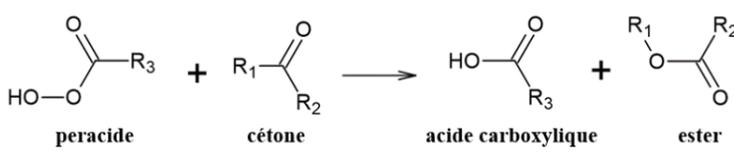
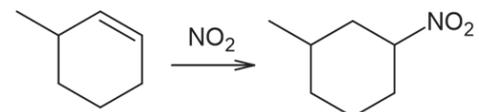
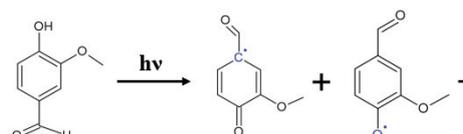
Pour finir, les réactions de fragmentation conduisent au clivage d'une liaison C-C. Elles sont initiées principalement par des réactions radicalaires, induites par les processus photochimiques par exemple. Des réactions de réarrangement non radicalaire du type Baeyer-Villiger peuvent également conduire à des processus de fragmentation (Bakker-Arkema & Ziemann, 2020; Claflin et al., 2018; Pagonis & Ziemann, 2018; Pospisilova et al., 2020). Ces réactions produisent généralement des produits de plus grandes volatilités (George et al., 2015, p. 200; Hallquist et al., 2009; Herrmann, 2003; Herrmann et al., 2015; Kroll & Seinfeld, 2008).

Le Tableau 1.2, regroupe une liste non exhaustive d'études de réactions pouvant se produire dans la phase condensée conduisant à ces processus de fragmentation, de fonctionnalisation et d'accrétion. Parmi la grande diversité de processus chimiques, les réactions d'aldolisation, de formation d'acétal/hémiacétal, de peroxyhémiacétal, d'estérification, de formation de dimère par catalyse acide, de Baeyer-Villiger, d'énolisation, de réaction radicalaire en présence ou absence de photochimie ont été détaillées.

Tableau 1.2. Liste non exhaustive d'études qui ont conduit à la détermination de mécanismes réactionnels ou l'observation de composés formés par ces mécanismes dans la phase condensée des aérosols atmosphériques (NR = Non référencé).

Famille de composés	Conditions	pH	Références
Aldolisation :			
<p style="text-align: center;"> $R_1-CH_2-C(=O)-R_2 + R_3-C(=O)-R_4 \rightleftharpoons HO-C(R_3)(R_4)-CH(R_1)-C(=O)-R_2$ </p> <p style="text-align: center;"> carbonyle carbonyle aldol </p>			
Aldéhyde (acétaldéhyde, acétone, propanol, hexanol, hexanal, glyoxal...)	Solution d'acide sulfurique 75-96 wt% Particules de sulfate d'ammonium	-0.11 à 11.7	(Casale et al., 2007; De Haan, Corrigan, et al., 2009; M. Jang, 2002; Barbara Nozière et al., 2010; Barbara Nozière & Esteve, 2007)
Monoterpènes (α -pinène, terpinolène), composé cyclique non aromatique	Formation d'AOS par ozonolyse	Particules acide et non acides (NR)	(S. Gao et al., 2004)

(cyclohexène, cycloheptène ...)			
Acétal/Hémiacétal :			
$ \begin{array}{ccc} R_1-OH & + & \begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ H \end{array} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ R_1-O-C \\ \diagdown \\ H \end{array} \\ \text{alcool} & & \text{aldéhyde} & & \text{hémiacétal} \end{array} $			
Dialdéhyde (glyoxal), acide carboxylique (acide maléique, malonique...), alcool (1-octanol)	Formation d'AOS en présence de sulfate d'ammonium	pH 2 à 12	(De Haan, Corrigan, et al., 2009; Loeffler et al., 2006; Maben & Ziemann, 2022)
Aldéhyde (octanal), alcool (1-nonanol)	Particules de sulfate d'ammonium	Particules acide (NR)	(Jang et al., 2003)
Terpène (α -pinène, β - pinène, Δ -carène)	Formation d'AOS en présence de sulfate d'ammonium	Particules acides (NR)	(Claflin et al., 2018; DeVault & Ziemann, 2021)
Peroxy-hémiacétal :			
$ \begin{array}{ccc} R_1-OOH & + & \begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ H \end{array} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ R_1-O-O-C \\ \diagdown \\ H \end{array} \\ \text{hydropéroxyde} & & \text{aldéhyde} & & \text{péroxyhémiacétal} \end{array} $			
Aldéhyde (nonanal), alcool (1-octanol)	Milieu acide (acide sulfurique)	pH < 3	(Maben & Ziemann, 2022)
Hydroxypéroxy-nitrate	Présence d'aldéhyde ou cétone	Particules (NR)	(Bakker-Arkema & Ziemann, 2020)
Composé cyclique non aromatique (cyclodécène)	Ozonolyse en présence de particules de sulfate d'ammonium	Particules acides (NR)	(Pagonis & Ziemann, 2018)
Estérification :			
$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C \\ \\ OH \end{array} & + & R_2-OH & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C \\ \\ O-R_2 \end{array} \\ \text{acide carboxylique} & & \text{alcool} & & \text{Ester} \end{array} $			

Isoprène époxydiols (IEPOX)	Particule de sulfate d'ammonium	Particules acides (NR)	(Gaston et al., 2014a; T. P. Riedel et al., 2016; Theran P. Riedel et al., 2015a)
Baeyer-Villiger :			
 <p style="text-align: center;"> $\text{HO-O-C(=O)-R}_3 + \text{R}_1\text{-C(=O)-R}_2 \longrightarrow \text{HO-C(=O)-R}_3 + \text{R}_1\text{-O-C(=O)-R}_2$ peracide cétone acide carboxylique ester </p>			
Monoterpène (α -pinène)	Formation d'AOS en présence d'ozone	(NR)	(Claflin et al., 2018; Pospisilova et al., 2020)
Composé cyclique non aromatique (Cyclodécène)	Ozonolyse en présence de particules d'acide sulfurique	Particules acides (NR)	(Pagonis & Ziemann, 2018)
Addition :			
 <p style="text-align: center;">Addition d'un groupement nitro sur une double liaison</p>			
3-méthylcatechol	Chimie de HNO ₂ en présence d'acide sulfurique	pH 2 à 5	(Vidović et al., 2018)
Photochimie :			
 <p style="text-align: center;">formation de radicaux initié par la lumière</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fragmentation • Fonctionnalisation • Oligomérisation 			
Isoprène	Particules de sulfate d'ammonium	Particules acides (NR)	(Nguyen et al., 2011; Perri et al., 2009; Surratt et al., 2006)
Méthylglyoxal, glyoxal	Milieu acide : sulfate d'ammonium	pH < 5	(Aiona et al., 2017; Surratt et al., 2006)
Composé aromatique (1,3,5-triméthylbenzène)	Formation d'AOS par photochimie	Particules (NR)	(Kalberer et al., 2004)

Acide carboxylique (acide pyruvique)	Photochimie	pH 1	(Guzmán et al., 2006)
Composé aromatique des feux de biomasse (Vanilline, crésol ...)	Formation de AOS par photochimie	Particules (NR)	(Mabato, Li, et al., 2022; Mabato, Lyu, et al., 2022; Vione et al., 2019; Yee et al., 2013)
<p>Radical :</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>formation d'un composé carbonylé radicalaire</p>			
Aldéhyde (glycoaldéhyde)	Réaction en présence de radicaux OH	pH < 5.6	(Perri et al., 2009, 2010)
Acide carboxylique (Limononique)	Réaction en présence de radicaux OH	pH 1	(Witkowski et al., 2018)
Composé aromatique des feux de biomasse (Vanilline, Crésol...)	Formation de AOS par photochimie	Particules (NR)	(Mabato, Li, et al., 2022; Mabato, Lyu, et al., 2022; Vidović et al., 2018; Vione et al., 2019; Yee et al., 2013)
Alcène (1-tétradécène)	Formation d'AOS par ozonolyse en présence d'alcool et d'acide carboxylique	Particules (NR)	(Tobias et al., 2000; Tobias & Ziemann, 2000)
4-nitrophénol	Réaction en présence de radicaux OH	pH 2 et 9	(Witkowski et al., 2022)
3-méthylcatechol	Chimie de HNO ₂ en présence d'acide sulfurique	pH 2 à 5	(Vidović et al., 2018)

1.2.2.3. Paramètres modifiant les réactions en phase condensées

- Acidité des particules

L'acidité fait partie d'un des paramètres de base des aérosols atmosphériques. La grande majorité des processus non radicalaires pouvant se dérouler dans la phase condensée des aérosols atmosphériques sont montrés pour être impactés par l'acidité (Ault, 2020; Freedman et al., 2019; Tilgner et al., 2021). Les réactions de formation de peroxyhémicétal sont cependant montrées pour ne pas être influencées par l'acidité (Maben & Ziemann, 2022). De la même manière, les réactions de capture, comme celle de IEPOX, sont influencées (favorisées) en présence de particule acide (Lin et al., 2012a, 2014). Les réactions catalysées par l'acidité conduisent généralement à l'hydratation de fonction carbonyle (les cétones et aldéhydes par exemple), ou pour le cas de IEPOX la protonation de l'époxyde, favorisant des processus d'addition ou de substitution nucléophile. Ces réactions conduisent à une modification de la composition chimique et de la morphologie des aérosols atmosphériques avec notamment la formation de « core-shell » (Lei et al., 2022; Olson et al., 2019; Riva et al., 2019; Y. Zhang et al., 2018a). Les réactions photochimiques sont également impactées par le pH des aérosols. En effet, Ma et al, montrent que la présence d'un milieu acide (pH =2) augmente la constante de vitesse des réactions photosensibles (ce point est expliqué dans la partie 1.2.2.4) comparé à un milieu moins acide (pH=5) (Ma et al., 2021). Ceci est notamment dû à la présence de la forme plus ou moins protonée des molécules (influence de la constante d'acidité pka).

- Humidité

L'humidité relative des aérosols est un paramètre important modifiant la composition chimique des aérosols (Kristensen et al., 2014; Junling Li et al., 2021; Z. Li et al., 2022; Sun et al., 2013; Tilgner et al., 2021) et donc leur évolution dans l'atmosphère. L'humidité relative impacte la viscosité et la diffusivité des composés dans les particules mais également la séparation de phase de ces dernières (Song et al., 2016). La présence d'une phase organique au sein des aérosols peut permettre l'accélération ou la réduction des réactions en phase condensée comme celle de formation des peroxy hémicétals (Bakker-Arkema & Ziemann, 2020) ou de formation d'acétals/hémicétals (Claflin et al., 2018), respectivement. Une humidité élevée conduit également à la diminution des réactions de capture sur des AOS fraîchement formés. Les réactions de capture de IEPOX, (Y. Zhang et al., 2018a) ou encore celle du glyoxal (Gen et al., 2018) sont notamment impactées par l'augmentation de l'humidité. Cependant, cette

diminution est majoritairement attribuable à la dilution de l'acidité des particules dû à l'augmentation de la teneur en eau.

- Structure des composés chimiques

La structure des composés chimiques est également montrée dans quelques études pour impacter les réactions dans la phase condensée. Par exemple, la constante de vitesse des réactions d'aldolisation diminue lorsque la chaîne carbonée devient grande (Casale et al., 2007). De façon similaire, la présence d'une structure cyclique d'un peroxyhémiacétal rend possible une décomposition par un mécanisme de Baeyer-Villiger contrairement aux peroxyhémiacétals acycliques (Bakker-Arkema & Ziemann, 2020; Pagonis & Ziemann, 2018). D'autres études montrent également que la structure des réactifs sur les réactions d'accrétion, comme celle des alcools sur l'estérification, n'ont aucun impact sur la vitesse de réaction (Minerath et al., 2008). Le cas des réactions photosensibilisées est aussi dépendant de la structure des molécules. Ma et al., montrent que la présence de groupements méthoxyle substitués sur les cycles aromatiques accroît la constante de vitesse des réactions photosensibilisées entre des phénols et le 3,4-diméthoxybenzaldehyde. Ceci est notamment dû au fait que les groupements méthoxyle donnent de la densité électronique au cycle aromatique, conduisant à l'amélioration de l'activation de ce dernier (Ma et al., 2021). Une étude de Kaur et al., a également montré que la position de l'insaturation sur des alcènes peut jouer un rôle important sur les cinétiques de réactions. Notamment, une position en bout de chaîne carbonée de la double liaison, réduit considérablement la réaction photosensibilisée de la benzophénone (R. Kaur et al., 2019).

1.2.2.4. Cas particulier des réactions photochimiques

Les réactions photochimiques font partie des réactions les plus prédominantes dans l'atmosphère. Ces réactions conduisent à la formation de radicaux par différents mécanismes réactionnels : la formation de radicaux OH à partir de la photolyse de H₂O₂, ou encore la photolyse d'un photosensibilisateur (Guzmán et al., 2006; Mabato, Lyu, et al., 2022; Vione et al., 2019; Witkowski et al., 2018).

Les photosensibilisateurs sont des molécules qui peuvent absorber le rayonnement lumineux et passer de leur état fondamental (S₁) à un état excité (S₁*), puis à un état excité appelé triplet (T₁). Cet état est rendu possible par l'absorption de l'énergie lumineuse qui permet à un électron de passer d'une orbitale moléculaire occupée (la plus haute occupée) à une orbitale moléculaire vacante (la plus basse vacante). A partir de là, la molécule excitée (S₁*) va pouvoir retourner dans son état d'origine S₁, soit par relaxation non-radiative (conversion en énergie

vibrationnelle) ou radiative (fluorescence, phosphorescence). Si le processus de relaxation passe par un phénomène de phosphorescence, la molécule subit alors une conversion intersystème (retournement du spin d'un électron) qui la fait passer dans son état T₁. Cet état admet un temps de vie suffisamment long pour induire des réactions de transfert d'énergie, d'électrons ou de proton avec une autre molécule (George et al., 2015). Ces réactions peuvent se produire sur des molécules organiques, mais également avec le dioxygène dissous dans la phase condensée des aérosols et ainsi conduire à la formation d'oxygène singulet (¹O₂), de superoxyde (O₂^{•-}) ou de radicaux hydroperoxyde ([•]HO₂) et ([•]OH) (González Palacios et al., 2016; Görner, 2006). La présence de photosensibilisateurs rend la phase condensée des aérosols atmosphériques plus oxydante. Le carbone brun (BrC), issu des feux de biomasse et de la combustion des carburants fossiles, est montré pour être constitué de chromophore (composé photosensible) via notamment la présence de composés cycliques tels que la vanilline, le gaiacol, le benzène etc. Cela conduit à une chimie complexe pouvant conduire à des réactions de clivage, de dimérisation mais également de fonctionnalisation comme résumé sur la Figure 1.12 (Mabato, Lyu, et al., 2022). L'étude de la réaction photochimique de la vanilline sera discutée dans le Chapitre 4.

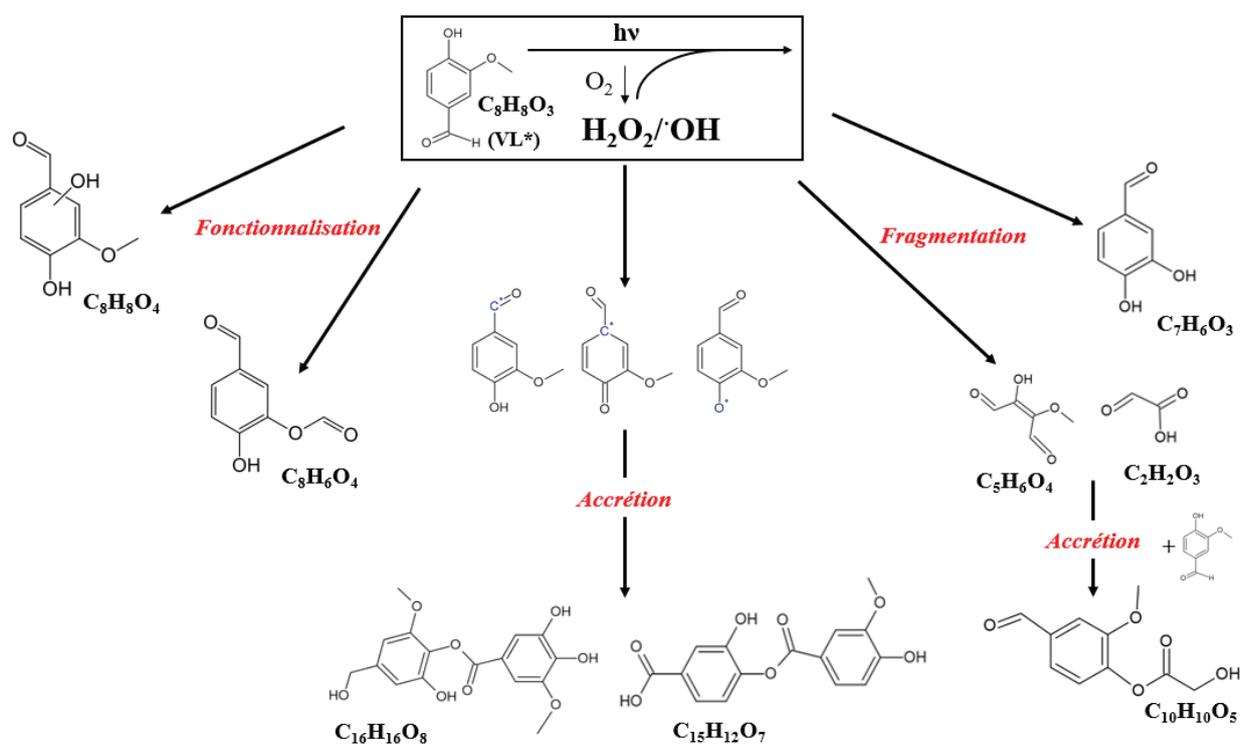


Figure 1.12: Complexité des réactions photosensibilisées pouvant se produire dans la phase condensée des aérosols atmosphériques (Mabato et al., 2022).

1.2.2.5. Évolution des particules ultrafines : des incertitudes encore importantes

L'ensemble de ces processus, physique et chimique, détaillés dans les parties précédentes, montre la complexité des aérosols atmosphériques, que ce soit en matière de composition chimique, de mécanismes réactionnels, mais également de modifications dues aux conditions environnementales. L'implémentation de ces processus dans des modèles de simulations numériques et l'optimisation des modèles permettant de mieux représenter la volatilité des COV oxygénés (méthodes VBS et 2D-VBS), a permis une meilleure représentation de la formation des AOS dans l'atmosphère (Charan et al., 2019; Hodzic et al., 2010; K. Tsigaridis et al., 2014).

Avec les progrès en matière de modélisation et l'incorporation de nouvelles sources de composés de volatilités intermédiaires, les modèles réduisent d'autant plus les incertitudes. Par exemple, une étude récente montre une meilleure représentation de la concentration massique des aérosols atmosphériques (PM₁) comparée aux modélisations passées (78% vs. 58%) (Pennington et al., 2021). Cependant comme présenté sur la Figure 1.13A, les modèles continuent de sous-estimer la concentration massique des AOS malgré l'incorporation de nouveaux paramètres. De plus, les estimations de la contribution de certaines sources, comme celles des feux de biomasse (Shrivastava et al., 2017), présentent une grande disparité selon les modes d'études (Figure 1.13B). Ces variations conduisent à considérer de nouveaux paramètres, comme par exemple, le rôle des rayons cosmiques (Marsh & Svensmark, 2000; Ormes, 2018) sur la formation des aérosols atmosphériques ou encore, l'impact de la pression au sein des aérosols atmosphériques (Petters, 2022; Riva et al., 2021). Ce dernier a été étudié au cours de ce travail de thèse et est détaillé dans la partie suivante.

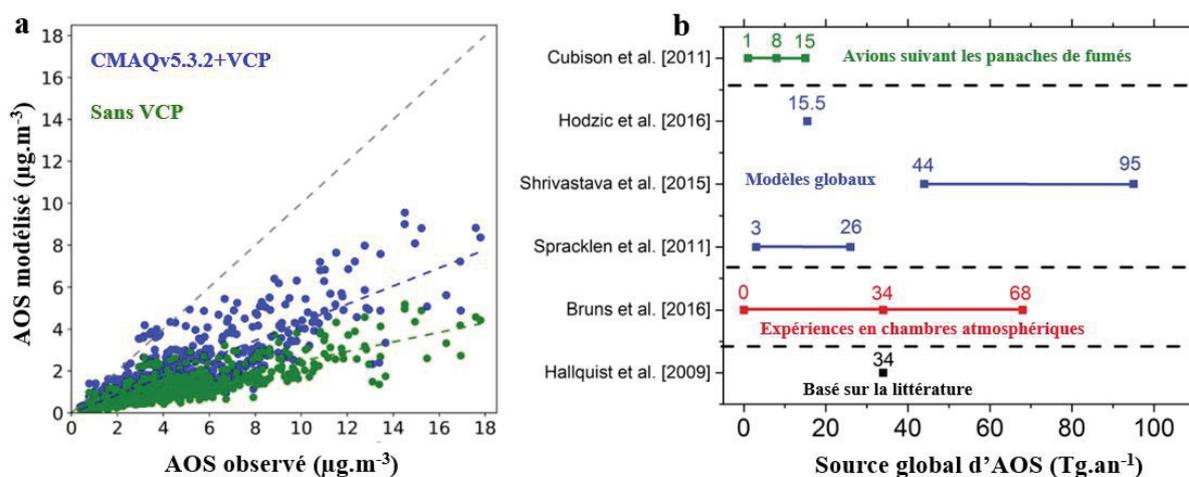


Figure 1.13: a) Différence entre la masse observée et la masse modélisée en considérant (en bleu) et sans considérer (en vert), l'implication de produits volatils issus de sources industrielles (Pennington et al., 2021). b) Contribution des feux de biomasse à la formation d'AOS estimés par différentes études (Shrivastava et al., 2017).

1.2.3. Importance de la pression dans les AOS de taille nanométrique

Afin de mieux comprendre la formation des aérosols atmosphériques, l'implication de la pression a été étudiée. Ce paramètre pourrait permettre de contribuer à l'amélioration de la compréhension de processus régissant la formation et l'évolution des aérosols atmosphériques.

1.2.3.1. Loi de Young-Laplace

En 1804, Thomas Young a présenté pour la première fois une explication du phénomène de capillarité. Avec ces observations, Thomas Young décrit l'application des forces qui s'appliquent sur une courbure, et plus particulièrement comment ces forces sont attirées vers le centre de courbure d'une surface. Cette théorie n'était cependant appuyée par aucune analyse mathématique fondamentale. Il fallut attendre une année supplémentaire pour que Pierre-Simon de Laplace reprenne ces observations et présente une analyse mathématique de la courbure moyenne d'une surface, validant la théorie de Thomas Young. De cette analyse mathématique, l'équation de Laplace-Young (1-3) permet de relier la courbure moyenne d'une interface à sa tension superficielle (défini plus bas), rendant ainsi compte que la pression à l'intérieur d'une gouttelette de pluie est plus importante par rapport à son environnement extérieur (ici, l'atmosphère). Cette équation est présentée :

$$P_b - P_a = 2 \cdot \gamma \cdot H \quad \text{Eq. (1 - 3)}$$

avec P_a et P_b pressions considérées dans les milieux a et b au niveau des interfaces (unité : Pascal), γ représente le coefficient de tension superficielle (unité : N/m) et H la courbure moyenne de l'interface (en m^{-1}). La tension superficielle est une force qui permet de maintenir un état d'équilibre entre deux fluides en minimisant l'énergie nécessaire afin d'adopter une configuration optimale. Cet état est généralement associé à une sphère. La courbure moyenne est définie comme étant la moyenne des courbures dans les deux directions de la surface considérée (voir Figure 1.14). Par conséquent, l'équation (1-3) peut être réécrite :

$$P_b - P_a = 2 \cdot \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. (1 - 4)}$$

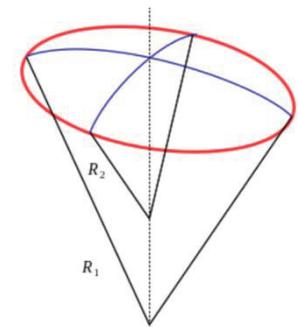


Figure 1.14: Courbure moyenne: moyenne des courbes R_2 et R_1

Pour la représentation d'un aérosol atmosphérique, la courbure entre les deux interfaces est la même ($R_1 \sim R_2 = r$), la pression P_a est égale à la pression extérieure, autrement dit, la

pression atmosphérique et P_b représente la pression à l'intérieur de l'aérosol. Avec ces considérations, la loi de Young-Laplace se définit par conséquent comme :

$$P_{aerosol} = \frac{2 \cdot \gamma}{r} + P_{atm} \quad Eq. (1 - 5)$$

avec $P_{aerosol}$ et P_{atm} , représentant respectivement la pression à l'intérieur de l'aérosol et la pression atmosphérique (Pa), γ le coefficient de tension superficielle (N/m) et r , le rayon de la particule, comme représentés en Figure 1.15.

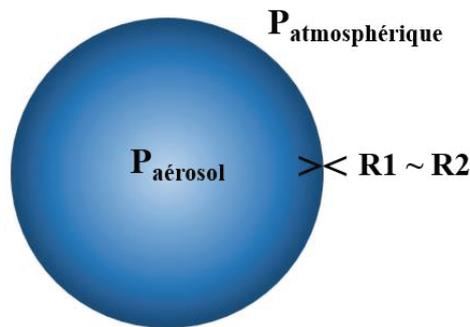


Figure 1.15: Représentation des composants de l'équation 5 pour un aérosol atmosphérique

La Figure 1.16, présente l'évolution de la pression à l'intérieur d'une sphère d'un rayon variant entre 3 nm et 1 μ m (défini par l'équation (1-5)). La courbe en rouge représente cette évolution pour une tension de surface correspondante à des aérosols issus de l'oxydation de l' α -pinène en rouge (0.05 N/m) (Hritz et al., 2016) et en vert celle de l'eau (0.07 N/m) (McGuiggan & Wallace, 2006). De par les limitations instrumentales actuelles, la tension de surface de nanoparticules reste encore inconnue (Lu & Jiang, 2005). Le consensus actuel considère la tension de surface déterminée pour des particules micrométriques identiques que pour des particules nanométriques. Ce consensus fait cependant débat et reste encore à confirmer. Ainsi la tension de surface pour des particules de diamètre micrométrique est utilisée comme référence dans les équations. Comme présenté sur la Figure 1.16, la pression à l'intérieur de particules ultrafines (diamètre < 100 nm) peut atteindre plusieurs centaines de bar. En prenant comme référence un diamètre de 5 nm, la pression à l'intérieur de celle-ci peut atteindre environ 600 fois la pression atmosphérique. Pour une tension de surface d'un aérosol organique, cette pression est plus faible mais peut atteindre plus de 300 fois la pression atmosphérique. De façon générale, cela illustre l'importance de la pression dans les aérosols atmosphériques.

1.2.3.2. Pourquoi la pression est-elle importante ? Accélérer, ralentir, sélectionner

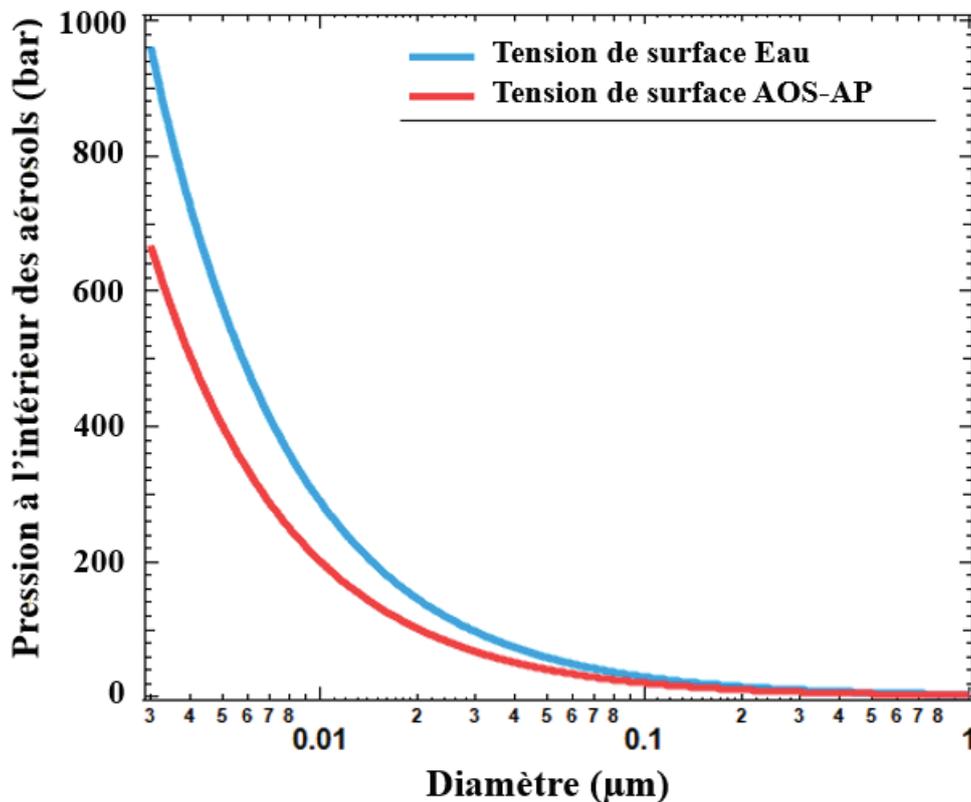


Figure 1.16: Représentation de l'équation de Young-Laplace à l'intérieur des aérosols atmosphériques en fonction du diamètre pour deux différentes tension de surface

Des études de synthèses en chimie organique sous haute pression montrent que la pression peut impacter les réactions chimiques (Dauben et al., 1980; Dauben & Krabbenhoft, 1976). En effet, la pression, tout comme la température, est un paramètre physique qui peut influencer une réaction chimique, notamment en accélérant, décélérant ou favorisant certains chemins réactionnels. La pression est directement liée au volume de la réaction, et est équivalente à une énergie d'activation (Schettino & Bini, 2007). De façon générale, et comme schématisé sur la Figure 1.17, une réaction sous pression est accélérée si les produits résultant de cette réaction ont un volume inférieur aux volumes des réactifs initiaux ($V_i - V_p = \Delta V^\ddagger < 0$). A contrario, si le volume des produits finaux est supérieur au volume des réactifs initiaux ($V_i - V_p = \Delta V^\ddagger > 0$), la réaction est décélérée (Chataigner & Maddaluno, 2018).

Certaines réactions sont, par conséquent, plus susceptibles d'être favorisées sous pression. Les réactions conduisant à une réduction du nombre de composés initiaux sont suspectées être accélérées, notamment comme les réactions de cycloadditions ou de condensation (par exemple : aldolisation). L'état intermédiaire est également une étape pouvant être limitante. Si la formation d'un produit passe par un état intermédiaire n'étant pas favorisé

sous pression, sa formation ne pourra pas être accélérée. A contrario, si l'état intermédiaire est favorisé sous pression (formation d'un cycle par exemple lors d'un réarrangement), la réaction pourra être accélérée. De la même façon, les réactions faisant intervenir des transitions dipolaires, comme les réactions de substitutions électrophiles ou nucléophiles, peuvent être accélérées, mais restent dépendantes du groupement partant (Chataigner & Maddaluno, 2018).

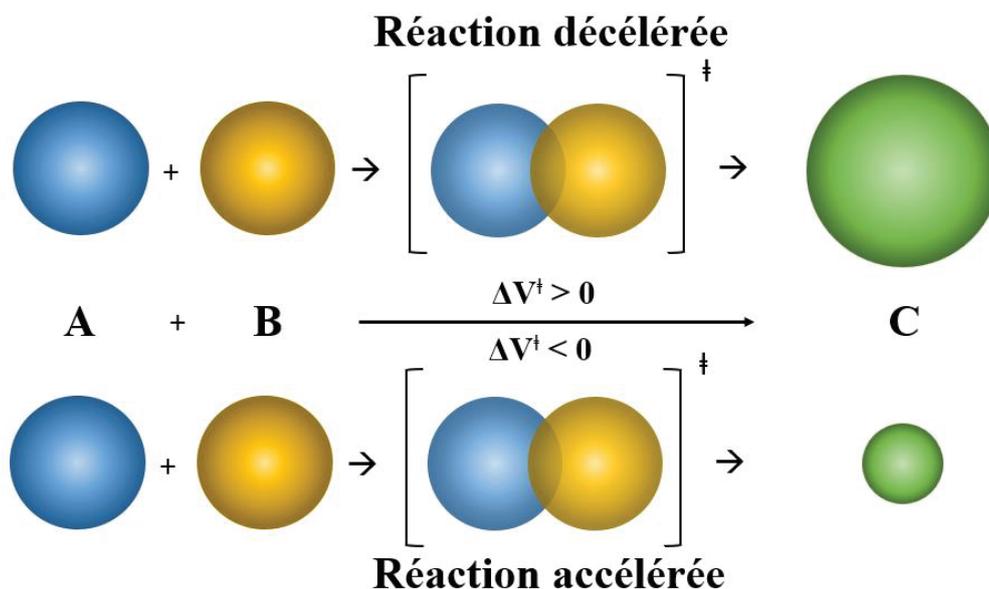


Figure 1.17: Représentation schématique de la variation de volume lors d'une réaction chimique.

1.2.3.3. Des réactions chimiques théoriquement affectées par la pression

Récemment, Sarah Petters 2022., a publié une étude théorique montrant l'importance de la pression sur des réactions chimiques pouvant se produire dans les aérosols atmosphériques (3 à 10 nm). Ces réactions sont résumées sur la Figure 1.18 et présentent une variation de volume d'activation entre -50 et $+27$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Hormis la réaction de formation d'imidazole (2 à 27 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), toutes ces réactions sont supposées avoir un volume d'activation négatif allant de -52 à -2 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, et sont donc susceptibles d'être fortement impactées par la pression.

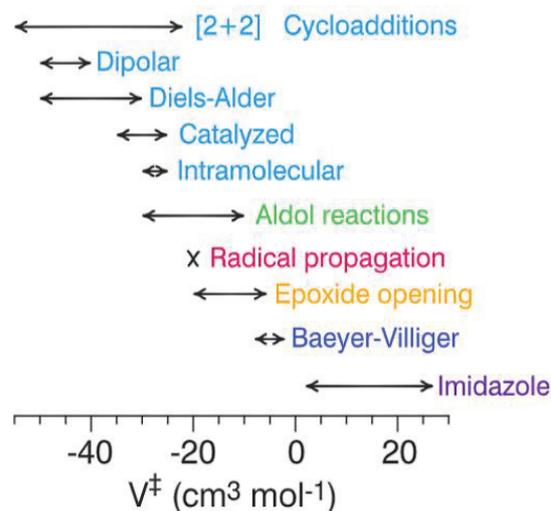


Figure 1.18: Volumes d'activations déterminées pour des réactions sous hautes pressions issues de la littérature sur la chimie organique sous haute pression. (S.Petters 2022)

Ces réactions peuvent être initiées lors des processus atmosphériques tels que :

- l'oxydation de produits issus des AOS de l' α -pinène est montrée pour faire intervenir des réactions de Bayer-Villiger et réduisant le nombre d'oxygène sur les produits d'oxydation par perte d'une molécule d'eau (Claflin et al., 2018; Pospisilova et al., 2020) ;
- la capture d'IEPOX sur des particules de sulfate avec ou sans composante organique conduisant à l'ouverture d'un époxyde (Olson et al., 2019; Riva et al., 2019) ;
- les processus d'oxydation lors des feux de biomasse peuvent conduire à des réactions de Diels-Alder et de cycloadditions avec notamment la capture de furans (Tomaz et al., 2018) pouvant réagir sur des alcènes en phase condensée ;
- la capture de composés possédant des fonctions aldéhydes et cétones sur des particules d'acide sulfurique, favorisant des réactions de condensation aldolique catalysées en milieu acide (B. Nozière, 2005) ;
- les réactions photochimiques conduisent à la formation de radicaux OH ou hydroperoxydes et de radicaux formés par l'intermédiaire de composés photosensibles, engendrent des processus radicalaires au sein des aérosols (George et al., 2015; Herrmann, 2003; Herrmann et al., 2015) ;
- les réactions en phases condensées notamment le glyoxal en présence de sulfate d'ammonium (matrice d'aérosols), montrées pour former des composés de types imidazole (Kampf et al., 2012). Cette dernière réaction a été récemment étudiée sous pression et est détaillée dans la partie suivante.

1.2.3.4. Première étude de l'implication de la pression : Formation d'imidazole

Le glyoxal, formé par les processus oxydatifs de nombreux COV dans l'atmosphère (Volkamer et al., 2001), est montré pour se retrouver en phase condensée des aérosols atmosphériques (Kampf et al., 2012). En présence de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄), le glyoxal forme des

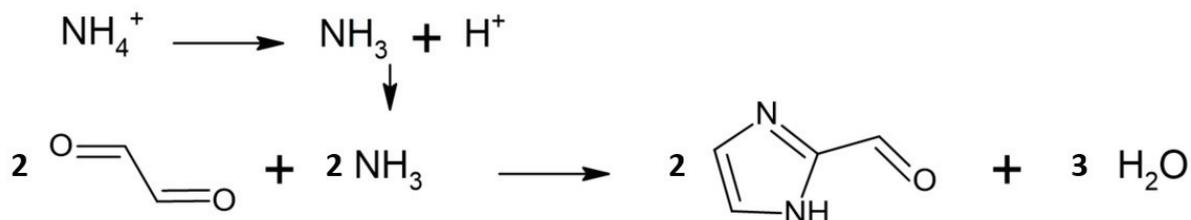


Figure 1.19: Réaction du glyoxal avec l'ammonium formant des imidazoles. Une seule voie réactionnelle de la réaction du glyoxal en présence de sulfate d'ammonium est présentée ici

imidazoles ou autres composés de hauts poids moléculaires (Liggio, 2005; Yu et al., 2011) participant ainsi au grossissement des aérosols (Kroll et al., 2005) mais également à la modification de leur propriété optique (formation de composés absorbants en UV-Visible) (Powelson et al., 2014). Le mécanisme réactionnel est présenté Figure 1.19.

Utilisant les propriétés optiques des composés formés, Riva et al., 2021 ont étudié pour la première fois, l'évolution de la réaction du glyoxal en présence de sulfate d'ammonium en fonction de la pression. Le réacteur utilisé au cours de ces expériences a également été utilisé dans ces travaux de thèse, et est décrit dans le chapitre 0.

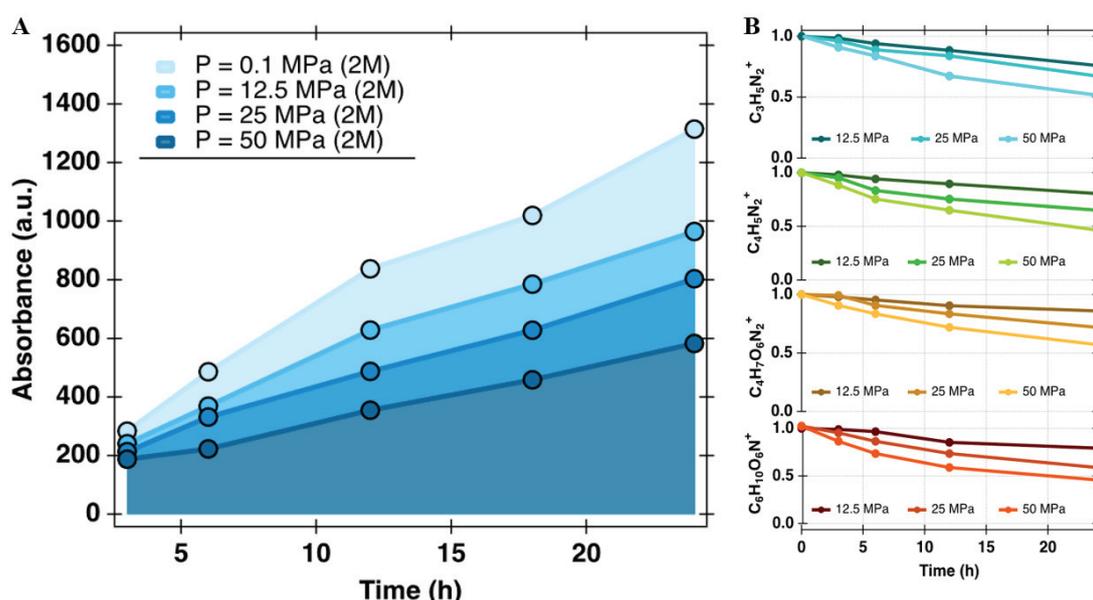


Figure 1.20: A. Évolution de l'absorbance d'un échantillon de sulfate d'ammonium $[(NH_4)_2SO_4] = 2 M$ en présence de Glyoxal $[C_2H_2O_2] = 2 M$ pour 4 différentes pressions (1 bar, 125 bar, 250 bar et 500 bar). B. Evolution relative des produits de réaction analysés en UHPLC-ESI-Orbitrap.

Les résultats issus de cette étude (Figure 1.20) ont révélé que la formation de composés provenant de la réaction du glyoxal avec le sulfate d'ammonium diminue lorsque la pression augmente. Après 24h d'exposition, une différence d'un facteur 2 entre un échantillon à pression atmosphérique et un échantillon à 500 bar a été déterminée. L'analyse chimique a également montré une réduction de la concentration des produits d'oxydation 40-50% après 24h. Cette nette différence est suggérée pour provenir de la dissociation de l'ammonium (NH_4^+) en ammoniac (NH_3), libérant ainsi un proton H^+ ($\Delta V^\ddagger = 7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) (Asano & Noble, 1978).

Cette étude préliminaire, réalisée sur une réaction pouvant se produire dans la phase particulaire des aérosols, est une première étape dans la considération de la pression au sein des particules ultrafines. Cependant, comme montré dans la partie 1.2.3.3, une très grande diversité de réactions chimiques peuvent être considérées et sont susceptibles d'impacter la croissance

des particules ultrafines. Ainsi, une grande partie de ce travail de thèse est dédiée à l'approfondissement de l'étude de la pression sur les réactions chimiques se produisant au sein des aérosols atmosphériques.

1.3.Objectifs de la Thèse

La formation et l'évolution des aérosols atmosphériques sont sujettes à énormément de modifications chimiques, physiques, morphologiques etc. La compréhension des processus chimiques régissant la formation et le grossissement des particules ultrafines est pour l'heure encore mal comprise. Ce travail de thèse a pour but de déterminer l'implication de la pression sur la chimie multiphasique pouvant se dérouler au sein des aérosols ultrafins. Par ailleurs, ce travail s'est attaché à explorer l'implication des réactions chimiques sur la capacité des aérosols à diffuser la lumière. Cela a ainsi permis de relever l'intrication des processus chimiques sur les propriétés physico-chimiques des aérosols atmosphériques.

Le Chapitre 1 a permis d'établir un bilan portant sur la formation et le grossissement des aérosols organiques secondaires, de leur implication sur le climat et la santé, et de détailler une propriété fondamentale des aérosols ultrafins : la pression.

Le Chapitre 2 détaille l'ensemble des instruments de métrologie et des systèmes expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse.

Le Chapitre 3 est dédié à l'implication d'une réaction se produisant à l'interface gaz-particule des aérosols atmosphériques : la capture réactive de l'isoprène-epoxydiols (IEPOX) sur des particules de sulfate. Cette étude combine un tube à écoulement permettant la formation d'aérosols secondaires, et un système optique permettant la détection de l'intensité rétrodiffusée de particules à deux longueurs d'ondes distinctes.

Le Chapitre 4 présente le développement instrumental associé à l'étude de réactions d'intérêt atmosphérique sous haute pression. Les expériences et les ajustements ayant conduit à un système opérationnel sont aussi détaillés dans ce chapitre.

Dans le Chapitre 5, l'étude de photochimie d'un composé modèle (vanilline) issu de la combustion de biomasse est détaillée. Ce chapitre représente l'aboutissement du développement du système sous pression, montrant pour la première fois que les réactions chimiques, ici photochimiques, évoluant dans les aérosols atmosphériques peuvent être modifiées sous pression.

1.4. Bibliographie

- Abás, E., Marina-Montes, C., Laguna, M., Lasheras, R., Rivas, P., Peribáñez, P., et al. (2022). Evidence of human impact in Antarctic region by studying atmospheric aerosols. *Chemosphere*, *307*, 135706. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135706>
- Aiona, P. K., Lee, H. J., Leslie, R., Lin, P., Laskin, A., Laskin, J., & Nizkorodov, S. A. (2017). Photochemistry of Products of the Aqueous Reaction of Methylglyoxal with Ammonium Sulfate. *ACS Earth and Space Chemistry*, *1*(8), 522–532. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00075>
- Allan, J. D., Williams, P. I., Najera, J., Whitehead, J. D., Flynn, M. J., Taylor, J. W., et al. (2015). Iodine observed in new particle formation events in the Arctic atmosphere during ACCACIA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(10), 5599–5609. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5599-2015>
- Allen, A. G., Nemitz, E., Shi, J. P., Harrison, R. M., & Greenwood, J. C. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, *35*(27), 4581–4591. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00190-X)
- Almeida, S. M., Lage, J., Fernández, B., Garcia, S., Reis, M. A., & Chaves, P. C. (2015). Chemical characterization of atmospheric particles and source apportionment in the vicinity of a steelmaking industry. *Science of The Total Environment*, *521–522*, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.112>
- Asano, T., & Noble, W. J. L. (1978). Activation and reaction volumes in solution, 83.
- Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, *37*, 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Atkinson, R., & Aschmann, S. M. (1993). Hydroxyl radical production from the gas-phase reactions of ozone with a series of alkenes under atmospheric conditions. *Environmental Science & Technology*, *27*(7), 1357–1363. <https://doi.org/10.1021/es00044a010>
- Ault, A. P. (2020). Aerosol Acidity: Novel Measurements and Implications for Atmospheric Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, *53*(9), 1703–1714. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00303>
- Badali, K. M., Zhou, S., Aljawhary, D., Antiñolo, M., Chen, W. J., Lok, A., et al. (2015). Formation of hydroxyl radicals from photolysis of secondary organic aerosol material. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(14), 7831–7840. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7831-2015>
- Bakker-Arkema, J. G., & Ziemann, P. J. (2020). Measurements of Kinetics and Equilibria for the Condensed Phase Reactions of Hydroperoxides with Carbonyls to Form Peroxyhemiacetals. *ACS Earth and Space Chemistry*, *4*(3), 467–475. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00008>

- Bates, K. H., Crounse, J. D., St. Clair, J. M., Bennett, N. B., Nguyen, T. B., Seinfeld, J. H., et al. (2014). Gas Phase Production and Loss of Isoprene Epoxydiols. *The Journal of Physical Chemistry A*, *118*(7), 1237–1246. <https://doi.org/10.1021/jp4107958>
- Bellouin, N., Quaas, J., Gryspeerdt, E., Kinne, S., Stier, P., Watson-Parris, D., et al. (2020). Bounding Global Aerosol Radiative Forcing of Climate Change. *Reviews of Geophysics*, *58*(1). <https://doi.org/10.1029/2019RG000660>
- Blando, J. D., Porcja, R. J., Li, T.-H., Bowman, D., Lioy, P. J., & Turpin, B. J. (1998). Secondary Formation and the Smoky Mountain Organic Aerosol: An Examination of Aerosol Polarity and Functional Group Composition During SEAVS. *Environmental Science & Technology*, *32*(5), 604–613. <https://doi.org/10.1021/es970405s>
- Brean, J., Beddows, D. C. S., Shi, Z., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Querol, X., et al. (2020). Molecular insights into new particle formation in Barcelona, Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*(16), 10029–10045. <https://doi.org/10.5194/acp-20-10029-2020>
- Calogirou, A., Kotzias, D., & Kettrupq, A. (1996). PRODUCT ANALYSIS OF THE GAS-PHASE REACTION OF β -CARYOPHYLLENE WITH OZONE, 3.
- Carslaw, K. S., Boucher, O., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Rae, J. G. L., Woodward, S., & Kulmala, M. (2010). A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the Earth system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(4), 1701–1737. <https://doi.org/10.5194/acp-10-1701-2010>
- Casale, M., Richman, A., Elrod, M., Garland, R., Beaver, M., & Tolbert, M. (2007). Kinetics of acid-catalyzed aldol condensation reactions of aliphatic aldehydes. *Atmospheric Environment*, *41*(29), 6212–6224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.002>
- Charan, S. M., Huang, Y., & Seinfeld, J. H. (2019). Computational Simulation of Secondary Organic Aerosol Formation in Laboratory Chambers. *Chemical Reviews*, *119*(23), 11912–11944. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00358>
- Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J.-L., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., et al. (2019). Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(7), 5187–5207. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019>
- Chataigner, I., & Maddaluno, J. (2018). Synthèse organique sous haute pression, 29.
- Christensen, K. L. Y., & White, P. (2011). A Methodological Approach to Assessing the Health Impact of Environmental Chemical Mixtures: PCBs and Hypertension in the National Health and Nutrition Examination Survey. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *8*(11), 4220–4237. <https://doi.org/10.3390/ijerph8114220>
- Claffin, M. S., Krechmer, J. E., Hu, W., Jimenez, J. L., & Ziemann, P. J. (2018). Functional Group Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from Ozonolysis of α -Pinene Under High

- VOC and Autoxidation Conditions. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2(11), 1196–1210. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00117>
- Cui, L., Wu, Z., Han, P., Taira, Y., Wang, H., Meng, Q., et al. (2020). Chemical content and source apportionment of 36 heavy metal analysis and health risk assessment in aerosol of Beijing. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(7), 7005–7014. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06427-w>
- Dauben, W. G., & Krabbenhoft, H. O. (1976). Organic reactions at high pressure. Cycloadditions with furans. *Journal of the American Chemical Society*, 98(7), 1992–1993. <https://doi.org/10.1021/ja00423a071>
- Dauben, W. G., Kessel, C. R., & Takemura, K. H. (1980). Simple, efficient total synthesis of cantharidin via a high-pressure Diels-Alder reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 102(22), 6893–6894. <https://doi.org/10.1021/ja00542a060>
- De Haan, D. O., Tolbert, M. A., & Jimenez, J. L. (2009). Atmospheric condensed-phase reactions of glyoxal with methylamine. *Geophysical Research Letters*, 36(11). <https://doi.org/10.1029/2009GL037441>
- De Haan, D. O., Corrigan, A. L., Tolbert, M. A., Jimenez, J. L., Wood, S. E., & Turley, J. J. (2009). Secondary Organic Aerosol Formation by Self-Reactions of Methylglyoxal and Glyoxal in Evaporating Droplets. *Environmental Science & Technology*, 43(21), 8184–8190. <https://doi.org/10.1021/es902152t>
- Delmas, R., & Mégie, G. (2015). *Physique et chimie de l'atmosphère: 2e édition*. Humensis.
- Deng, Q., Deng, L., Miao, Y., Guo, X., & Li, Y. (2019). Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources. *Environmental Research*, 169, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.11.014>
- DeVault, M. P., & Ziemann, P. J. (2021). Gas- and Particle-Phase Products and Their Mechanisms of Formation from the Reaction of Δ -3-Carene with NO_3 Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(47), 10207–10222. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c07763>
- Donahue, N. M., Epstein, S. A., Pandis, S. N., & Robinson, A. L. (2010). *A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics* (preprint). Aerosols/Atmospheric Modelling/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). <https://doi.org/10.5194/acpd-10-24091-2010>
- Donahue, N. M., Epstein, S. A., Pandis, S. N., & Robinson, A. L. (2011). A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(7), 3303–3318. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3303-2011>
- Dubois, C., Cholleton, D., Gemayel, R., Chen, Y., Surratt, J. D., George, C., et al. (2021). Decrease in sulfate aerosol light backscattering by reactive uptake of isoprene epoxydiols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(10), 5927–5935. <https://doi.org/10.1039/D0CP05468B>

- Eddingsaas, N. C., Loza, C. L., Yee, L. D., Chan, M., Schilling, K. A., Chhabra, P. S., et al. (2012). α -pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 2: SOA yield and composition in low- and high-NO_x environments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*(16), 7413–7427. <https://doi.org/10.5194/acp-12-7413-2012>
- Eddingsaas, Nathan C., VanderVelde, D. G., & Wennberg, P. O. (2010). Kinetics and Products of the Acid-Catalyzed Ring-Opening of Atmospherically Relevant Butyl Epoxy Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry A*, *114*(31), 8106–8113. <https://doi.org/10.1021/jp103907c>
- Ervens, B., Turpin, B. J., & Weber, R. J. (2011). Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*(21), 11069–11102. <https://doi.org/10.5194/acp-11-11069-2011>
- Eswaran, K., Satheesh, S. K., & Srinivasan, J. (2019). Sensitivity of aerosol radiative forcing to various aerosol parameters over the Bay of Bengal. *Journal of Earth System Science*, *128*(6), 170. <https://doi.org/10.1007/s12040-019-1200-z>
- Freedman, M. A., Ott, E.-J. E., & Marak, K. E. (2019). Role of pH in Aerosol Processes and Measurement Challenges. *The Journal of Physical Chemistry A*, *123*(7), 1275–1284. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10676>
- Gao, M., Han, X., Sun, Y., Chen, H., Yang, Y., Liu, Y., et al. (2019). Overview of sesquiterpenes and chromones of agarwood originating from four main species of the genus *Aquilaria*. *RSC Advances*, *9*(8), 4113–4130. <https://doi.org/10.1039/C8RA09409H>
- Gao, S., Ng, N. L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., et al. (2004). Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, *38*(24), 6582–6589. <https://doi.org/10.1021/es049125k>
- Garcia-Mouton, C., Hidalgo, A., Cruz, A., & Pérez-Gil, J. (2019). The Lord of the Lungs: The essential role of pulmonary surfactant upon inhalation of nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *144*, 230–243. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2019.09.020>
- Gaston, C. J., Riedel, T. P., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J. D., & Thornton, J. A. (2014). Reactive Uptake of an Isoprene-Derived Epoxydiol to Submicron Aerosol Particles. *Environmental Science & Technology*, *48*(19), 11178–11186. <https://doi.org/10.1021/es5034266>
- Gen, M., Huang, D. D., & Chan, C. K. (2018). Reactive Uptake of Glyoxal by Ammonium-Containing Salt Particles as a Function of Relative Humidity. *Environmental Science & Technology*, *52*(12), 6903–6911. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00606>
- George, C., Ammann, M., D’Anna, B., Donaldson, D. J., & Nizkorodov, S. A. (2015). Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, *115*(10), 4218–4258. <https://doi.org/10.1021/cr500648z>
- González Palacios, L., Corral Arroyo, P., Aregahegn, K. Z., Steimer, S. S., Bartels-Rausch, T., Nozière, B., et al. (2016). Heterogeneous photochemistry of imidazole-2-carboxaldehyde:

- HO₂ radical formation and aerosol growth. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18), 11823–11836. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11823-2016>
- Görner, H. (2006). Oxygen Uptake and Involvement of Superoxide Radicals upon Photolysis of Ketones in Air-saturated Aqueous Alcohol, Formate, Amine or Ascorbic Acid Solutions. *Photochemistry and Photobiology*, 82(3), 801. <https://doi.org/10.1562/2005-12-06-RA-746>
- Griffin, D. W. (2007). Atmospheric Movement of Microorganisms in Clouds of Desert Dust and Implications for Human Health. *Clinical Microbiology Reviews*, 20(3), 459–477. <https://doi.org/10.1128/CMR.00039-06>
- Gutenberg-Universität, J. (2008). Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/ α -pinene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.*, 11.
- Guzmán, M. I., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2006). Photoinduced Oligomerization of Aqueous Pyruvic Acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(10), 3619–3626. <https://doi.org/10.1021/jp056097z>
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., et al. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 82.
- Haywood, J., & Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38(4), 513–543. <https://doi.org/10.1029/1999RG000078>
- Heald, C. L., Ridley, D. A., Kroll, J. H., Barrett, S. R. H., Cady-Pereira, K. E., Alvarado, M. J., & Holmes, C. D. (2014). Contrasting the direct radiative effect and direct radiative forcing of aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(11), 5513–5527. <https://doi.org/10.5194/acp-14-5513-2014>
- Healy, R. M., Chen, Y., Kourtschev, I., Kalberer, M., O’Shea, D., & Wenger, J. C. (2012). Rapid Formation of Secondary Organic Aerosol from the Photolysis of 1-Nitronaphthalene: Role of Naphthoxy Radical Self-reaction. *Environmental Science & Technology*, 46(21), 11813–11820. <https://doi.org/10.1021/es302841j>
- Herrmann, H. (2003). Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*, 103(12), 4691–4716. <https://doi.org/10.1021/cr020658q>
- Herrmann, H., Schaefer, T., Tilgner, A., Styler, S. A., Weller, C., Teich, M., & Otto, T. (2015). Tropospheric Aqueous-Phase Chemistry: Kinetics, Mechanisms, and Its Coupling to a Changing Gas Phase. *Chemical Reviews*, 115(10), 4259–4334. <https://doi.org/10.1021/cr500447k>
- Hobbs, P. V., Radke, L. F., Lyons, J. H., Ferek, R. J., Coffman, D. J., & Casadevall, T. J. (1991). Airborne measurements of particle and gas emissions from the 1990 volcanic eruptions of

- Mount Redoubt. *Journal of Geophysical Research*, 96(D10), 18735. <https://doi.org/10.1029/91JD01635>
- Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Canagaratna, M. R., DeCarlo, P. F., Kleinman, L., & Fast, J. (2010). Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(12), 5491–5514. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5491-2010>
- Hodzic, A., Madronich, S., Kasibhatla, P. S., Tyndall, G., Aumont, B., Jimenez, J. L., et al. (2015). Organic photolysis reactions in tropospheric aerosols: effect on secondary organic aerosol formation and lifetime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(16), 9253–9269. <https://doi.org/10.5194/acp-15-9253-2015>
- Hritz, A. D., Raymond, T. M., & Dutcher, D. D. (2016). A method for the direct measurement of surface tension of collected atmospherically relevant aerosol particles using atomic force microscopy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(15), 9761–9769. <https://doi.org/10.5194/acp-16-9761-2016>
- Islam, M. S., Saha, S. C., Gemci, T., Yang, I. A., Sauret, E., & Gu, Y. T. (2018). Polydisperse Microparticle Transport and Deposition to the Terminal Bronchioles in a Heterogeneous Vasculature Tree. *Scientific Reports*, 8(1), 16387. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34804-x>
- Jang, M. (2002). Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions. *Science*, 298(5594), 814–817. <https://doi.org/10.1126/science.1075798>
- Jang, Myoseon, Carroll, B., Chandramouli, B., & Kamens, R. M. (2003). Particle Growth by Acid-Catalyzed Heterogeneous Reactions of Organic Carbonyls on Preexisting Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 37(17), 3828–3837. <https://doi.org/10.1021/es021005u>
- Jayasekher, T. (2009). Aerosols near by a coal fired thermal power plant: Chemical composition and toxic evaluation. *Chemosphere*, 75(11), 1525–1530. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.001>
- Jia, J., Cheng, S., Yao, S., Xu, T., Zhang, T., Ma, Y., et al. (2018). Emission characteristics and chemical components of size-segregated particulate matter in iron and steel industry. *Atmospheric Environment*, 182, 115–127. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.051>
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., et al. (2004). Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols. *Science*, 303(5664), 1659–1662. <https://doi.org/10.1126/science.1092185>
- Kampf, C. J., Jakob, R., & Hoffmann, T. (2012). Identification and characterization of aging products in the glyoxal/ammonium sulfate system – implications for light-absorbing material in atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(14), 6323–6333. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6323-2012>

- Kaur, K., Mohammadpour, R., Ghandehari, H., Reilly, C. A., Paine, R., & Kelly, K. E. (2022). Effect of combustion particle morphology on biological responses in a Co-culture of human lung and macrophage cells. *Atmospheric Environment*, 284, 119194. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119194>
- Kaur, R., Hudson, B. M., Draper, J., Tantillo, D. J., & Anastasio, C. (2019). Aqueous reactions of organic triplet excited states with atmospheric alkenes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(7), 5021–5032. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5021-2019>
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., et al. (2016). Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature*, 533(7604), 521–526. <https://doi.org/10.1038/nature17953>
- Kristensen, K., Cui, T., Zhang, H., Gold, A., Glasius, M., & Surratt, J. D. (2014). Dimers in α -pinene secondary organic aerosol: effect of hydroxyl radical, ozone, relative humidity and aerosol acidity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(8), 4201–4218. <https://doi.org/10.5194/acp-14-4201-2014>
- 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(16), 3593–3624. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>
- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Varutbangkul, V., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2005). Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds. *Journal of Geophysical Research*, 110(D23). <https://doi.org/10.1029/2005JD006004>
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., et al. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2), 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>
- Kunial, J. C., & Guleria, R. P. (2019). The current state of aerosol-radiation interactions: A mini review. *Journal of Aerosol Science*, 130, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.12.010>
- Lei, Z., Chen, Y., Zhang, Y., Cooke, M. E., Ledsky, I. R., Armstrong, N. C., et al. (2022). Initial pH Governs Secondary Organic Aerosol Phase State and Morphology after Uptake of Isoprene Epoxydiols (IEPOX). *Environmental Science & Technology*, 56(15), 10596–10607. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01579>
- Leikauf, G. D., Kim, S.-H., & Jang, A.-S. (2020). Mechanisms of ultrafine particle-induced respiratory health effects. *Experimental & Molecular Medicine*, 52(3), 329–337. <https://doi.org/10.1038/s12276-020-0394-0>
- Li, J., & Jang, M. (2013). Kinetic study of esterification of sulfuric acid with alcohols in aerosol bulk phase. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13(9), 23217–23250. <https://doi.org/10.5194/acpd-13-23217-2013>

- Li, Junling, Li, H., Li, K., Chen, Y., Zhang, H., Zhang, X., et al. (2021). Enhanced secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of mixed anthropogenic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(10), 7773–7789. <https://doi.org/10.5194/acp-21-7773-2021>
- Li, Z., Buchholz, A., Barreira, L. M. F., Ylisirniö, A., Hao, L., Pullinen, I., et al. (2022). *Isothermal evaporation of α -pinene secondary organic aerosol particles formed under low- NO_x and high- NO_x conditions* (preprint). Aerosols/Laboratory Studies/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). <https://doi.org/10.5194/acp-2022-285>
- Liggio, J. (2005). Reactive uptake of glyoxal by particulate matter. *Journal of Geophysical Research*, 110(D10). <https://doi.org/10.1029/2004JD005113>
- Liggio, J., & Li, S.-M. (2006). Reactive uptake of pinonaldehyde on acidic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 111(D24), D24303. <https://doi.org/10.1029/2005JD006978>
- Lim, S. S., Vos, T., Flaxman, A. D., Danaei, G., Shibuya, K., Adair-Rohani, H., et al. (2012). A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. *The Lancet*, 380(9859), 2224–2260. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(12\)61766-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(12)61766-8)
- Lima de Albuquerque, Y., Berger, E., Tomaz, S., George, C., & Geloën, A. (2021). Evaluation of the Toxicity on Lung Cells of By-Products Present in Naphthalene Secondary Organic Aerosols. *Life*, 11(4), 319. <https://doi.org/10.3390/life11040319>
- Lin, Y.-H., Zhang, Z., Docherty, K. S., Zhang, H., Budisulistiorini, S. H., Rubitschun, C. L., et al. (2012). Isoprene Epoxydiols as Precursors to Secondary Organic Aerosol Formation: Acid-Catalyzed Reactive Uptake Studies with Authentic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 46(1), 250–258. <https://doi.org/10.1021/es202554c>
- Lin, Y.-H., Budisulistiorini, S. H., Chu, K., Siejack, R. A., Zhang, H., Riva, M., et al. (2014). Light-Absorbing Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol from Reactive Uptake of Isoprene Epoxydiols. *Environmental Science & Technology*, 48(20), 12012–12021. <https://doi.org/10.1021/es503142b>
- Loeffler, K. W., Koehler, C. A., Paul, N. M., & De Haan, D. O. (2006). Oligomer Formation in Evaporating Aqueous Glyoxal and Methyl Glyoxal Solutions. *Environmental Science & Technology*, 40(20), 6318–6323. <https://doi.org/10.1021/es060810w>
- Lu, H. M., & Jiang, Q. (2005). Size-Dependent Surface Tension and Tolman’s Length of Droplets. *Langmuir*, 21(2), 779–781. <https://doi.org/10.1021/la0489817>
- Ma, L., Guzman, C., Niedek, C., Tran, T., Zhang, Q., & Anastasio, C. (2021). Kinetics and Mass Yields of Aqueous Secondary Organic Aerosol from Highly Substituted Phenols Reacting with a

- Triplet Excited State. *Environmental Science & Technology*, 55(9), 5772–5781. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00575>
- Mabato, B. R. G., Lyu, Y., Ji, Y., Li, Y. J., Huang, D. D., Li, X., et al. (2022). Aqueous secondary organic aerosol formation from the direct photosensitized oxidation of vanillin in the absence and presence of ammonium nitrate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(1), 273–293. <https://doi.org/10.5194/acp-22-273-2022>
- Mabato, B. R. G., Li, Y. J., Huang, D. D., Wang, Y., & Chan, C. K. (2022). *Aqueous SOA formation from photosensitized guaiacol oxidation: Comparison between non-phenolic and phenolic methoxybenzaldehydes as photosensitizers in the absence and presence of ammonium nitrate* (preprint). Aerosols/Laboratory Studies/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). <https://doi.org/10.5194/acp-2022-595>
- Maben, H. K., & Ziemann, P. J. (2022). Kinetics of oligomer-forming reactions involving the major functional groups present in atmospheric secondary organic aerosol particles. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 10.1039/D2EM00124A. <https://doi.org/10.1039/D2EM00124A>
- Marina-Montes, C., Pérez-Arribas, L. V., Escudero, M., Anzano, J., & Cáceres, J. O. (2020). Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region. *Science of The Total Environment*, 721, 137702. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137702>
- Marsh, N., & Svensmark, H. (2000). Cosmic Rays, Clouds, and Climate. *COSMIC RAYS*, 16.
- McGuiggan, P. M., & Wallace, J. S. (2006). Maximum Force Technique for the Measurement of the Surface Tension of a Small Droplet by AFM. *The Journal of Adhesion*, 82(10), 997–1011. <https://doi.org/10.1080/00218460600876225>
- Minerath, E. C., Casale, M. T., & Elrod, M. J. (2008). Kinetics Feasibility Study of Alcohol Sulfate Esterification Reactions in Tropospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4410–4415. <https://doi.org/10.1021/es8004333>
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., & Arnott, W. P. (2009). Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11), 844–878. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.035>
- Mülmenstädt, J., Salzmann, M., Kay, J. E., Zelinka, M. D., Ma, P.-L., Nam, C., et al. (2021). An underestimated negative cloud feedback from cloud lifetime changes. *Nature Climate Change*, 11(6), 508–513. <https://doi.org/10.1038/s41558-021-01038-1>
- Nguyen, T. B., Roach, P. J., Laskin, J., Laskin, A., & Nizkorodov, S. A. (2011). Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(14), 6931–6944. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6931-2011>
- Nozière, B. (2005). Organic reactions increasing the absorption index of atmospheric sulfuric acid aerosols. *Geophysical Research Letters*, 32(3), L03812. <https://doi.org/10.1029/2004GL021942>

- Nozière, Barbara, & Esteve, W. (2007). Light-absorbing aldol condensation products in acidic aerosols: Spectra, kinetics, and contribution to the absorption index. *Atmospheric Environment*, *41*(6), 1150–1163. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.001>
- Nozière, Barbara, Dziedzic, P., & Córdova, A. (2010). Inorganic ammonium salts and carbonate salts are efficient catalysts for aldol condensation in atmospheric aerosols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*(15), 3864. <https://doi.org/10.1039/b924443c>
- Obaidullah, M., Bram, S., Verma, V. K., & Ruyck, J. D. (2012). A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion, 13.
- Olson, N., Lei, Z., Craig, R. L., Zhang, Y., Chen, Y., Lambe, A. T., et al. (2019). Reactive Uptake of Isoprene Epoxydiols Increases the Viscosity of the Core of Phase-Separated Aerosol Particles. *ACS Earth and Space Chemistry*, [acsearthspacechem.9b00138](https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00138). <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00138>
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., & Wallington, T. J. (2003). The Atmospheric Chemistry of Alkoxy Radicals. *Chemical Reviews*, *103*(12), 4657–4690. <https://doi.org/10.1021/cr020527p>
- Ormes, J. F. (2018). Cosmic rays and climate. *Advances in Space Research*, *62*(10), 2880–2891. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2017.07.028>
- Pagonis, D., & Ziemann, P. J. (2018). Chemistry of hydroperoxycarbonyls in secondary organic aerosol. *Aerosol Science and Technology*, *52*(10), 1178–1193. <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1511046>
- Pankow, J. F., & Asher, W. E. (2008). SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, *24*.
- Pennington, E. A., Seltzer, K. M., Murphy, B. N., Qin, M., Seinfeld, J. H., & Pye, H. O. T. (2021). Modeling secondary organic aerosol formation from volatile chemical products. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *21*(24), 18247–18261. <https://doi.org/10.5194/acp-21-18247-2021>
- Perri, M. J., Seitzinger, S., & Turpin, B. J. (2009). Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments. *Atmospheric Environment*, *43*(8), 1487–1497. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.037>
- Perri, M. J., Lim, Y. B., Seitzinger, S. P., & Turpin, B. J. (2010). Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies. *Atmospheric Environment*, *44*(21–22), 2658–2664. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.031>
- Perrino, C., & Marcovecchio, F. (2016). A new method for assessing the contribution of Primary Biological Atmospheric Particles to the mass concentration of the atmospheric aerosol. *Environment International*, *87*, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.11.015>
- Petters, S. S. (2022). Constraints on the Role of Laplace Pressure in Multiphase Reactions and Viscosity of Organic Aerosols. *Geophysical Research Letters*, *49*(12). <https://doi.org/10.1029/2022GL098959>

- Petters, S. S., Cui, T., Zhang, Z., Gold, A., McNeill, V. F., Surratt, J. D., & Turpin, B. J. (2021). Organosulfates from Dark Aqueous Reactions of Isoprene-Derived Epoxydiols Under Cloud and Fog Conditions: Kinetics, Mechanism, and Effect of Reaction Environment on Regioselectivity of Sulfate Addition. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(3), 474–486. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00293>
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520–7540. <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>
- Pospisilova, V., Lopez-Hilfiker, F. D., Bell, D. M., El Haddad, I., Mohr, C., Huang, W., et al. (2020). On the fate of oxygenated organic molecules in atmospheric aerosol particles. *Science Advances*, 6(11), eaax8922. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax8922>
- Powelson, M. H., Espelien, B. M., Hawkins, L. N., Galloway, M. M., & De Haan, D. O. (2014). Brown Carbon Formation by Aqueous-Phase Carbonyl Compound Reactions with Amines and Ammonium Sulfate. *Environmental Science & Technology*, 48(2), 985–993. <https://doi.org/10.1021/es4038325>
- Qian, Y., Li, Z., Yu, L., Wang, X., & Lu, X. (2019). Review of the state-of-the-art of particulate matter emissions from modern gasoline fueled engines. *Applied Energy*, 238, 1269–1298. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.179>
- Quinn, P. K., Collins, D. B., Grassian, V. H., Prather, K. A., & Bates, T. S. (2015). Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Chemical Reviews*, 115(10), 4383–4399. <https://doi.org/10.1021/cr500713g>
- Ravishankara, A. R. (1997). Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science*, 276(5315), 1058–1065. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1058>
- Ray, M. B. (2008). Photodegradation of the Volatile Organic Compounds in the Gas Phase: A Review. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 8(5–6), 405–439. <https://doi.org/10.1002/apj.5500080502>
- Reid, J. P., Bertram, A. K., Topping, D. O., Laskin, A., Martin, S. T., Petters, M. D., et al. (2018). The viscosity of atmospherically relevant organic particles. *Nature Communications*, 9(1), 956. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03027-z>
- Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F., & Eleuterio, D. P. (2005). A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 27.
- Riedel, T. P., Lin, Y.-H., Zhang, Z., Chu, K., Thornton, J. A., Vizuete, W., et al. (2016). Constraining condensed-phase formation kinetics of secondary organic aerosol components from isoprene epoxydiols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(3), 1245–1254. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1245-2016>
- Riedel, Theran P., Lin, Y.-H., Budisulistiorini, S. H., Gaston, C. J., Thornton, J. A., Zhang, Z., et al. (2015). Heterogeneous Reactions of Isoprene-Derived Epoxides: Reaction Probabilities and

- Molar Secondary Organic Aerosol Yield Estimates. *Environmental Science & Technology Letters*, 2(2), 38–42. <https://doi.org/10.1021/ez500406f>
- Riva, M., Bell, D. M., Hansen, A.-M. K., Drozd, G. T., Zhang, Z., Gold, A., et al. (2016). Effect of Organic Coatings, Humidity and Aerosol Acidity on Multiphase Chemistry of Isoprene Epoxydiols. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5580–5588. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06050>
- Riva, M., Chen, Y., Zhang, Y., Lei, Z., Olson, N., Boyer, H. C., et al. (2019). Increasing Isoprene Epoxydiol-to-Inorganic Sulfate Aerosol (IEPOX:Sulf_{inorg}) Ratio Results in Extensive Conversion of Inorganic Sulfate to Organosulfur Forms: Implications for Aerosol Physicochemical Properties. *Environmental Science & Technology*, acs.est.9b01019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01019>
- Riva, M., Sun, J., McNeill, V. F., Ragon, C., Perrier, S., Rudich, Y., et al. (2021). High Pressure Inside Nanometer-Sized Particles Influences the Rate and Products of Chemical Reactions. *Environmental Science & Technology*, 55(12), 7786–7793. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07386>
- Rossignol, S., Aregahegn, K. Z., Tinel, L., Fine, L., Nozière, B., & George, C. (2014). Glyoxal Induced Atmospheric Photosensitized Chemistry Leading to Organic Aerosol Growth. *Environmental Science & Technology*, 48(6), 3218–3227. <https://doi.org/10.1021/es405581g>
- Schauer, J. J. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds tracers. *Airborne Particulate Matter*, 19.
- Schettino, V., & Bini, R. (2007). Constraining molecules at the closest approach: chemistry at high pressure. *Chemical Society Reviews*, 36(6), 869. <https://doi.org/10.1039/b515964b>
- Seinfeld, J. H. (2016). Atmospheric Chemistry and Physics, 1149.
- Seinfeld, J. H., & Pankow, J. F. (2003). Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54(1), 121–140. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.54.011002.103756>
- Sheppard, S. C., Bittman, S., & Bruulsema, T. W. (2010). Monthly ammonia emissions from fertilizers in 12 Canadian Ecoregions. *Canadian Journal of Soil Science*, 90(1), 113–127. <https://doi.org/10.4141/CJSS09006>
- Shrivastava, M., Cappa, C. D., Fan, J., Goldstein, A. H., Guenther, A. B., Jimenez, J. L., et al. (2017). Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. *Reviews of Geophysics*, 55(2), 509–559. <https://doi.org/10.1002/2016RG000540>
- Simon, M., Dada, L., Heinritzi, M., Scholz, W., Stolzenburg, D., Fischer, L., et al. (2020). Molecular understanding of new-particle formation from α -pinene between -50 and $+25$ °C. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(15), 9183–9207. <https://doi.org/10.5194/acp-20-9183-2020>
- Song, M., Liu, P. F., Hanna, S. J., Zaveri, R. A., Potter, K., You, Y., et al. (2016). Relative humidity-dependent viscosity of secondary organic material from toluene photo-oxidation and possible

- implications for organic particulate matter over megacities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(14), 8817–8830. <https://doi.org/10.5194/acp-16-8817-2016>
- Stolzenburg, D., Fischer, L., Vogel, A. L., Heinritzi, M., Schervish, M., Simon, M., et al. (2018). Rapid growth of organic aerosol nanoparticles over a wide tropospheric temperature range. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(37), 9122–9127. <https://doi.org/10.1073/pnas.1807604115>
- Stolzenburg, D., Wang, M., Schervish, M., & Donahue, N. M. (2022). Tutorial: Dynamic organic growth modeling with a volatility basis set. *Journal of Aerosol Science*, 106063. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2022.106063>
- Strader, R. (1999). Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33(29), 4849–4863. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00310-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00310-6)
- Sun, Y., Wang, Z., Fu, P., Jiang, Q., Yang, T., Li, J., & Ge, X. (2013). The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 77, 927–934. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.019>
- Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., et al. (2006). Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(31), 9665–9690. <https://doi.org/10.1021/jp061734m>
- Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Chan, A. W. H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T. E., et al. (2008). Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(36), 8345–8378. <https://doi.org/10.1021/jp802310p>
- Takemura, T., Nakajima, T., Dubovik, O., Holben, B. N., & Kinne, S. (2002). Single-Scattering Albedo and Radiative Forcing of Various Aerosol Species with a Global Three-Dimensional Model. *Journal of Climate*, 15(4), 333–352. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2002\)015<0333:SSAARF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2002)015<0333:SSAARF>2.0.CO;2)
- Tang, R., Wu, Z., Li, X., Wang, Y., Shang, D., Xiao, Y., et al. (2018). Primary and secondary organic aerosols in summer 2016 in Beijing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(6), 4055–4068. <https://doi.org/10.5194/acp-18-4055-2018>
- Thomas, H. E., & Watson, I. M. (2010). Observations of volcanic emissions from space: current and future perspectives. *Natural Hazards*, 54(2), 323–354. <https://doi.org/10.1007/s11069-009-9471-3>
- Tilgner, A., Schaefer, T., Alexander, B., Barth, M., Collett Jr., J. L., Fahey, K. M., et al. (2021). Acidity and the multiphase chemistry of atmospheric aqueous particles and clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(17), 13483–13536. <https://doi.org/10.5194/acp-21-13483-2021>
- Tobias, H. J., & Ziemann, P. J. (2000). Thermal Desorption Mass Spectrometric Analysis of Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O₃ in the Presence of Alcohols and

- Carboxylic Acids. *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2105–2115. <https://doi.org/10.1021/es9907156>
- Tobias, H. J., Docherty, K. S., Beving, D. E., & Ziemann, P. J. (2000). Effect of Relative Humidity on the Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O₃. *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2116–2125. <https://doi.org/10.1021/es991057s>
- Tohidi, R., Altuwayjiri, A., Pirhadi, M., & Sioutas, C. (2022). Quantifying ambient concentrations of primary and secondary organic aerosol in central Los Angeles using an integrated approach coupling source apportionment with regression analysis. *Atmospheric Environment*, 268, 118807. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118807>
- Tomaz, S., Cui, T., Chen, Y., Sexton, K. G., Roberts, J. M., Warneke, C., et al. (2018). Photochemical Cloud Processing of Primary Wildfire Emissions as a Potential Source of Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, 52(19), 11027–11037. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03293>
- Tsigaridis, K., Daskalakis, N., Kanakidou, M., Adams, P. J., Artaxo, P., Bahadur, R., et al. (2014). The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(19), 10845–10895. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10845-2014>
- Tsigaridis, Kostas, & Kanakidou, M. (2007). Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41(22), 4682–4692. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.045>
- Turpin, B. J., & Huntzicker, J. J. (1995). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*, 29(23), 3527–3544. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00276-Q](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00276-Q)
- Vidović, K., Lašič Jurković, D., Šala, M., Kroflič, A., & Grgić, I. (2018). Nighttime Aqueous-Phase Formation of Nitrocatechols in the Atmospheric Condensed Phase. *Environmental Science & Technology*, 52(17), 9722–9730. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01161>
- Vione, D., Albinet, A., Barsotti, F., Mekic, M., Jiang, B., Minero, C., et al. (2019). Formation of substances with humic-like fluorescence properties, upon photoinduced oligomerization of typical phenolic compounds emitted by biomass burning. *Atmospheric Environment*, 206, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.03.005>
- Volkamer, R., Platt, U., & Wirtz, K. (2001). Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl–Radical Pathway from Benzene, Toluene, and *p*-Xylene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(33), 7865–7874. <https://doi.org/10.1021/jp010152w>
- Wang, M., Kong, W., Marten, R., He, X.-C., Chen, D., Pfeifer, J., et al. (2020). Rapid growth of new atmospheric particles by nitric acid and ammonia condensation. *Nature*, 581(7807), 184–189. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2270-4>

- Wang, X., Sato, T., & Xing, B. (2006). Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Chemosphere*, 65(11), 2440–2448. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.050>
- Witkowski, B., Jurdana, S., & Gierczak, T. (2018). Limonic Acid Oxidation by Hydroxyl Radicals and Ozone in the Aqueous Phase. *Environmental Science & Technology*, 52(6), 3402–3411. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04867>
- Witkowski, B., Jain, P., & Gierczak, T. (2022). Aqueous chemical bleaching of 4-nitrophenol brown carbon by hydroxyl radicals; products, mechanism, and light absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(8), 5651–5663. <https://doi.org/10.5194/acp-22-5651-2022>
- Wong, J. P. S., Tsagkaraki, M., Tsiadra, I., Mihalopoulos, N., Violaki, K., Kanakidou, M., et al. (2019). Atmospheric evolution of molecular-weight-separated brown carbon from biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(11), 7319–7334. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7319-2019>
- Yang, J., Roth, P., Durbin, T. D., Johnson, K. C., Cocker, D. R., Asa-Awuku, A., et al. (2018). Gasoline Particulate Filters as an Effective Tool to Reduce Particulate and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Gasoline Direct Injection (GDI) Vehicles: A Case Study with Two GDI Vehicles. *Environmental Science & Technology*, 52(5), 3275–3284. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05641>
- Yee, L. D., Kautzman, K. E., Loza, C. L., Schilling, K. A., Coggon, M. M., Chhabra, P. S., et al. (2013). Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8019–8043. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8019-2013>
- Yu, G., Bayer, A. R., Galloway, M. M., Korshavn, K. J., Fry, C. G., & Keutsch, F. N. (2011). Glyoxal in Aqueous Ammonium Sulfate Solutions: Products, Kinetics and Hydration Effects. *Environmental Science & Technology*, 45(15), 6336–6342. <https://doi.org/10.1021/es200989n>
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., et al. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes: UBIQUITY AND DOMINANCE OF OXYGENATED OA. *Geophysical Research Letters*, 34(13), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhang, R. (2010). Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation. *Science*, 328(5984), 1366–1367. <https://doi.org/10.1126/science.1189732>
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., & Xu, W. (2012). Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, 112(3), 1957–2011. <https://doi.org/10.1021/cr2001756>
- Zhang, Y., Chen, Y., Lambe, A. T., Olson, N. E., Lei, Z., Craig, R. L., et al. (2018). Effect of the Aerosol-Phase State on Secondary Organic Aerosol Formation from the Reactive Uptake of Isoprene-Derived Epoxydiols (IEPOX). *Environmental Science & Technology Letters*, 5(3), 167–174. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00044>

Ziemann, P. J., & Atkinson, R. (2012). Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chemical Society Reviews*, *41*(19), 6582. <https://doi.org/10.1039/c2cs35122f>

Zuo, Y. Y., Uspal, W. E., & Wei, T. (2020). Airborne Transmission of COVID-19: Aerosol Dispersion, Lung Deposition, and Virus-Receptor Interactions. *ACS Nano*, *14*(12), 16502–16524. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08484>

Chapitre 2

Chapitre 2. Systèmes expérimentaux et méthodes

Dans ce chapitre, les systèmes expérimentaux, les instruments de mesure, leurs principes ainsi que les méthodes utilisées au cours de ce travail de thèse seront détaillés. Ce chapitre est divisé en 2 parties correspondant aux 2 principaux travaux réalisés au cours de ce travail de thèse. La première partie correspond aux systèmes expérimentaux utilisés pour étudier les réactions chimiques sous hautes pressions, tandis que la deuxième partie concerne le système expérimental utilisé pour l'étude de l'intensité lumineuse rétrodiffusée de particules fines lors de la réaction de capture d'un composé organique volatil sur des particules de sulfate d'ammonium.

2.1. Étude de la pression sur les réactions chimiques

L'étude de l'implication de la pression sur les réactions chimiques a été réalisée à l'aide de deux systèmes qui seront décrits dans la suite de cette partie.

2.1.1. Étude de la pression avec un premier système (P1) : fonctionnement

Pour commencer l'étude des réactions chimiques à haute pression, un premier système P1, a été utilisé. Celui-ci a notamment servi pour la toute première étude sur la pression réalisée par Riva et al., 2021 (voir partie 1.2.3.4). Ce système est représenté sur la Figure 2.1.

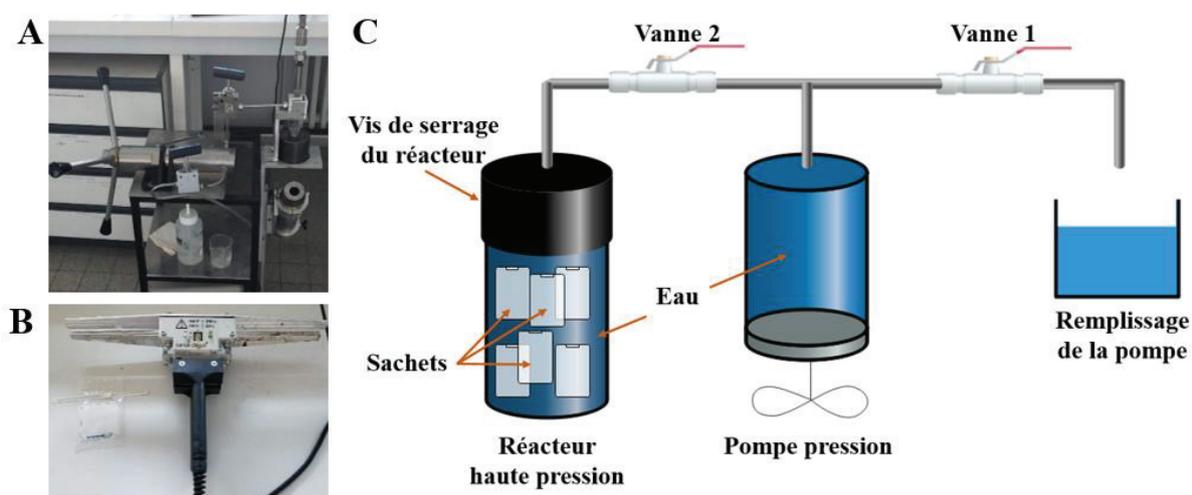


Figure 2.1: A) Photo du système pression ainsi que B) des sachets (VWR, Sterile Sampling bags) et la thermo soudeuse utilisée [1 à 1000 bar], C) Schéma du système pression utilisé (détaillé dans le paragraphe suivant)

Lors d'une expérience, la pompe et le réacteur étaient préalablement remplis avec de l'eau. Des sachets (VWR, Sterile Sampling bags) thermiquement scellés, voir Figure 2.1B, étaient

disposés à l'intérieur du réacteur haute pression (maximum de 6 sachets). D'autres sachets contenant les mêmes solutions étaient disposés dans un bécher rempli d'eau à l'abri de la lumière pour simuler la réaction à pression atmosphérique. Une fois les sachets disposés dans le réacteur, celui-ci était fermé et la pression appliquée. À la fin de l'expérience, les échantillons étaient analysés à l'aide d'un spectromètre UV-Visible (Agilent Technologies, Cary 60) et analysé en UHPLC-DAD/ESI/Orbitrap-MS (plus d'informations en partie 2.1.3.2). Les expériences étaient réalisées sur une durée allant de quelques heures à un maximum de 72h.

2.1.2. Étude de la pression avec un deuxième système (P2)



Figure 2.2 Photo de la version finale du système P2

2.1.2.1. Description du système P2

L'étude de la pression a principalement été réalisée avec un deuxième système pression (P2) suite à des observations d'artefacts issus du système P1 (détails voir Partie 4.1.2.2). Ce système est montré sur la Figure 2.2. Il est représenté schématiquement par la Figure 2.3. Ces deux figures correspondent à la version finale du système. Un développement instrumental a été réalisé sur ce dernier, apportant ainsi des améliorations et optimisations tout au long de l'étude de la pression. Ces améliorations seront détaillées dans le Chapitre 4.

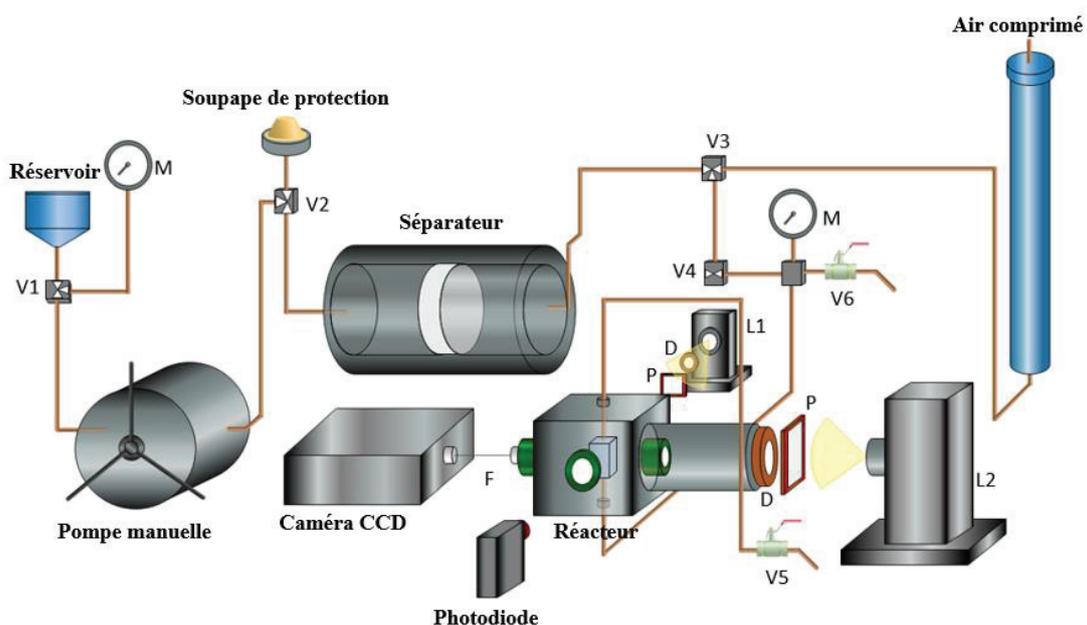


Figure 2.3: Schéma expérimental de la version finale du système P2

Le système P2 est constitué de deux parties : la partie gauche permettant d'appliquer la pression et la partie droite permettant d'incorporer les composés et d'analyser l'absorbance des produits et réactifs. Ces deux parties sont isolées l'une de l'autre par une pièce centrale, le séparateur (24.8 mL). Il permet d'éviter la mise en contact du liquide de mise sous pression et le liquide contenant les échantillons. La partie gauche est constituée d'un réservoir, d'un manomètre pour suivre la pression et d'une vanne de protection. La partie droite du système est quant à elle constituée d'un réservoir de 200 mL connecté à un détendeur permettant de pousser le liquide dans le réacteur haute pression (3.5 mL) de 4 fenêtres en saphir disposées perpendiculairement et pouvant résister à 15 000 bar. Il est aussi constitué d'un manomètre, de trois vannes de sorties et de deux lampes : une lampe Xénon (Xenon Short Arc Lamp UXL-150S) pour irradier le système lors des expériences photochimiques, et une lampe Deutérium (Hamamatsu, model X2D2 - L9518) couplée à une caméra CCD (Andor Shamrock 303i) pour mesurer l'absorbance des composés en fonction du temps. Une fibre optique maintenue avec un connecteur sur la fenêtre saphir de gauche du réacteur permet d'isoler le signal lumineux et de relier la fibre optique dernière à la caméra CCD. Des diaphragmes (D) et des filtres Pyrex (P) permettent de collimater et couper les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, respectivement. Pour finir, une photo diode a également été disposée afin de mesurer la stabilité de l'irradiation.

2.1.2.2. Fonctionnement du système P2

Pour réaliser une expérience avec le système P2, la partie gauche du système est tout d'abord entièrement remplie d'eau. L'ajout du mélange réactionnel se fait dans le réservoir de la partie droite du système. Le liquide est ensuite poussé jusqu'au réacteur avec de l'air comprimé, où, après avoir fermé les vannes de sorties, la pression est appliquée à l'aide de la pompe manuelle. L'acquisition de l'absorbance est réalisée à l'aide de la caméra CCD à une fréquence de 4 points par secondes toutes les 3 minutes. En fin d'expérience, la pression est relâchée et le liquide est retiré soit par la vanne V6 soit par la vanne V5. Des échantillons peuvent être prélevés pour réaliser par la suite une caractérisation chimique du mélange réactionnel.

2.1.3. Observation des variations chimiques induites par la pression : absorbance et caractérisation chimique

2.1.3.1. Mesure de l'absorbance par spectrométrie UV-Visible

La mesure de l'implication de la pression sur les réactions chimiques se fait dans ce système avec le principe de l'absorbance des composés pour les deux systèmes, que ce soit avec le spectromètre Cary 60 (système P1) qu'avec le spectromètre Andor (système P2).

Le fonctionnement de ces appareils repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad \text{Eq. 2 - 2}$$

Avec A l'absorbance, ε le coefficient d'absorptivité molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), C la concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et L la longueur du trajet optique dans la cellule d'analyse (cm). De cette façon, à une variation d'absorbance correspond une variation de concentration.

- Cas du spectromètre UV-Visible Agilent Technologies, Cary 60

Dans le cas du spectromètre UV-Visible Agilent Technologies, Cary 60, la lumière d'une source stable est collimatée sur un prisme. Ce dernier va décomposer la lumière en ses longueurs d'ondes et ne laisser passer qu'une petite gamme de ces longueurs d'onde à travers un orifice. Cet orifice est relié à un monochromateur qui permet, par rotation du prisme, de sélectionner les différentes longueurs d'ondes entre 200 et 800 nm. En sortie du monochromateur, les longueurs d'ondes sélectionnées sont focalisées sur une cuve en quartz de 1 cm contenant la solution à analyser. La lumière est ensuite dirigée sur un détecteur afin de mesurer l'intensité lumineuse ayant traversé la cuve en quartz.



Figure 2.4 Spectromètre UV-Visible Agilent Technologies, Cary 60.

Pour analyser l'absorbance des solutions, une première « ligne de base » est réalisée avec une cuve en quartz de 1 cm remplie d'eau, afin de soustraire la composante « eau et cuve en quartz » de la solution chimique à analyser. Puis, la cuve est remplie avec la solution à analyser et l'absorbance des composés est ainsi obtenue.

- Cas de la caméra CCD relié à un Shamrock Czerny-Turner

Dans le cas de la caméra CCD (Charge-Coupled Device) reliée à un Shamrock Czerny-Turner (voir Figure 2.5). La lumière de la lampe deutérium est focalisée puis décomposée avec un réseau de diffraction. Les différentes longueurs d'ondes sont alors focalisées sur une barrette de pixel dont chaque pixel est responsable du signal obtenu pour une longueur d'onde donnée. Le signal lumineux est ensuite converti en signal électrique.



Figure 2.5 Spectromètre UV-Visible Shamrock Czerny-Turner relié avec une caméra CCD.

Pour mesurer l'absorbance, le bruit de l'instrument était tout d'abord mesuré puis la référence de la mesure était réalisée soit avec la solution d'intérêt soit avec de l'eau milliQ.

2.1.3.2. Caractérisation chimique par spectrométrie de masse

Les échantillons étaient récupérés à la fin des expériences et dilués afin d'être analysés en utilisant une chromatographie en liquide à haute performance (UHPLC) couplée à un détecteur UV-Vis à barrettes de diode (DAD) et un spectromètre de masse haute résolution (HRMS) disposant d'une source d'électrospray (HESI) en mode positif et négatif UHPLC-



Figure 2.6: UHPLC-DAD/ESI/Orbitrap-MS

DAD/ESI/Orbitrap-MS (Figure 2.6). Deux dopants de concentrations connues (l'acide camphre sulfonique et la caféine) étaient également ajoutés aux échantillons afin de vérifier la répétabilité des injections.

La chromatographie liquide utilisée est un système UPLC Ultimate 300 Dionex (Thermo Scientific), constituée d'un dégazeur, d'un système de pompage à deux pompes, d'un passeur d'échantillons réfrigéré, d'un compartiment thermo régulé pour la colonne et d'un DAD. La colonne chromatographique utilisée est une HSS T3 Acquity (1.8 μ m, 2.1 x 100 mm, waters). L'ensemble est connecté au spectromètre de masse Orbitrap Q-Exactive (Thermo Scientific) qui permet l'analyse des échantillons avec une résolution en masse de 140 000 à 200 m/z . Il est utilisé dans une gamme de 50 à 750 m/z . Avant chaque utilisation, le spectromètre de masse était calibré en mode positif et en négatif avec une solution d'acétate de sodium à 2 mM.

- Principe de fonctionnement du spectromètre de masse

Le solvant, contenant les espèces dissoutes provenant de la chromatographie liquide, est envoyé dans la source HESI, dont son principe de fonctionnement est illustré sur la Figure 2.7. Le liquide entre dans l'aiguille de la source où une différence de potentiel de (± 3.7 kV) est appliquée entre l'aiguille et le spectromètre de masse. La formation d'un cône de Taylor va permettre la production de gouttelettes chargées électriquement en surface. L'utilisation d'un gaz auxiliaire chauffé permet l'évaporation du solvant au cours de l'ionisation. Le diamètre des gouttelettes se réduisant, la densité électrique de ces dernières va augmenter jusqu'à une valeur limite (dite de stabilité de Rayleigh) conduisant à l'éclatement des gouttelettes (fission de Coulomb). L'évaporation du solvant conduit les forces électrostatiques à surpasser la tension

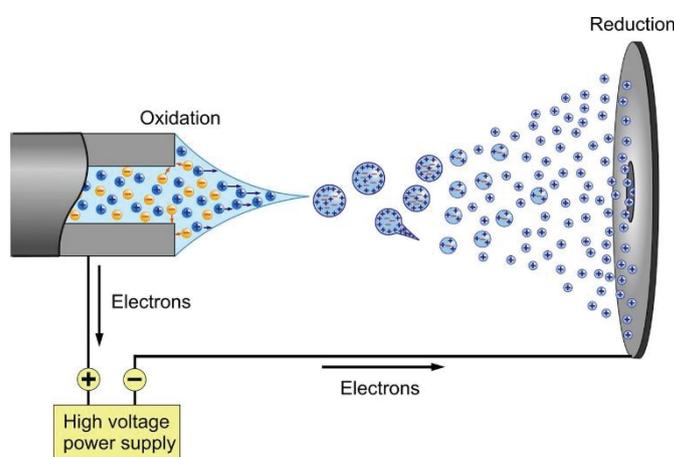


Figure 2.7: Schéma de l'ionisation des molécules avec une source électrospray en mode positif. Image tirée de https://stringfixer.com/fr/Electrospray_ionization

de surface des particules. Celles-ci deviennent instables et éclatent en éjectant de plus petites gouttelettes. Ce processus se répète, conduisant in fine à la formation d'ions en phase gazeuse.

Les ions ainsi formés sont alors guidés à travers le capillaire jusqu'à une série de lentilles aérodynamiques permettant de les focaliser et d'améliorer leur transmission (schéma du spectromètre de masse Orbitrap Q-exactive en Figure 2.8A). Ils passent ensuite dans un déflecteur coudé, appelé flatapole, qui élimine les molécules neutres, ayant été entraînés. Par la suite, un filtre à ions, ici un quadruple, permet de réaliser une première filtration des ions (si utilisé en sélection de masse) ou de laisser entièrement passer les ions (si utilisé en scan complet), en appliquant un champ électrostatique. Les ions sont ensuite envoyés à l'intérieur d'une C-trap (piège à ions) qui permet de les accumuler et de les stabiliser en réduisant leur énergie cinétique. Un champ électrique est appliqué pour accélérer les ions et les éjecter dans l'Orbitrap où la pression est de l'ordre de 10^{-10} mbar.

Le détecteur de masse Orbitrap (Figure 2.8B) est constitué d'une électrode centrale en forme de fuseau entouré d'une électrode extérieure en forme de cloche disposée parallèlement. Une tension est appliquée entre les deux électrodes créant ainsi un champ électrique statique avec une composante tangentielle (rotation autour de l'axe z) et une composante axiale (axe r).

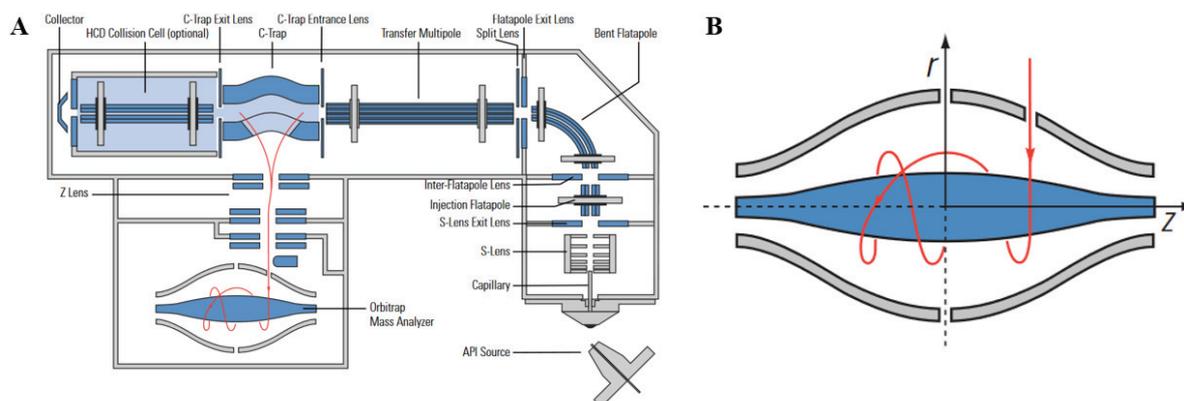


Figure 2.8: A) Schéma du spectromètre de masse Orbitrap Q-Exactive. B) Schéma d'un Orbitrap décrivant la trajectoire des ions. (Schéma tiré du manuel d'utilisation Thermo Fischer Q-Exactive.)

La composante tangentielle permet de dévier les ions afin de les faire osciller autour de l'électrode centrale tandis que la composante axiale évite aux ions de s'impacter sur l'électrode extérieure. La forme particulière de l'Orbitrap permet une distribution précise du potentiel électrique. Cette répartition induit des trajectoires d'ions complexes autour de l'électrode centrale et autour de l'axe z (Figure 2.8B). Cela résulte en une combinaison de fréquences de rotation : la fréquence d'oscillation radiale et celle axiale (Watson & Sparkman, 2007). Etant donné que la fréquence de rotation et la fréquence d'oscillation radiale sont dépendantes des

paramètres initiaux du moment d'injection, seule la fréquence d'oscillation axiale est utilisée :

$$\omega_z = \sqrt{\frac{k}{\left(\frac{m}{z}\right)}} \quad \text{Eq. (2 - 1)}$$

avec k , la courbure du champ, déterminée par la forme des électrodes, m la masse de l'ion et z sa charge. Deux détecteurs sont disposés de part et d'autre de l'Orbitrap afin de mesurer la fréquence d'oscillation. A l'aide d'une transformée de fourrier améliorée (eFT) convertissant le signal détecté en fréquence, il est possible de déterminer le rapport m/z avec une précision accrue.

L'Orbitrap possède une faible limite de détection allant jusqu'à la centaine de pg.L^{-1} selon les composés étudiés. La précision en masse de l'Orbitrap est de l'ordre de 2 à 5 ppm.

- Paramètres de la chromatographie liquide et de la source HESI

Pour l'analyse des échantillons, la chromatographie liquide a été utilisée avec les paramètres suivants :

- colonne à phase stationnaire inverse ;
- débit de la phase mobile : 0.3 mL.min^{-1} ;
- 2 phases mobiles : (A) Eau et (B) ACN, toutes deux dopées avec 0.1% volumique d'acide formique (Thermo Fischer). L'ajout d'acide formique permet une meilleure ionisation des composés ;
- utilisation du système en phase inverse : initialement la phase B est maintenue à 1% puis entre 2 et 13 min, un gradient faisant passer la phase mobile B de 1 à 100% est appliqué. Après cela, la phase mobile est maintenue à 100% pendant 2 min puis chute de 100% à 1% pour le reste de l'analyse (le temps total d'analyse : 22 minutes).

De la même façon les paramètres utilisés pour la source HESI lors des analyses sont détaillés ci-dessous :

- température des gaz auxiliaires : $250 \text{ }^\circ\text{C}$;
- température du capillaire : $350 \text{ }^\circ\text{C}$;
- tension : 3.7 kV ;
- S-Lens RF Level : 50 ;
- débit du gaz d'entraînement : 42 u.a. ;
- débit des gaz auxiliaires : 25 u.a.

2.1.3.3. Caractérisation chimique par chromatographie ionique

Au cours des différentes expériences réalisées, certains échantillons ont été analysés en chromatographie ionique.

Le système de chromatographie ionique utilisé est présenté Figure 2.9 (Metrohm, model 881 Compact). Il est constitué, d'une colonne (Metrosep A Supp 10-50/4.0, 4.6 μm), d'une précolonne (Metrosep A Supp 10 Guard/4.0), d'un dégazeur, d'une pompe haute pression, d'un supprimeur (MSM), d'un supprimeur à CO_2 (MCS) et d'un détecteur de conductivité.



Figure 2.9 Chromatographie ionique, Metrohm model 881 Compact

Son fonctionnement repose sur la séparation des composés par une résine échangeuse d'ions. Celle-ci permet la fixation sélective de cations ou d'anions contenus dans une solution sur la colonne chromatographique. Une phase mobile de Na_2CO_3 à 5mM et NaHCO_3 à 5 mM est utilisée pour entraîner les échantillons. Les espèces chimiques sont par la suite séparées en fonction de leur charge, de leur taille et de leur degré d'hydratation. Elles passent ensuite à travers un supprimeur (MSM) afin de retirer les ions contenus dans la phase mobile ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) en les faisant réagir avec de l'acide sulfurique, suivant la réaction :



Le CO_2 est ensuite retiré par un supprimeur à CO_2 (MCS) afin de réduire la ligne de base lors de la détection. Pour finir, le composé est envoyé dans un détecteur de conductivité. La colonne chromatographique était régénérée en utilisant une solution de H_3PO_4 à 100 mM. A l'aide d'une courbe de calibration, il est possible de quantifier la concentration des composés analysés en fonction de leur conductivité. Cet instrument a principalement été utilisé dans l'étude de la réaction chimique entre l'acide pyruvique et le peroxyde d'hydrogène qui sera détaillé dans le Chapitre 3.

2.2. Étude de la capture de IEPOX sur des particules inorganiques

L'étude de l'intensité rétrodiffusée des aérosols a été réalisée en collaboration avec l'équipe ATMOS (Atmosphères, Optique et Spectrométrie Moléculaire) de l'Institut Lumière Matière. Cela a permis de combiner un système générant des AOS formés par la réaction de capture d'un COV, ici IEPOX, avec des particules de sulfate d'ammonium à un système analytique pouvant détecter et quantifier la lumière rétrodiffusée de ces aérosols in situ.

2.2.1. Principe et dispositif expérimental

Un tube à écoulement, ici le réacteur (voir Figure 2.10), a été utilisé pour générer les AOS. Ce tube est un cylindre en pyrex de 182 cm de long et de 6,5 cm de diamètre interne, soit un volume total de 6 L. L'entrée du tube à écoulement est connectée à deux lignes d'injection : la première permet d'injecter des particules sélectionnées en taille à l'aide d'un analyseur à mobilité différentielle (DMA, défini plus bas), et la deuxième permet l'injection d'IEPOX en phase gazeuse. En sortie du tube à écoulement, les aérosols sont caractérisés en utilisant un scanner de mobilité différentiel (SMPS), un compteur de particules optique (OPC) (non indiqué sur le schéma Figure 2.10) et un système de détection de la lumière rétrodiffusée. L'ensemble de ces appareils sera défini dans les parties suivantes. En complément, les aérosols ont été prélevés en utilisant un système de collection de particules sur filtre dans l'optique de caractériser leur composition chimique.

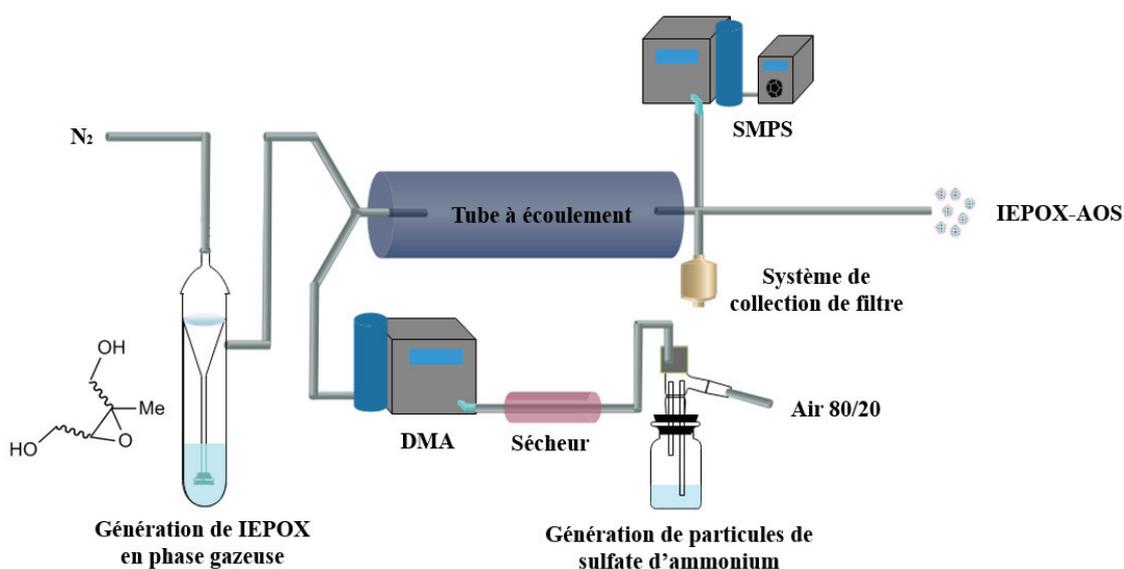


Figure 2.10: Système expérimental pour l'analyse de l'intensité lumineuse rétrodiffusée par des particules

2.2.2. Systèmes de générations des particules et du COV

Pour générer les particules, un atomiseur (TSI Inc, model 3076), contenant une solution aqueuse de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) Sigma-Aldrich, >99.0%) et d'acide sulfurique (H₂SO₄(aq) ChimiePlus, 95-97%), a été utilisé avec de l'air synthétique (Air Products, 80/20). Un sécheur rempli de billes de gel de silice était connecté en sortie de l'atomiseur afin de réduire l'humidité des particules générées. Un DMA (TSI Inc., model 3080) était ensuite utilisé pour sélectionner la taille des particules.

Pour générer IEPOX (synthétisé en laboratoire (Z. Zhang et al., 2012)) en phase gazeuse, un flux d'azote (haute pureté) a été utilisé pour faire buller une solution contenant du trans-β-IEPOX dissout dans de l'acétate d'éthyle à 0.37 mg.L⁻¹ (Sigma Aldrich, pureté 99.8%). IEPOX était ainsi généré en phase gazeuse avec l'éthyle d'acétate et injecté directement dans le tube à écoulement.

2.2.3. Analyses des aérosols générés

En sortie du tube à écoulement, les particules étaient d'une part, collectées sur un filtre, et d'autre part caractérisées optiquement. Leur granulométrie était également mesurée. La rétrodiffusion étant impactée par le nombre et la taille des particules, il était important de caractériser la distribution en taille des particules générées au cours de l'expérience. Pour cela différents compteurs de particules et scanner de taille ont été utilisés et sont décrits ci-dessous.

2.2.3.1. Le compteur de particule ultrafine par condensation (UCPC)

Un UCPC (TSI, Model 3776), a été utilisé pour compter les particules en sortie du tube à écoulement. Cet instrument permet la détection de particules allant d'un diamètre de 2.5 nm à 3 μm. Son diamètre critique est de 2.5 nm (D_{p50}), ce qui veut dire qu'à cette taille, seul 50% des particules sont détectées par l'instrument. En comparaison, à 3 nm, 100% des particules sont mesurées. La Figure 2.11 montre le fonctionnement d'un UCPC. Brièvement, les particules sont mises en présence de vapeur de

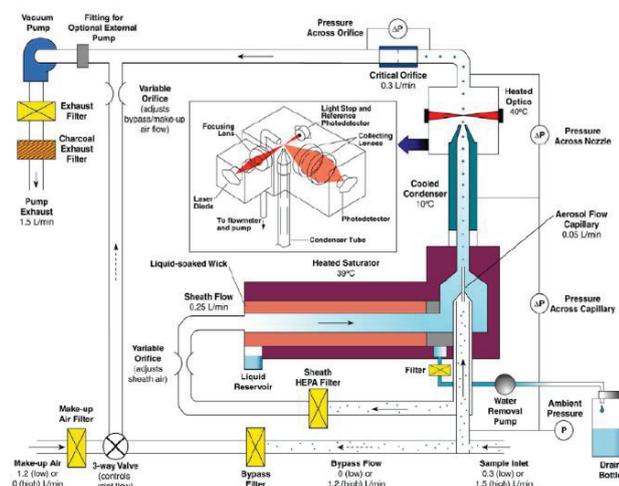


Figure 2.11: Fonctionnement d'un UCPC 3776

butanol à 27°C, ce flux est ensuite injecté dans un condenseur où la température de 10°C va entraîner un grossissement important des particules via la condensation de butanol. La détection de ces particules est réalisée par mesure de l'intensité lumineuse diffusée à 90°.

2.2.3.2. L'analyseur à mobilité différentielle (DMA)

Les particules ont été sélectionnées à l'aide d'un DMA (TSI, modèle 3080) (Figure 2.12). Cet appareil permet de classifier les particules en fonction de leur diamètre, et plus précisément en fonction de leur mobilité électrique. Il est constitué d'un cylindre contenant une électrode centrale (Figure 2.12). En amont du cylindre, les particules sont chargées en passant dans une source à rayons X, afin de procurer une charge commune à l'ensemble des particules. La distribution des charges portées par les particules est définie en fonction de la taille des particules (équilibre de Boltzmann) (B.Thaveau et D. Boulaud, IRSN). Les particules sont ensuite envoyées à l'intérieur de la colonne DMA portée par un flux d'air laminaire. Une tension est appliquée sur l'électrode centrale ce qui permet de générer un champ électrique qui va dévier les particules et ainsi les sélectionner en fonction de leur mobilité électrique (et donc leur taille).

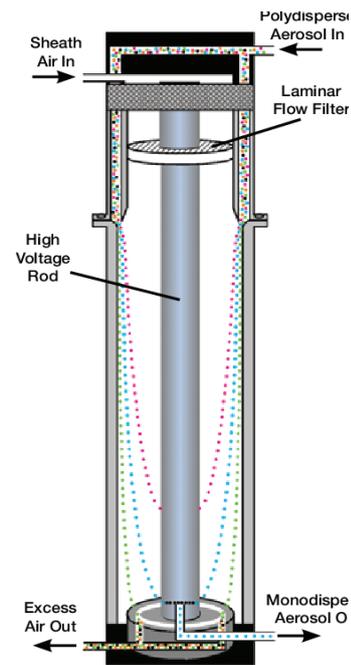


Figure 2.12: Fonctionnement d'une colonne DMA

2.2.3.3. Le spectromètre de mobilité électrique (SMPS)

Le DMA est utilisé pour sélectionner une taille de particules. Cependant, en combinaison avec un CPC, il permet de déterminer également la granulométrie des particules (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer). En effet, le DMA va scanner, en variant progressivement la tension sur l'électrode centrale et ainsi sélectionner différentes tailles des particules. Il va séparer les particules dans des « bins » (unité de détection) dont la résolution diminue plus la taille des particules augmente (ex : $\Delta = 0.7$ nm à 20 nm contre $\Delta = 26$ nm à 650 nm). La combinaison d'un DMA 3080 et d'un CPC 3776 permet d'atteindre une sélection en taille allant de 20 à 1000 nm (dépendant des paramètres utilisés sur le DMA).

2.2.3.4. Le compteur de taille de particules optiques (OPS)

L'OPS (Figure 2.13) est utilisé pour mesurer le nombre et la taille des particules entre 0.3 et 10 μm de diamètre avec une séparation de 16 « bin ». Cet instrument permet de classer grossièrement les particules de taille importante. Il a été utilisé afin de vérifier qu'aucune particule d'un diamètre supérieur à 1 μm n'était présente lors de la quantification de l'intensité rétrodiffusée. Ces dernières peuvent en effet fortement impacter la rétrodiffusion de la lumière. Les particules étant de taille micrométrique, elles peuvent être détectées directement, sans processus de condensation, et de façon similaire au CPC 3776, c'est-à-dire, par diffusion de la lumière à $90^\circ \pm 60^\circ$. La lumière diffusée est alors collectée sur un miroir concave et focalisée sur le détecteur.

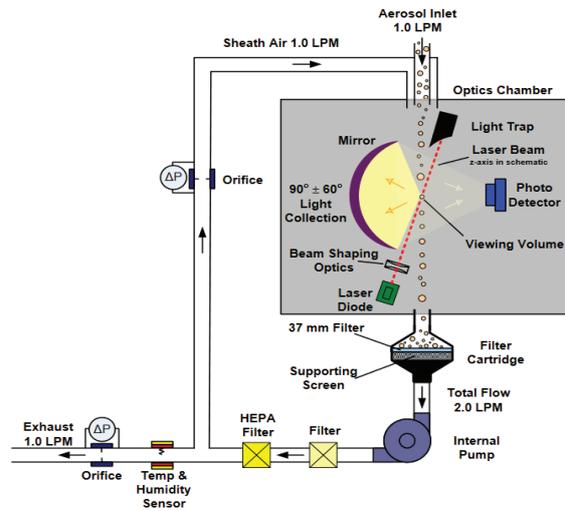


Figure 2.13: Fonctionnement de l'OPS

La lumière est une onde électromagnétique associée à la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaire l'un à l'autre (Figure 2.14A). L'orientation des oscillations du champ électrique d'une onde électromagnétique s'effectue dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation et la direction qu'adopte ce champ électrique dans ce plan perpendiculaire caractérise ce qu'on appelle la polarisation de la lumière. Une lumière est dite polarisée lorsque la direction adoptée par les oscillations du champ électrique n'est plus

2.2.4. L'analyse de l'intensité rétrodiffusée des aérosols générés

2.2.4.1. Information sur la polarisation de la lumière

La lumière est une onde électromagnétique associée à la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaire l'un à l'autre (Figure 2.14A). L'orientation des oscillations du champ électrique d'une onde électromagnétique s'effectue dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation et la direction qu'adopte ce champ électrique dans ce plan perpendiculaire caractérise ce qu'on appelle la polarisation de la lumière. Une lumière est dite polarisée lorsque la direction adoptée par les oscillations du champ électrique n'est plus

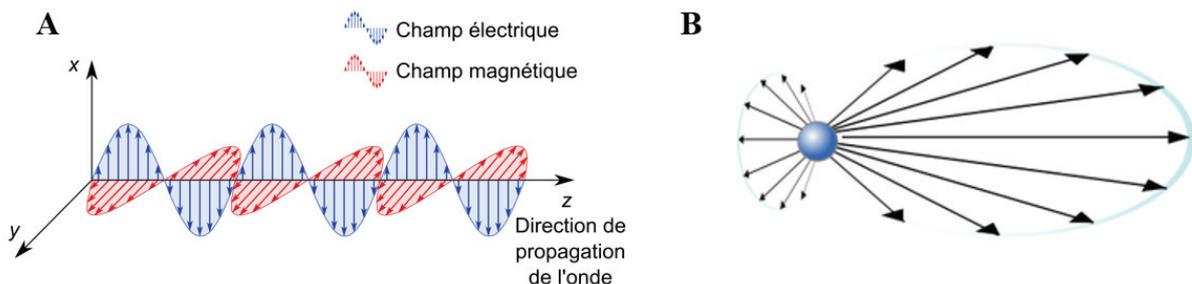


Figure 2.14: A) Représentation de la propagation du champ électrique et magnétique d'une onde électromagnétique, B) Diffusion de la lumière par une particule.

aléatoire. Dans le cas général (Figure 2.14B), cette polarisation est constituée d'une composante perpendiculaire au plan de diffusion (s) et d'une composante contenue dans le plan de diffusion (p).

2.2.4.2. Schéma et fonctionnement de la détection de l'intensité rétrodiffusé

Pour déterminer l'impact de la capture de IEPOX sur l'intensité rétrodiffusée des particules, une coopération avec A. Miffre de l'équipe ATMOS de l'iLM a été initiée (Miffre et al., 2016a, 2019). L'expérience est un polarimètre de laboratoire à aérosols fonctionnant dans la direction de Pi (rétrodiffusion), comme schématisé sur la Figure 2.15. Comme décrit par Miffre et al., cette expérience de laboratoire consiste en un polarimètre fonctionnant dans la direction exacte de rétrodiffusion, définie avec une grande précision ($180.0 \pm 0.2^\circ$). Le rayonnement rétrodiffusé des aérosols générés a été différencié de celui dû aux aérosols ambiants en réalisant une première mesure sur l'air ambiant avant chaque expérience. Comme noté sur la Figure 2.15, l'expérience consiste en l'utilisation de deux Pi-polarimètres, un pour chaque longueur d'onde (355 et 532 nm) déterminant simultanément et avec précision les caractéristiques polarimétriques de chaque onde rétrodiffusée. Chaque Pi-polarimètre était sensible à la composante (s) de polarisation du rayonnement rétrodiffusé et leurs intensités correspondantes sont donc notées $I_{b,s}$ (b : backscattering et s : polarisation). De plus, pour les aérosols sphériques, suivant la théorie de Lorenz-Mie, l'état de polarisation est préservé pendant le processus de rétrodiffusion. Par conséquent, dans la configuration du système expérimental, l'intensité rétrodiffusée peut être mesurée lorsque le rayonnement électromagnétique incident est polarisé (s).

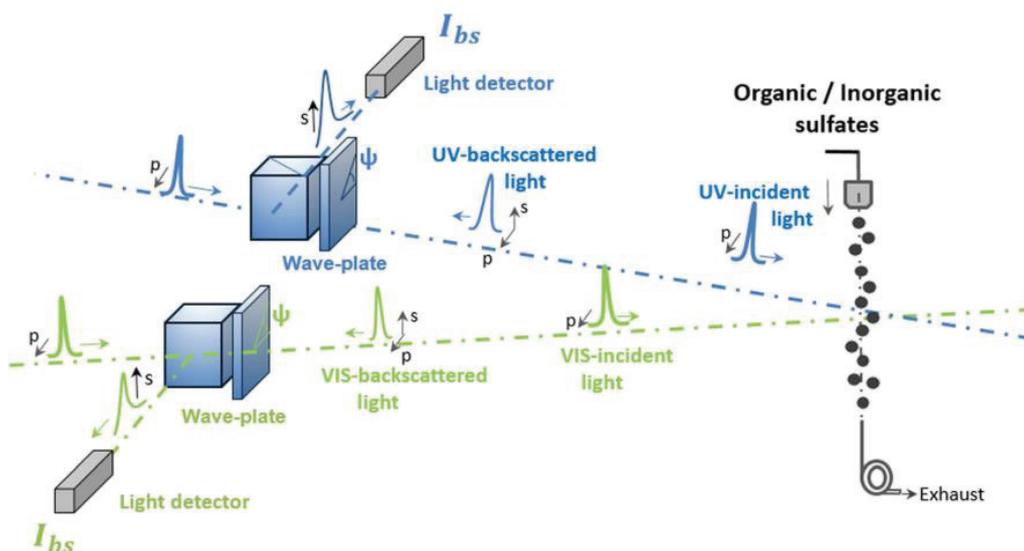


Figure 2.15: Schéma du polarimètre de laboratoire à angle de rétrodiffusion exacte ($180 \pm 0.2^\circ$) développé par Miffre et al. Ce système permet de mesurer l'intensité rétrodiffusée détectée à deux longueurs d'onde (355 et 532 nm) en se basant sur le formalisme des matrices de rétrodiffusion.

2.2.5. Composition chimique

Pour quantifier les composés chimiques se retrouvant en phase condensée à la suite de la réaction de capture d'IEPOX sur les particules de sulfate, une caractérisation chimique a été réalisée. La méthodologie est détaillée dans les prochaines sous parties.

2.2.5.1. Prélèvement des aérosols générés sur filtres

Des prélèvements d'aérosols ont été réalisés sur des filtres quartz (PALL, 47 mm). Le nombre et la masse des aérosols mesurés par le SMPS, en se basant sur une densité de 1.77 g.cm^{-3} pour des aérosols de sulfate d'ammonium acidifiés (Zelenyuk et al., 2005), étaient respectivement, de $(5.98 \pm 0.29) \times 10^6 \text{ part.cm}^{-3}$ et $(3.45 \pm 0.05) \times 10^4 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$. Au total, 10 échantillons (2 par répétitions d'expériences) ont été prélevés pendant 10 min à un flux de 5.2 L.min^{-1} . Ils étaient ensuite stockés dans des flacons ambrés de 20 mL et disposés au congélateur pour être analysés ultérieurement.

2.2.5.2. Extraction des filtres en vue d'une caractérisation par spectrométrie de masse

Des extractions de filtres ont été réalisées pour analyser la composition chimique des particules prélevées. Pour ce faire, la procédure utilisée était identique à celle réalisée dans une étude précédente (Wang et al., 2017a). Celle-ci est détaillée sur la Figure 2.16. Elle consiste dans un premier temps à ajouter sur les filtres une quantité connue d'un composé de référence (ici, l'acide camphre sulfonique et la caféine) puis de découper le filtre en petits morceaux et à disposer ces morceaux dans un flacon de 20 mL (1). 6 mL d'acétonitrile (ACN) sont ensuite rajoutés. Les composés utilisés pour doper les filtres permettent de déterminer une efficacité d'extraction. Cette efficacité permet d'évaluer le pourcentage de composés ayant été extrait du filtre lors de la procédure d'extraction ($\text{Eff}_{\text{extraction}} = [\text{Ref}]_{\text{mesuré}}/[\text{Ref}]_{\text{injecté}}$). Le flacon est ensuite agité à l'aide d'un agitateur orbital afin d'extraire dans l'ACN les composés contenus dans les aérosols. Après 20 minutes d'agitation, la solution est filtrée avec une seringue munie d'un filtre ($0.2 \text{ } \mu\text{m}$, Pall Acrodisc® PSF, avec membrane GHP, propylène hydrophile). La solution filtrée est disposée dans un nouveau flacon (2) et la procédure est répétée une seconde fois pour optimiser l'efficacité d'extraction. Par la suite, le filtrat est évaporé sous un faible flux d'azote. Les composés non-volatils vont ainsi se déposer sur les parois du flacon. Le résidu obtenu est

alors reconstitué avec 1 mL d'ACN et transféré dans un flacon UHPLC de 2 mL en vue d'analyse par spectromètre de masse couplée à une chaîne de chromatographie liquide.

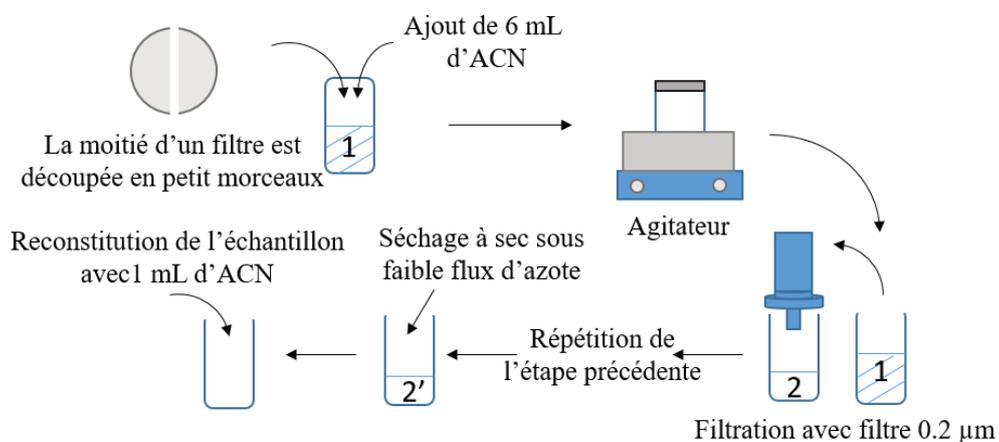


Figure 2.16: Procédure d'extraction des filtres

2.2.5.3. Analyses par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse

De façon similaire aux expériences conduites pour l'étude de l'implication de la pression sur les réactions chimiques, les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une chromatographie liquide, pour plus de détails, voir la partie 2.1.3.2.

2.3. Bibliographie

- Miffre, A., Mehri, T., Francis, M., & Rairoux, P. (2016). UV–VIS depolarization from Arizona Test Dust particles at exact backscattering angle. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, *169*, 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.09.016>
- Miffre, A., Cholleton, D., & Rairoux, P. (2019). Laboratory evaluation of the scattering matrix elements of mineral dust particles from 176.0° up to 180.0°-exact backscattering angle. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, *222–223*, 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.10.019>
- Wang, X., Hayeck, N., Brüggemann, M., Yao, L., Chen, H., Zhang, C., et al. (2017). Chemical Characteristics of Organic Aerosols in Shanghai: A Study by Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography Coupled With Orbitrap Mass Spectrometry: Organic Aerosols in Shanghai. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *122*(21), 11,703–11,722. <https://doi.org/10.1002/2017JD026930>
- Watson, J. T., & Sparkman, O. D. (2007). *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation*. John Wiley & Sons.
- Zelenyuk, A., Cai, Y., Chieffo, L., & Imre, D. (2005). High Precision Density Measurements of Single Particles: The Density of Metastable Phases. *Aerosol Science and Technology*, *39*(10), 972–986. <https://doi.org/10.1080/02786820500380206>
- Zhang, Z., Lin, Y.-H., Zhang, H., Surratt, J. D., Ball, L. M., & Gold, A. (2012). Technical Note: Synthesis of isoprene atmospheric oxidation products: isomeric epoxydiols and the rearrangement products <i>cis</i>- and <i>trans</i>-3-methyl-3,4-dihydroxytetrahydrofuran. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*(18), 8529–8535. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8529-2012>

Chapitre 3

Motivation

L'abondance de particules ultrafines dans l'atmosphère, font de ces dernières des surfaces privilégiées pour les réactions multiphasiques. L'isoprène est le COV le plus émis dans l'atmosphère. Son oxydation conduit à la formation d'une multitude de composés. L'un d'entre eux, l'isoprène epoxydiols (IEPOX) a été montré pour participer aux réactions de capture sur les aérosols atmosphériques. La réaction de IEPOX sur une matrice d'aérosol simplifiée tel que le sulfate d'ammonium a été largement étudiée. Cette réaction a montré un fort potentiel à convertir le sulfate inorganique en sulfate organique. Cette modification de la composition chimique des aérosols a été suggérée pour avoir des implications sur les propriétés optiques des aérosols secondaires formés par cette réaction. Dans le but de caractériser l'implication de la modification chimique des aérosols sur les propriétés optiques des aérosols atmosphériques, des expériences ont été réalisées en collaboration avec l'équipe ATMOS (Atmosphères, Optique et Spectrométrie Moléculaire) de l'Institut Lumière Matière. Ces expériences ont eu pour but de quantifier la lumière rétrodiffusée de particules de sulfate d'ammonium acidifiées en présence de différentes concentrations en phase gazeuse d'IEPOX. Les résultats sont discutés dans ce chapitre.

Chapitre 3. Decrease in sulfate aerosol light backscattering by reactive uptake of isoprene epoxydiols

C. Dubois[†], D. Cholleton[§], R. Gemayel[†], Y. Chen[‡], J.D. Surratt^{‡,*}, C. George[†], P Rairoux[§], A. Miffre[§] and M. Riva[†]

[†] Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France.

[§] Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière matière, F-69622, Villeurbanne, France

[‡] Department of Environmental Sciences and Engineering, Gillings School of Global Public Health, The University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, USA.

* Department of Chemistry, The University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, USA.

Correspondence to: matthieu.riva@ircelyon.univ-lyon1.fr

3.1. Introduction

Atmospheric aerosols directly contribute to the Earth's radiative balance through light scattering and absorption (Stocker & Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013). Hence, sulfate aerosols produce a net negative radiative forcing (Charlson et al., 1991; Feichter et al., 1997; Goto et al., 2011; Taylor & Penner, 1994) that is attributed to their ability to backscatter solar radiation (Boucher et al., 2013). Conversely, the impact of organic aerosol on the Earth's radiative balance remains elusive as it is associated with large uncertainties (Boucher et al., 2013; Haywood & Boucher, 2000; Kodros et al., 2015; Scott et al., 2015; Zhu et al., 2019). While it was assumed that sulfur is primarily present in its inorganic forms (e.g., SO_4^{2-} , HSO_4^- , HSO_3^-), field and laboratory studies (Riva et al., 2019; Shakya & Peltier, 2013, 2015; Jason D. Surratt et al., 2008; Tolocka & Turpin, 2012) recently showed that organosulfur compounds, including organosulfates, are important contributors to the total sulfate aerosol mass. For example, Surratt et al. have reported that organosulfates can contribute to a substantial fraction of the organic aerosol mass (i.e., up to 30 %) (Jason D. Surratt et al., 2008). Among the chemical processes leading to organosulfates, recent studies have highlighted the importance of multiphase chemistry

(reactive uptake) of isoprene epoxydiols (IEPOX) (Gaston et al., 2014b; Ying-Hsuan Lin et al., 2012b; Olson et al., 2019; Theran P. Riedel et al., 2015b; Riva et al., 2016b; J. D. Surratt et al., 2010; Y. Zhang et al., 2018b). Hence, IEPOX have been shown to be key products formed from the hydroxyl radical (OH)-initiated oxidation of isoprene (Paulot et al., 2009), which is the most abundant non-methane volatile organic compound emitted into the atmosphere (Guenther et al., 2012). Once produced, gaseous IEPOX can undergo acid-driven multiphase chemistry yielding a wide variety of oxygenated compounds including C₅ alkene triols (W. Wang et al., 2005), 2-methyltetrols (M. Claeys, 2004; Magda Claeys et al., 2004), hemiacetal dimers (Jason D. Surratt et al., 2006), *cis*- and *trans*-3-methyltetrahydrofuran-3,4-diols (Ying-Hsuan Lin et al., 2012b), and organosulfates (e.g., IEPOX-OSs) (Glasius et al., 2018; Gómez-González et al., 2008; Riva et al., 2019; Jason D. Surratt et al., 2007), contributing to the formation of secondary organic aerosols (SOA). Moreover, the reactive uptake of IEPOX on sulfate aerosol leads to a substantial inorganic-to-organic sulfate conversion (i.e., up to 90 %) and increases as a function of IEPOX-to-inorganic sulfate ratio (Riva et al., 2019). For example, organosulfates have been estimated to account for 16.5 % of the total organic carbon found in fine particulate matter PM_{2.5} collected from downtown Atlanta, GA (Hettiyadura et al., 2019). IEPOX-OSs (e.g., 2-methyltetrol sulfate isomers) represented in this study, 12.6% of these organosulfates. As an important result, in the presence of acidic sulfate aerosol, IEPOX modifies the aerosol chemical composition, as revealed in recent studies (Olson et al., 2019; Riva et al., 2019; Y. Zhang et al., 2018b, 2019). For example, a net modification of the aerosol morphology from a well-mixed sphere to a core-shell structure has been reported (Olson et al., 2019; Riva et al., 2019; Y. Zhang et al., 2018b), which is anticipated to impact the aerosol physicochemical properties (Riva et al., 2019).

Light backscattering is a physical process sensitive to the aerosol number concentration, size, shape and chemical composition through the particles complex refractive index (G. David et al., 2013; Mehri et al., 2018; Mishchenko, 2009; Van de Hulst, 1957). Very recently, Reid et al. interestingly showed that light scattering can be used to detect the aerosol morphology of individual particles (Haddrell et al., 2019). By light backscattering, we here intend light scattering in the exact (i.e., strict) backward scattering direction of π or 180.0° , hence far from the 90 to 170° scattering angles, often reported in the literature as backward scattering direction. Light scattering may indeed vary when the scattering angle differs from the exact π backscattering angle, as we demonstrated (Miffre et al., 2019). Moreover, precise knowledge of the backward scattering direction of π is required for accurate radiative transfer calculations

(Mishchenko, 2006). Until recently, measuring exact light backscattering by particles embedded in laboratory ambient air represented an experimental challenge, mainly due to the finite size of the detector and the need for a high angular resolution, to specifically address the backward scattering direction with high accuracy ($180.0 \pm 0.2^\circ$). These difficulties have been recently overcome (Miffre et al., 2016b) and it is now possible to conduct laboratory experiments in order to accurately quantify the light backscattered by aerosols.

In this paper, controlled-laboratory experiments were performed to quantify the modification of light backscattering due to the reactive uptake of gaseous IEPOX on acidic sulfate aerosol particles. Hence, acidified ammonium sulfate (AAS) seed aerosols were generated and chemically characterized in the presence and in the absence of IEPOX. To confirm the formation of IEPOX-SOA, the resulting organic products, i.e., organosulfates, were quantified using an ultra-high performance liquid chromatography methodology, interfaced with an electrospray ionization-mass spectrometer (UHPLC/ESI-MS). In the meantime, the ability of IEPOX-SOA to backscatter light was quantified in the exact (i.e., strict) backward scattering direction of Π , by using a unique optical experimental setup, issued from recent advances in laboratory light scattering by atmospheric aerosols, as stated above (Miffre et al., 2016b). We then compare our laboratory findings with the outputs given by Lorenz-Mie light scattering numerical simulations. Our results interestingly reveal that reactive uptake of IEPOX on acidified sulfate particles reduces light backscattering compared to pure inorganic sulfates. This finding suggests that, when organic compounds, including organosulfates and high-molecular weight compounds, are present, the ability of inorganic sulfate particles to backscatter light is greatly decreased.

3.2. Experimental section

3.2.1. Material and instruments

3.2.1.1. *Aerosols generation and characterization*

Figure 3.1 presents the flow tube experiment used to generate the IEPOX-SOA and AAS aerosols. The methodology used for the generation of sulfate aerosols and IEPOX were similar to the one previously used (D'Ambro et al., 2019; Gaston et al., 2014a), and this chemistry has been shown to produce aerosols with core-shell structures (Olson et al., 2019; Riva et al., 2019; Y. Zhang et al., 2018b). Due to the lack of IEPOX-SOA standards, it was not possible to

generate well-mixed aerosols containing IEPOX-derived SOA components. The aerosol seed particles were generated with a constant output atomizer containing AAS. Gas-phase IEPOX was generated after bubbling high-purity nitrogen into a solution of *trans*- β -IEPOX diluted into ethyl acetate; *trans*- β -IEPOX was synthesized in-house as described earlier (Z. Zhang et al., 2012). Both were sent through a 6 L large aerosol flow tube reactor. Aerosol particle number, size and volume were determined using a differential mobility analyzer (DMA, TSI Inc, model 3080) coupled with an ultrafine condensation particle counter (CPC, TSI Inc, model 3776). As the particle size modifies the backscattered light intensity, the absence of larger particles (i.e., with diameter $> 1 \mu\text{m}$) was monitored using an optical particle sizer (OPS, TSI Inc, model 3330). During the IEPOX uptake experiments onto the AAS seed aerosol, the AAS seed aerosols produced from the atomizer were size-selected by a DMA at the entrance of the aerosol flow tube to be centered at $145 \pm 40 \text{ nm}$ (Figure S 3.1).

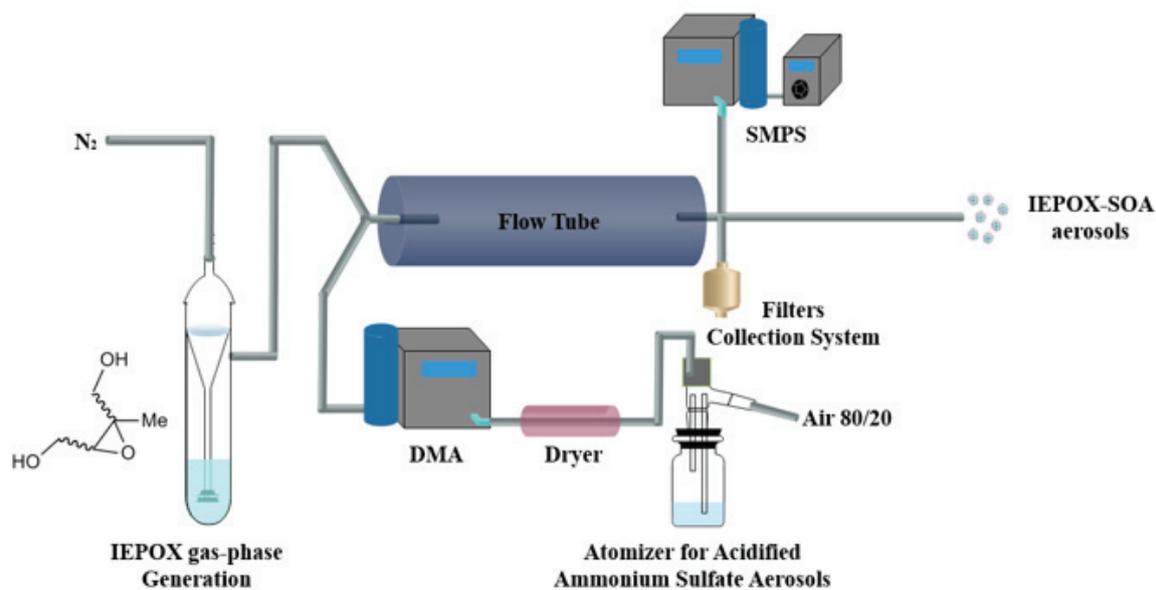


Figure 3.1: Schematic of our laboratory experimental set-up for generating IEPOX-SOA, which is similar to prior studies. (D'Ambro et al., 2019; Gaston et al., 2014b)

A synthetic air flow (Air Products, 80/20) of 6 L/min was used, corresponding to a residence time of 1 minute in the flow tube reactor. The relative humidity (RH) was held constant at $\sim 49 \pm 3 \%$ during all the experiments (Figure S 3.2), corresponding to atmospheric daytime conditions in isoprene-rich regions (Y. Zhang et al., 2018b). The particle number was 10^6 particles per cubic centimeter. The maximum IEPOX gas-phase concentration was 409 ppb and the highest loading for sulfate particles was $2.8 \times 10^4 \mu\text{g m}^{-3}$. While the concentrations of IEPOX and aerosol seed particles were not atmospherically relevant, the use of these extreme experimental conditions were required to evaluate aerosol light backscattering using the steady-state-of-art instrumentation. After light backscattering, the generated aerosols were collected to

quantify the concentration of IEPOX-SOA products by UHPLC/ESI-MS in negative ion mode. The optically-probed aerosols were sampled at a flow rate of 5.2 L/min onto quartz filters (47 mm diameter - PALL). The detailed methodology used to extract filters has been described previously (Wang et al., 2017b). The sample extractions, the operating conditions, the standard preparation, and uncertainty estimates on IEPOX-OSs are described in detail in the supporting information (see part 3.6).

3.2.1.2. Light backscattering experiments

Figure 3.2 shows the schematic of the light backscattering experimental set-up. As extensively described by Miffre et al., this laboratory experiment consists of a polarimeter operating in the exact backward scattering direction of P_i , defined with a high accuracy ($180.0 \pm 0.2^\circ$), after precise alignment (Miffre et al., 2016b, 2019). The backscattered radiation from generated aerosols was discriminated from that due to ambient aerosols as this laboratory experiment is a time-of-flight experiment (Miffre et al., 2016b, 2019). As shown in Figure 3.2 (see prior studies (Miffre et al., 2016b, 2019) for more details), our laboratory experimental set-up consisted of two laboratory P_i -polarimeters, one for each wavelength (355 nm, 532 nm), operating simultaneously with negligible polarization and wavelength cross-talks (Miffre et al., 2016b). Following Figure 3.2, each P_i -polarimeter was sensitive to the s -polarization component of the

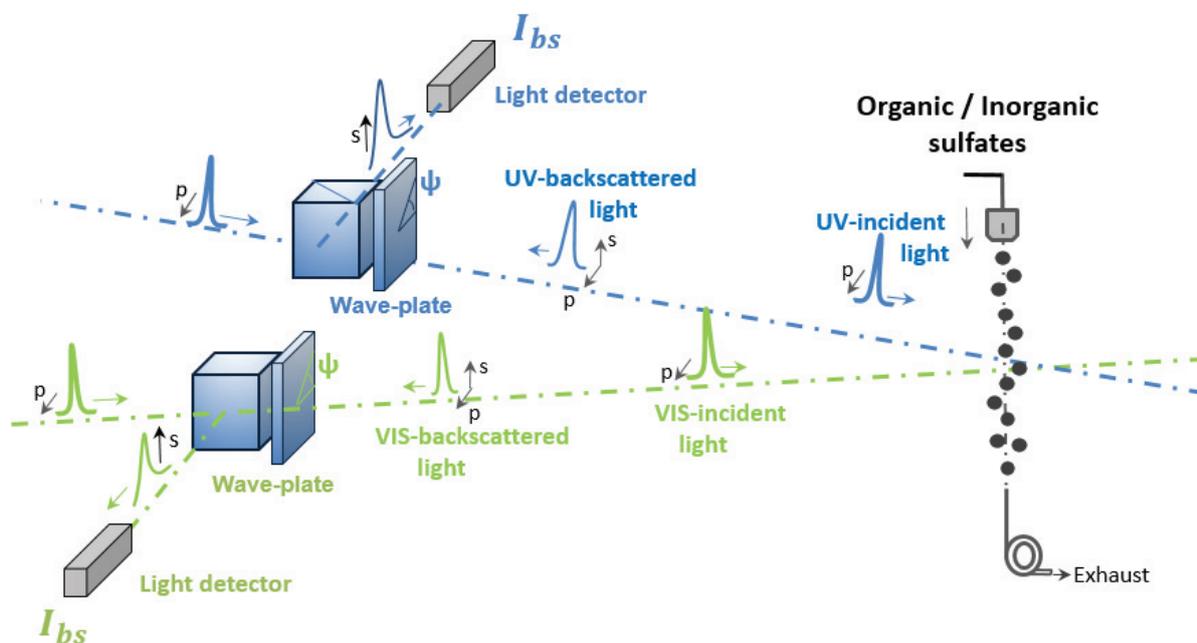


Figure 3.2: Schematic of our laboratory (UV, VIS) laboratory polarimeter at exact backscattering angle of P_i ($180.0 \pm 0.2^\circ$) for organic / inorganic sulfates embedded in ambient air. As extensively described in Miffre et al. (Miffre et al., 2016, 2019; Paulien et al., 2020), this laboratory experimental set-up, which relies on the robust scattering matrix formalism, (Mishchenko et al., 2002) measures the detected backscattered intensity I_{bs} at two wavelengths (355, 532 nm) for different orientations ψ of a wave-plate.

backscattered radiation and the corresponding detected intensity is then hereafter noted I_{bs} where (b, s) -subscripts refer to backscattering and to the detected s -polarization, respectively. Moreover, for spherical aerosols, which follow the Lorenz-Mie theory, the polarization state is preserved during the backscattering process. As a consequence, within our experimental set-up, the whole backscattered intensity can then be detected as I_{bs} when the incident electromagnetic radiation was s -polarized. Besides, when the incident radiation was p -polarized, the detected backscattered intensity I_{bs} canceled if particles were spherical, which provided a means to follow the particles deviation from isotropy.

3.3. Results and discussion

To gain in accuracy in the evaluation of the backscattered intensity I_{bs} was recorded for different incident polarization states, obtained by rotating the ψ -angle of a quarter-wave plate, as displayed in Figure 3.3 for inorganic sulfates (AAS particles) at UV and VIS-wavelengths (i.e., 355 and 532 nm, respectively). Interestingly, the minima of $I_{bs} = f(\psi)$, which corresponded to an incident p -polarized radiation (Miffre et al., 2016b) were null, thus proving that inorganic sulfate aerosols remained spherical during the acquisition. As a consequence, the maxima $I_{bs,M}$ of $I_{bs} = f(\psi)$ corresponding to an incident s -polarized radiation (Miffre et al., 2016b) can be used as a metric of the backscattered light intensity by AAS. A precise evaluation of

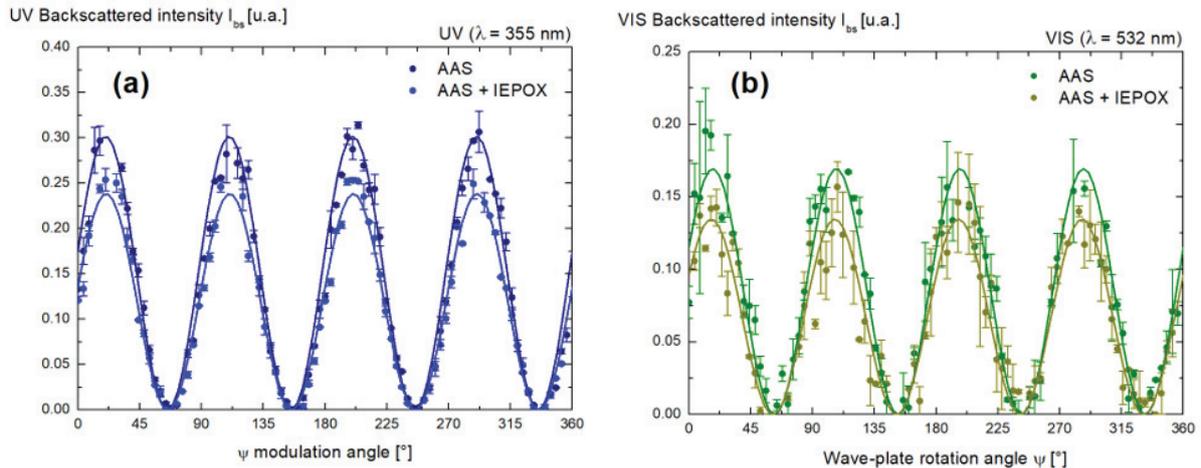


Figure 3.3: Backscattered intensity acquisition curves: (a) Detected light intensity I_{bs} backscattered by AAS (0 ppb IEPOX, dark blue), then AAS+IEPOX (409 ppb, blue) at 355 nm wavelength for different orientations ψ of a wave-plate, error bars are extensively described in a prior work. (Miffre et al., 2016) To reduce statistical error bars, each data point results from measurement repeated $N (= 5)$ times with corresponding mean and standard deviation. The variations of $I_{bs} = f(\psi)$ can be adjusted with a $\cos(4\psi)$ curve to precisely evaluate the maxima $I_{bs,M}$ of the detected backscattered intensity. These maxima, which corresponded to incident s -polarized radiation, provided precise evaluation of the backscattered intensity. (b) Same as (a) at wavelength 532 nm (AAS in dark green, AAS + IEPOX (409 ppb) in light green).

these maxima was then performed by adjusting our experimental data points with a $\cos(4\psi)$ curve, as we previously demonstrated for mineral dust (Miffre et al., 2016b), by taking benefit from the robust scattering matrix formalism (Mishchenko et al., 2002a). As a result, within our experimental set-up, the backscattered light intensity can be precisely evaluated from Figure 3.3 as $I_{bs,M}$.

The $I_{bs,M}$ maxima were representative of a definite aerosol particle number density, chemical composition and size distribution. Indeed, if the particles number or the size distribution had varied during the backscattering experiments, the maxima $I_{bs,M}$ would not have remained constant when varying the wave-plates orientation. To quantify the modification of the backscattered light intensity I_{bs} through the reactive uptake of IEPOX on sulfate particles, the potential variation in particle number concentrations when considering IEPOX-SOA,

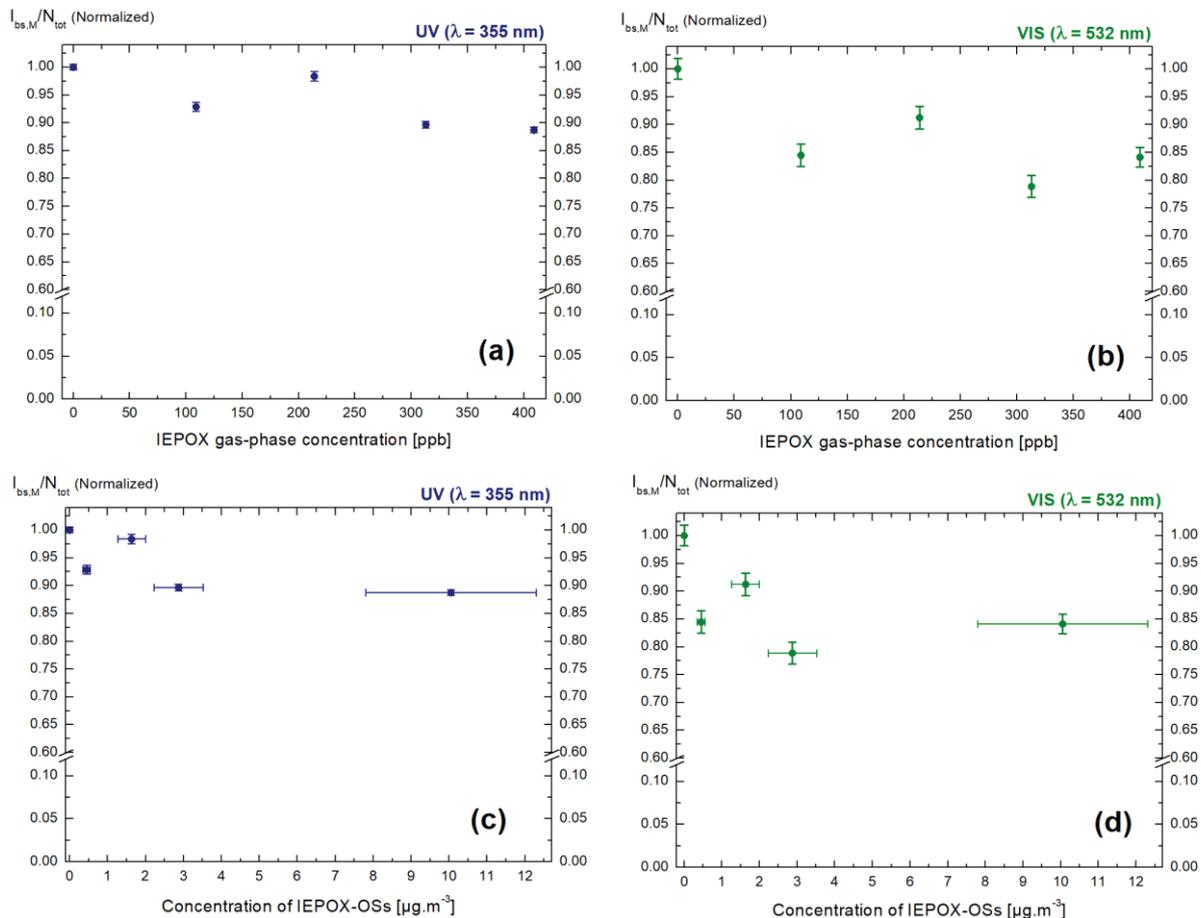


Figure 3.4: (a & b): Upper Figures: Normalized light backscattered intensity $I_{bs,M}/N_{Tot}$ to account for potential variability in particle numbers and size distribution as a function of IEPOX gas-phase concentration [ppb] at wavelength 355 nm (a) then wavelength 532 nm (b). (c & d): Lower Figures: Normalized light backscattered intensity $I_{bs,M}/N_{Tot}$ as a function of IEPOX-OSs mass concentration. The AAS levels remained constant in the aerosol flow tube reactor. Increasing gas-phase IEPOX concentration corresponds to increasing IEPOX-OSs/inorganic sulfate ratio. Uncertainties ($\pm 22\%$, see S.M.) are reported for the concentrations of IEPOX-OSs.

instead of inorganic sulfates, was accounted for. For that, $I_{bs,M}$ was normalized by the integral N_{Tot} of the particle number density over the generated particles size distribution, which is described in more detail in the SI. It should be noted that the uptake of IEPOX onto AAS did not change the electrical mobility size distribution of the particles; hence the decrease in backscattering is only due to changes in chemical composition. Measuring the light backscattered by organic-containing aerosol particles is a real experimental challenge due to the very low backscattering cross-section of such laboratory-generated aerosol particles with sizes in the hundreds of nanometers range only. However, the sensitivity achieved in the laboratory backscattering polarimeter was sufficiently high when the experimental conditions were pushed to high-level aerosol concentrations.

Figure 3.4 a,b shows the decrease observed in the normalized backscattered light intensity $I_{bs,M}/N_{Tot}$ when increasing the IEPOX gas phase concentration. Within our error bars, it is clear that reactive uptake of IEPOX induces a decrease in the light backscattered by sulfate aerosol. This decrease is found to be slightly more pronounced in the visible spectral range (i.e., -16 % when exposed to gas-phase IEPOX concentrations of 409 ppb at 532 nm wavelength) than in the UV (i.e., -12 % at 355 nm wavelength). Such a spectral dependence may be due to several factors. One possible explanation is that organosulfates or oligomers (high-molecular weight compounds) (Lin et al., 2012b, 2014; Riva et al., 2017; J. D. Surratt et al., 2010) absorb UV-light, which may modify the complex refractive index (Lin et al., 2014). However, to be confirmed, this hypothesis would require authentic standards that cannot be synthesized at present, and it is hence beyond the scope of this contribution.

Figure 3.4 c,d present the normalized backscattered intensity $I_{bs,M}/N_{Tot}$ as a function of the IEPOX-OS mass concentration in the aerosol phase. Within experimental uncertainties, the increase in the formation of organosulfates is correlated with a decrease in the backscattered light intensity, and this at both wavelengths. The decrease in the backscattered light intensity is observed even at low IEPOX-OS concentrations. The IEPOX-OS concentrations generated in the experiments correspond to a decrease in backscattering light intensity ranging from 2 to 12% at 355 nm wavelength, and from 9 to 21 % at 532 nm wavelength, as depicted in Figure 3.4. Though IEPOX-derived OSs represent a small subset of the total organic mass, the presence of such species, as well as other high-molecular weight compounds, can reduce aerosol light backscattering.

To interpret the observed decrease in light backscattering, light scattering numerical simulations have been performed by applying the Lorenz-Mie theory to compute the backscattering cross-section C_{back} (resp. $C_{back,0}$) of organic (resp. inorganic) particles. Indeed, our laboratory polarimeter showed that the shape of these aerosols remained spherical during the experiments as the minima of $I_{bs,M}$ were null. Then, and as discussed in the introduction, the backscattering process only depends on the aerosol particle number concentration, size distribution (SD) and chemical composition, through the particles complex refractive index. The backscattering cross-sections C_{back} were then computed using the particles SD presented in the SI for the mixture of AAS with IEPOX. As shown in the SI, special care has been taken in our experiments to ensure the SD to be constant during all the acquisitions. As a first step, C_{back} was computed for the refractive index of AAS ($m = 1.445$) (Cotterell et al., 2017) and IEPOX-derived SOA ($m = 1.43 + 0.002j$) (Nakayama et al., 2018), Figure 3.5, respectively. Hence, the observed decrease in the backscattering cross-section C_{back} cannot be explained by

size effects alone and was therefore related to optical index effects also, as the solutions evolve (Figure 3.5).

To account for the presence of both AAS and IEPOX-derived SOA compounds, we applied effective medium theories, by applying the Aspens formula, (Mishchenko et al., 2002a) providing the effective particles complex refractive index of a backscattering medium containing a mixture of AAS and IEPOX-derived SOA products. As displayed in Figure 3.5b however, the variations of $C_{back}/C_{back,0}$ did not more faithfully reproduce our laboratory observations when considering AAS volume fractions in the AAS and IEPOX-derived SOA particle mixtures ranging from 0.96 to 1.00, with 0.02 step, which is consistent with the results from our chemical analyses of the aerosol filter samples. As a result, we investigated the effect on C_{back} of a possible change in the internal structure of the particles. Indeed, the reactive uptake of IEPOX is known to produce core-shell structures (Olson et al., 2019; Riva et al.,

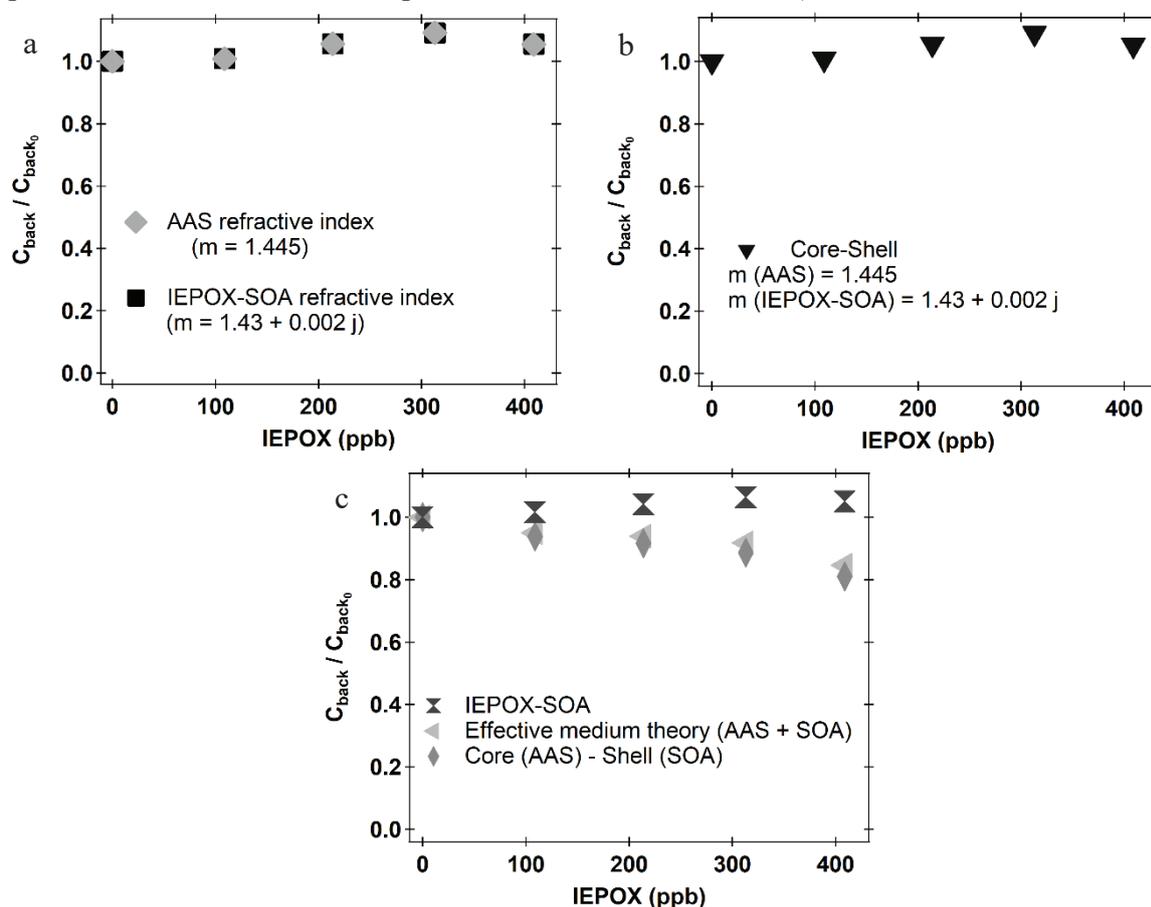


Figure 3.5: Lorenz-Mie light scattering numerical simulation of the backscattering cross-section C_{back} normalized to $C_{back,0}$ of inorganic particles at 532 nm wavelength, considering the SD given in the S.M. for (a): AAS and IEPOX-derived SOA refractive index, (b): a core-shell model using the above refractive indices and volume fractions, (c): a core-shell model, considering $1.43 + 0.5j$ for the IEPOX-derived SOA complex refractive index, together with $C_{back}/C_{back,0}$ for that refractive index and from effective medium theory.

2019; Y. Zhang et al., 2018b). To investigate the case of a stratified dielectric sphere (i.e., a spherical inorganic core coated by a spherical organic shell), we applied the numerical code from Toon and Ackermann (Ackerman & Toon, 1981), which is an extension of the Lorenz-Mie theory, suitable for thin film absorbent particles as it was expected in our experiments. When adjusting the core/shell radius to consider the above volume fractions, we reproduced a part of the observed decrease in C_{back} as depicted in Figure 3.5c. Figure 3.5c shows that considering an IEPOX refractive index of $1.43 + 0.5j$ leads to a decrease in the backscattering cross-section $C_{back}/C_{back,0}$ by about 18 % at 409 ppb at 532 nm wavelength. This trend lies in the same range as the measured decrease in light backscattering that reaches 16 % for visible light backscattering (i.e. at 532 nm wavelength and 409 ppb of IEPOX). Nevertheless, this decrease in the visible light backscattering can also be due to the absorption of high molecular weight compounds as above stated. A plausible explanation is that the considered refractive index for IEPOX-derived SOA products reported in the literature did not represent our laboratory experimental conditions, where other values for both the real and imaginary parts of the refraction index were required. To be confirmed, more laboratory and numerical intensive work on the IEPOX complex refractive index are required to accurately determine the complex refractive index of IEPOX-derived SOA particles, which is beyond the scope of this contribution.

3.4. Conclusion

In this paper, in a context where isoprene epoxydiols are the most important isoprene SOA precursors, we present an unexpected trend in the backscattering coefficient of SOA containing sulfate and organics material: in both the UV and VIS spectral ranges, sulfate aerosol light backscattering is decreased by reactive uptake of IEPOX on acidified inorganic sulfate aerosol particles. This laboratory finding has been obtained by taking advantage of an accurate and extremely sensitive polarimeter operating at the exact backward scattering angle of π as the laboratory-generated particles, whose size lies in the hundreds of nanometer range, exhibited a very low backscattering cross-section. When acidified sulfate particles ($2.8 \times 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) were exposed to the largest IEPOX concentration (i.e., 409 ppb), the observed decrease reaches 12% at 355 nm wavelength and 16 % at 532 nm wavelength. Possible explanations for the observed decrease in light backscattering were investigated using existing literature and Lorenz-Mie light scattering numerical simulations of the particles backscattering cross-section of organic / inorganic particles. We showed that the observed decrease can only be explained by considering effects from the complex optical refractive index. Notably, we discussed that the formation of an inorganic core - organic shell structure can be key for explaining the reported decrease, though effective medium theories may also be key. The formation of a high-absorbing organic coating, corresponding to a large imaginary part of the optical refractive index of IEPOX-SOA of about 0.5, was necessary to explain our experimental results. These results should be improved in laboratory experiments by considering more complex particle chemistry or micro-physical structure. In summary, acid-driven particle-phase and/or heterogeneous chemistry has the potential to change the optical properties of aerosols through both chemical and physical pathways, opening routes for future research. Indeed, the development of such a precise optical system will allow for quantification of the radiative effects of aerosol particles impacted by atmospheric ageing.

3.5. References

- Ackerman, T. P., & Toon, O. B. (1981). Absorption of visible radiation in atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles. *Applied Optics*, 20(20), 3661. <https://doi.org/10.1364/AO.20.003661>
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., et al. (2013). Clouds and Aerosols. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Clouds and Aerosols. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, p. [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.
- Charlson, R. J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C. B., & Warren, S. G. (1991). Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols*. *Tellus A*, 43(4), 152–163. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0870.1991.00013.x>
- Claeys, M. (2004). Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science*, 303(5661), 1173–1176. <https://doi.org/10.1126/science.1092805>
- Claeys, Magda, Wang, W., Ion, A. C., Kourtschev, I., Gelencsér, A., & Maenhaut, W. (2004). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, 38(25), 4093–4098. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.001>
- Cotterell, M. I., Willoughby, R. E., Bzdek, B. R., Orr-Ewing, A. J., & Reid, J. P. (2017). A complete parameterisation of the relative humidity and wavelength dependence of the refractive index of hygroscopic inorganic aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(16), 9837–9851. <https://doi.org/10.5194/acp-17-9837-2017>
- D'Ambro, E. L., Schobesberger, S., Gaston, C. J., Lopez-Hilfiker, F. D., Lee, B. H., Liu, J., et al. (2019). Chamber-based insights into the factors controlling epoxydiol (IEPOX) secondary organic aerosol (SOA) yield, composition, and volatility. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(17), 11253–11265. <https://doi.org/10.5194/acp-19-11253-2019>
- David, G., Thomas, B., Nousiainen, T., Miffre, A., & Rairoux, P. (2013). Retrieving simulated volcanic, desert dust and sea-salt particle properties from two/three-component particle mixtures using UV-VIS polarization lidar and T matrix. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(14), 6757–6776. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6757-2013>
- Feichter, J., Lohmann, U., & Schult, I. (1997). The atmospheric sulfur cycle in ECHAM-4 and its impact on the shortwave radiation. *Climate Dynamics*, 13(4), 235–246. <https://doi.org/10.1007/s003820050163>

- Gaston, C. J., Riedel, T. P., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J. D., & Thornton, J. A. (2014a). Reactive Uptake of an Isoprene-Derived Epoxydiol to Submicron Aerosol Particles. *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11178–11186. <https://doi.org/10.1021/es5034266>
- Gaston, C. J., Riedel, T. P., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J. D., & Thornton, J. A. (2014b). Reactive Uptake of an Isoprene-Derived Epoxydiol to Submicron Aerosol Particles. *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11178–11186. <https://doi.org/10.1021/es5034266>
- Glasius, M., Bering, M. S., Yee, L. D., de Sá, S. S., Isaacman-VanWertz, G., Wernis, R. A., et al. (2018). Organosulfates in aerosols downwind of an urban region in central Amazon. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20(11), 1546–1558. <https://doi.org/10.1039/C8EM00413G>
- Gómez-González, Y., Surratt, J. D., Cuyckens, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Jaoui, M., et al. (2008). Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 43(3), 371–382. <https://doi.org/10.1002/jms.1329>
- Goto, D., Nakajima, T., Takemura, T., & Sudo, K. (2011). A study of uncertainties in the sulfate distribution and its radiative forcing associated with sulfur chemistry in a global aerosol model. *Atmos. Chem. Phys.*, 23.
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., & Wang, X. (2012). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.*, 5(6), 1471–1492. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>
- Haddrell, A., Rovelli, G., Lewis, D., Church, T., & Reid, J. (2019). Identifying time-dependent changes in the morphology of an individual aerosol particle from its light scattering pattern. *Aerosol Science and Technology*, 53(11), 1334–1351. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1661351>
- Haywood, J., & Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38(4), 513–543. <https://doi.org/10.1029/1999RG000078>
- Hettiyadura, A. P. S., Al-Naiema, I. M., Hughes, D. D., Fang, T., & Stone, E. A. (2019). Organosulfates in Atlanta, Georgia: anthropogenic influences on biogenic secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(5), 3191–3206. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3191-2019>
- Kodros, J. K., Scott, C. E., Farina, S. C., Lee, Y. H., & Orange, C., Volckens, J., & Pierce, J. R. (2015). Uncertainties in global aerosols and climate effects due to biofuel emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8577–8596. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8577-2015>
- Lin, Y.-H., Zhang, Z., Docherty, K. S., Zhang, H., Budisulistiorini, S. H., Rubitschun, C. L., et al. (2012). Isoprene Epoxydiols as Precursors to Secondary Organic Aerosol Formation: Acid-

- Catalyzed Reactive Uptake Studies with Authentic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 46(1), 250–258. <https://doi.org/10.1021/es202554c>
- Lin, Y.-H., Budisulistiorini, S. H., Chu, K., Siejack, R. A., Zhang, H., Riva, M., et al. (2014). Light-Absorbing Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol from Reactive Uptake of Isoprene Epoxydiols. *Environmental Science & Technology*, 48(20), 12012–12021. <https://doi.org/10.1021/es503142b>
- Mehri, T., Kempainen, O., David, G., Lindqvist, H., Tyynelä, J., Nousiainen, T., et al. (2018). Investigating the size, shape and surface roughness dependence of polarization lidars with light-scattering computations on real mineral dust particles: Application to dust particles' external mixtures and dust mass concentration retrievals. *Atmospheric Research*, 203, 44–61. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.11.027>
- Miffre, A., Mehri, T., Francis, M., & Rairoux, P. (2016). UV–VIS depolarization from Arizona Test Dust particles at exact backscattering angle. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 169, 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.09.016>
- Miffre, A., Cholleton, D., & Rairoux, P. (2019). Laboratory evaluation of the scattering matrix elements of mineral dust particles from 176.0° up to 180.0°-exact backscattering angle. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 222–223, 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.10.019>
- Mishchenko, M. I. (2006). Maxwell's equations, radiative transfer, and coherent backscattering: A general perspective. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 101(3), 540–555. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2006.02.065>
- Mishchenko, M. I. (2009). Electromagnetic scattering by nonspherical particles: A tutorial review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11), 808–832. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2008.12.005>
- Mishchenko, M. I., Travis, L. D., & Lacis, A. A. (2002). *Scattering, absorption, and emission of light by small particles*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press.
- Nakayama, T., Sato, K., Imamura, T., & Matsumi, Y. (2018). Effect of Oxidation Process on Complex Refractive Index of Secondary Organic Aerosol Generated from Isoprene. *Environmental Science & Technology*, 52(5), 2566–2574. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05852>
- Olson, N., Lei, Z., Craig, R. L., Zhang, Y., Chen, Y., Lambe, A. T., et al. (2019). Reactive Uptake of Isoprene Epoxydiols Increases the Viscosity of the Core of Phase-Separated Aerosol Particles. *ACS Earth and Space Chemistry*, [acsearthspacechem.9b00138](https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00138). <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00138>
- Paulien, L., Ceolato, R., Foissard, F., Rairoux, P., & Miffre, A. (2020). (UV, VIS) laboratory evaluation of the lidar depolarization ratio of freshly emitted soot aggregates from pool fire in ambient air at exact backscattering angle.

- Paulot, F., Crouse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kurten, A., St. Clair, J. M., Seinfeld, J. H., & Wennberg, P. O. (2009). Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. *Science*, 325(5941), 730–733. <https://doi.org/10.1126/science.1172910>
- Riedel, T. P., Lin, Y.-H., Budisulistiorini, S. H., Gaston, C. J., Thornton, J. A., Zhang, Z., et al. (2015). Heterogeneous Reactions of Isoprene-Derived Epoxides: Reaction Probabilities and Molar Secondary Organic Aerosol Yield Estimates. *Environmental Science & Technology Letters*, 2(2), 38–42. <https://doi.org/10.1021/ez500406f>
- Riva, M., Bell, D. M., Hansen, A.-M. K., Drozd, G. T., Zhang, Z., Gold, A., et al. (2016). Effect of Organic Coatings, Humidity and Aerosol Acidity on Multiphase Chemistry of Isoprene Epoxydiols. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5580–5588. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06050>
- Riva, M., Budisulistiorini, S. H., Zhang, Z., Gold, A., Thornton, J. A., Turpin, B. J., & Surratt, J. D. (2017). Multiphase reactivity of gaseous hydroperoxide oligomers produced from isoprene ozonolysis in the presence of acidified aerosols. *Atmospheric Environment*, 152, 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.040>
- Riva, M., Chen, Y., Zhang, Y., Lei, Z., Olson, N., Boyer, H. C., et al. (2019). Increasing Isoprene Epoxydiol-to-Inorganic Sulfate Aerosol (IEPOX:Sulf_{inorg}) Ratio Results in Extensive Conversion of Inorganic Sulfate to Organosulfur Forms: Implications for Aerosol Physicochemical Properties. *Environmental Science & Technology*, acs.est.9b01019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01019>
- Scott, C. E., Spracklen, D. V., Pierce, J. R., Riipinen, I., D'Andrea, S. D., Rap, A., et al. (2015). Impact of gas-to-particle partitioning approaches on the simulated radiative effects of biogenic secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(22), 12989–13001. <https://doi.org/10.5194/acp-15-12989-2015>
- Shakya, K. M., & Peltier, R. E. (2013). Investigating Missing Sources of Sulfur at Fairbanks, Alaska. *Environmental Science & Technology*, 47(16), 9332–9338. <https://doi.org/10.1021/es402020b>
- Shakya, K. M., & Peltier, R. E. (2015). Non-sulfate sulfur in fine aerosols across the United States: Insight for organosulfate prevalence. *Atmospheric Environment*, 100, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.058>
- Stocker, T. F., & Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds.). (2013). *Climate change 2013: the physical science basis ; summary for policymakers, a report of Working Group I of the IPCC, technical summary, a report accepted by Working Group I of the IPCC but not approved in detail and frequently asked questions ; part of the Working Group I contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York: Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M., Loza, C. L., Kwan, A. J., et al. (2010). Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene.

- Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(15), 6640–6645.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0911114107>
- Surratt, Jason D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., et al. (2006). Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(31), 9665–9690.
<https://doi.org/10.1021/jp061734m>
- Surratt, Jason D., Kroll, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Claeys, M., Sorooshian, A., et al. (2007). Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, 41(2), 517–527. <https://doi.org/10.1021/es062081q>
- Surratt, Jason D., Gómez-González, Y., Chan, A. W. H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T. E., et al. (2008). Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(36), 8345–8378. <https://doi.org/10.1021/jp802310p>
- Taylor, K. E., & Penner, J. E. (1994). Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases. *Nature*, 369(6483), 734–737. <https://doi.org/10.1038/369734a0>
- Tolocka, M. P., & Turpin, B. (2012). Contribution of Organosulfur Compounds to Organic Aerosol Mass. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 7978–7983.
<https://doi.org/10.1021/es300651v>
- Van de Hulst, H. (1957). *Light Scattering by Small Particle*, New York: John Wiley & Sons. Inc., 114–130.
- Wang, W., Kourtchev, I., Graham, B., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., & Claeys, M. (2005). Characterization of oxygenated derivatives of isoprene related to 2-methyltetrols in Amazonian aerosols using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(10), 1343–1351. <https://doi.org/10.1002/rcm.1940>
- Wang, X., Hayeck, N., Brüggemann, M., Yao, L., Chen, H., Zhang, C., et al. (2017). Chemical Characteristics of Organic Aerosols in Shanghai: A Study by Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography Coupled With Orbitrap Mass Spectrometry: Organic Aerosols in Shanghai. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(21), 11,703–11,722.
<https://doi.org/10.1002/2017JD026930>
- Zhang, Y., Chen, Y., Lambe, A. T., Olson, N. E., Lei, Z., Craig, R. L., et al. (2018). Effect of the Aerosol-Phase State on Secondary Organic Aerosol Formation from the Reactive Uptake of Isoprene-Derived Epoxydiols (IEPOX). *Environmental Science & Technology Letters*, 5(3), 167–174.
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00044>
- Zhang, Y., Chen, Y., Lei, Z., Olson, N. E., Riva, M., Koss, A. R., et al. (2019). Joint Impacts of Acidity and Viscosity on the Formation of Secondary Organic Aerosol from Isoprene Epoxydiols (IEPOX) in Phase Separated Particles. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(12), 2646–2658.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00209>

- Zhang, Z., Lin, Y.-H., Zhang, H., Surratt, J. D., Ball, L. M., & Gold, A. (2012). Technical Note: Synthesis of isoprene atmospheric oxidation products: isomeric epoxydiols and the rearrangement products <i>cis</i>- and <i>trans</i>-3-methyl-3,4-dihydroxytetrahydrofuran. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(18), 8529–8535. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8529-2012>
- Zhu, J., Penner, J. E., Yu, F., Sillman, S., Andreae, M. O., & Coe, H. (2019). Decrease in radiative forcing by organic aerosol nucleation, climate, and land use change. *Nature Communications*, 10(1), 423. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08407-7>

3.6. Supplementary information

Materials and Methods

Aerosol and gas-phase IEPOX generation

- IEPOX experiments:

Seed aerosol particles were generated with a constant output atomizer (TSI Inc, model 3076) containing an aqueous solution of ammonium sulfate of 0.06 M ((NH₄)₂SO₄ (solid), Sigma Aldrich > 99 %) and 0.12 M sulfuric acid (H₂SO₄ (aq) ChimiePlus 95-97 %) until the desired total steady state aerosol mass concentration was achieved. The pH of the atomized solution was determined using the thermodynamic model E-AIM II. (Clegg et al., 1998) The concentration of the different ions was known and allowed to obtain the activity coefficient of H⁺_{aq} and the moles of H⁺_{aq}. From these values and using the equation proposed by Lin et al., (Y.-H. Lin et al., 2013) the aerosol acidity is estimated to be 1.06. Before entering into the aerosol flow reactor (quartz tube of 182 cm length and 6.5 cm internal diameter), acidified ammonium sulfate (AAS) aerosols were dried using a diffusion dryer and size selected by a differential mobility analyzer (DMA, Electrostatic Classifier, TSI Inc, model 3080). The DMA was used with a sheath flow and a sample flow of 6 L/min with a size selection of 130 nm, without critical orifice. IEPOX vapor was produced by flowing ultra-high purity nitrogen (from 150 to 600 of standard cubic centimeters per minute (sccm)) into a solution of synthesized *trans*- β -IEPOX (Z. Zhang et al., 2012) dissolved into ethyl acetate (0.37 mg mL⁻¹) and stored in a glass bulb. The concentration of IEPOX was estimated from the vapor pressure of β -IEPOX (i.e., 0.456 Pa), as reported in the literature. (Chan et al., 2010)

- Characterization:

For IEPOX experiments, the total particle number for each experiment was $(5.98 \pm 0.29) \times 10^6$ particles per cubic centimeter corresponding to a mass concentration of $(3.45 \pm 0.05) \times 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, assuming a particle density of 1.77 g.cm⁻³ (Zelenyuk et al., 2005).

Sampling and Extraction Method

The protocol has been described previously. (Wang et al., 2017b) Briefly, half of each collected quartz fiber filter (PALL, 47 mm) was extracted twice with 6 mL of acetonitrile and agitated for 20 minutes with an orbital shaker at 1000 rpm. (Wang et al., 2017b) The extracts were then

filtered with a syringe filter (0.2 μm , Pall Acrodisc® PSF, with GHP membrane, hydrophilic polypropylene) to remove potential insoluble particles and blown dry under a gentle N_2 (g) stream at ambient temperature. The residues were reconstituted in 1 mL of acetonitrile (Optima®LC/MS, Fischer Scientific) and were agitated during 5 minutes in an orbital shaker. Finally, the filter extracts were analyzed by ultra-high performance liquid chromatography (Dionex 3000, Thermo Scientific) using a Water Acquity HSS C_{18} column (1.8 μL , 100 x 2.1mm) coupled with a Q-Exactive Hybrid Quadrupole-Orbitrap mass spectrometer (Thermo Scientific) equipped with an electrospray ionization (ESI) source operated in negative mode. The mobile phase used was constituted of (A) 0.1% formic acid in water (Optima® LC/MS, Fischer Scientific) and (B) 0.1% formic acid in acetonitrile (Optima® LC/MS, Fischer Scientific). Gradient elution was carried out by the A/B mixture at a total flow rate of 300 $\mu\text{L}/\text{min}$: 1% of B for 2 min, a linear gradient was used until 100% of B for 11 min, then 100% of B for 2 min and back to 1% of B in 0.1 min, and to end 1% of B for 6.9 min.

An internal standard, camphor sulfonic acid (CSA, m/z 231.0696), and an external standard, IEPOX-derived organosulfates (OS 216, m/z 215.0225), synthesized in house,(Budisulistiorini et al., 2015) were used to determine the extraction efficiency and to quantify the organosulfates formed. A range of nine solutions was prepared from 2 to 200 $\mu\text{g}/\text{L}$. The correlation factor R^2 were equal to 0.99 and 0.98 for CSA and IEPOX-OSs, respectively. 5 μL was used of 10 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ CSA solution to spike the different samples filters during the experiments. Recovery was determined to be $90 \pm 2\%$ (1 std. dev.). Similarly, 5 μL was used of 13 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ IEPOX-OS was used to spike three blank filters and extraction efficiency was determined to be $100 \pm 4\%$ (1 std. dev.). All samples were analyzed twice.

Uncertainties the values reported

Uncertainty Estimates for IEPOX-OSs

The determination of the uncertainties has already been described previously.(Macé et al., 2010; Tomaz et al., 2016) In brief, for both analytical standards, the different uncertainties taken into account are the volume, the mass used to prepare the solutions as well as the variability related to the mass spectrometer. The median has been taken to have a better representation of the uncertainties.

The uncertainty of CSA can be estimated as shown in eqn.1:

$$U_{CSA} = \left(\mu_{mv(CSA)}^2 + \mu_{Eff(CSA)}^2 + \mu_S^2(CSA) + \mu_L^2(CSA) + \mu_R^2(CSA) + \mu_d^2(CSA) \right) \quad (S3 - 1)$$

where,

$\mu_{mv(CSA)}$ = relative uncertainty on the volume and mass taken = 0.024;

$\mu_{Eff(CSA)}$ = relative uncertainty on the recuperation efficiency of CSA spike = 0.062;

$\mu_{s(CSA)}$ = relative uncertainty on the spike used to doped the sampling filters = 0.0004;

$\mu_{L(CSA)}$ = relative uncertainty on the linearity of the internal calibration curve = 0.024;

$\mu_{R(CSA)}$ = relative uncertainty on the analytical repetitively = 0.029;

$\mu_{d(CSA)}$ = relative uncertainty on the drift between two calibration = 0.024.

In the same way, the uncertainty using IEPOX-OS used to quantify the formation of organosulfates can be estimated as shown in eqn. 2:

$$U_{OS} = (\mu_{L(OS)}^2 + \mu_{R(OS)}^2 + \mu_{mv(OS)}^2 + \mu_{d(OS)}^2 + \mu_{Eff(OS)}^2) \quad (S3 - 2)$$

where,

$\mu_{L(OS)}$ = relative uncertainty on the linearity of the internal calibration curve = 0.0661;

$\mu_{R(OS)}$ = relative uncertainty on the analytical repeatability= 0.017;

$\mu_{mv(OS)}$ = relative uncertainty on the volume and mass taken = 0.0094;

$\mu_{d(OS)}$ = relative standard uncertainty due to drift between two calibrations = 0.024;

$\mu_{Eff(OS)}$ = relative uncertainty on the recuperation efficiency of IEPOX-OSs spike = 0.012.

Combining UOS and UCSA and using the coverage factor k (equal to 2), ^{9,10} the total uncertainty can be estimated according to eqn.3:

$$U_{OS\ quantification} = 2 * (U_{OS} + U_{CSA})^{\frac{1}{2}} \quad (S3 - 3)$$

$$U_{OS\ quantification} = 22.2\%$$

Tableau S 3.1 : Compilation of the experimental results: (a) IEPOX backscattering experiments, (b) organosulfate quantification

(a) IEPOX-OS backscattering

Experiment	1	2	3	4	5
IEPOX flow (mL/min)	0	150	300	450	600
IEPOX concentration (ppb)	0	109	214	313	409
$I_{s,M}/N_{tot}$ (UV)	1	0.93	0.98	0.895	0.885
$I_{s,M}/N_{tot}$ (VIS)	1	0.845	0.912	0.789	0.84

(b) IEPOX-OS extraction

Experiment 1

IEPOX Flow (mL/min)	0	150	300	450	600
Mass OS m/z 215.0225 (μg)	0	0.45	1.63	2.87	10.05

Experiment 2

IEPOX Flow (mL/min)	0	150	300	450	600
Mass OS m/z 215.0225 (μg)	0.26	1.7	2.63	5.14	8.67

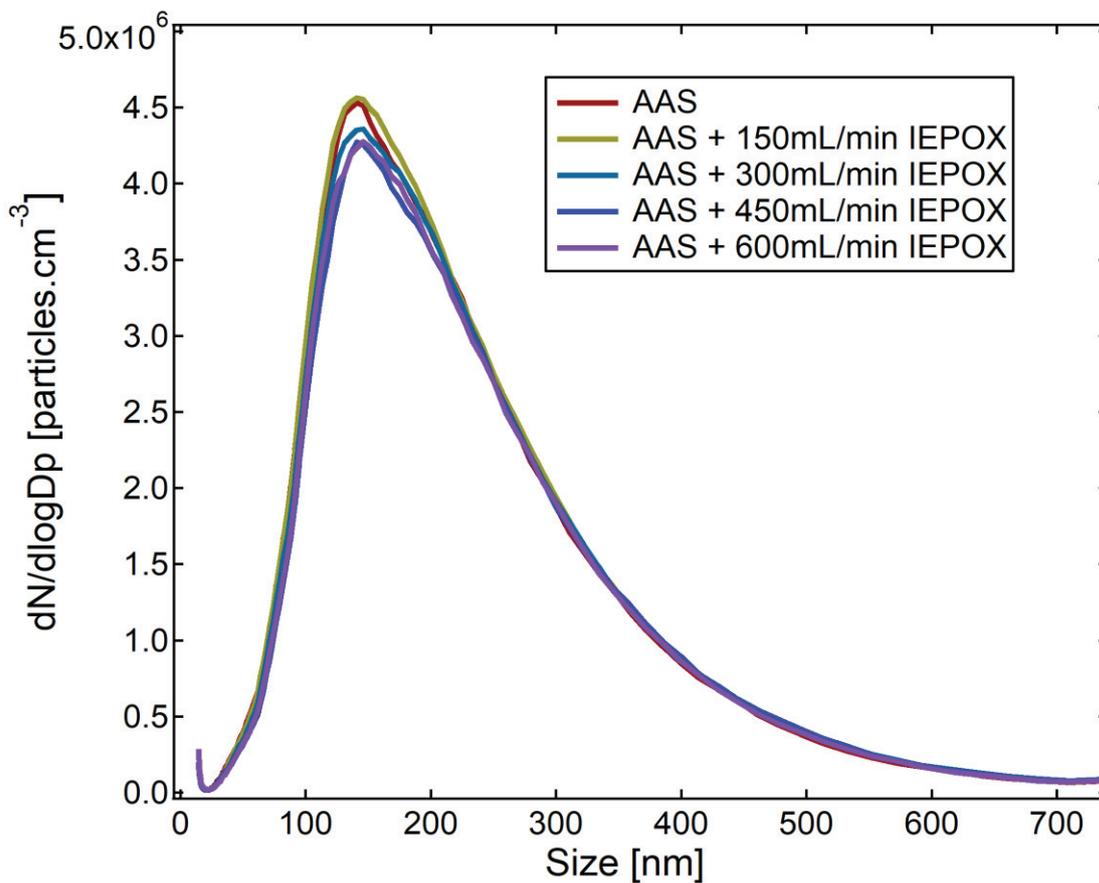


Figure S 3.1 : Size distributions of the reactive uptake of IEPOX in the presence of AAS particles for each experiment. The concentration of inorganic sulfate remained constant.

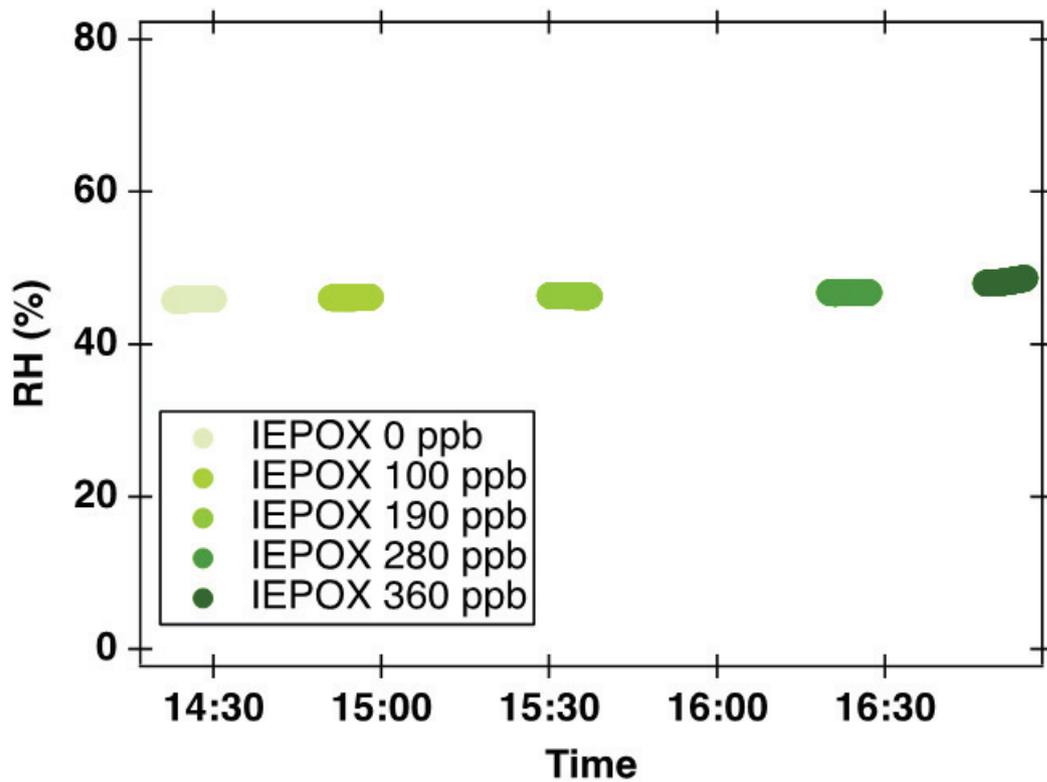


Figure S 3.2: The Relative humidity (RH) was monitored during all our experiments and remained stable, i.e., $\sim 49 \pm 3$ %.

Uncertainty on the backscattered light intensity

The error bar affecting the backscattered intensity I_{bs} is only driven by statistical errors since our Pi-polarimeters exhibit negligible polarization and wavelength cross-talks (Miffre et al., 2016b). The acquisition procedure and the calculation of the statistical error affecting I_{bs} are detailed in a previous publication (Grégory David et al., 2013). In a few words, we followed the approach stated by M.I. Mishchenko, (Mishchenko et al., 2002b) which is necessary for quantitative evaluation of light scattering: any measurement of particles scattering consists in a two-stage procedure: the scattered intensity is first measured in the absence of the targeted particles as a background intensity $I_{bs,0}$, then in the presence of these particles as a total intensity $I_{bs} + I_{bs,0}$. Therefore, the targeted intensity I_{bs} backscattered by {AAS+IEPOX} is accurately measured by subtracting the contribution $I_{bs,0}$ of ambient laboratory aerosols to the total backscattered intensity $I_{bs} + I_{bs,0}$. To gain in accuracy, such an acquisition is repeated for different incident polarization states (labeled by the ψ -angle) and to reduce statistical errors, this measurement is repeated N-times per ψ -angle to get the value of I_{bs} plotted in Figure 3 as the resulting mean $\overline{I_{bs}}$ and standard deviation σ_{bs} of these N-files. Figure S3 plots $\overline{I_{bs}} = f(\psi)$ for successive IEPOX-concentrations at 355 and 532 nm wavelength.

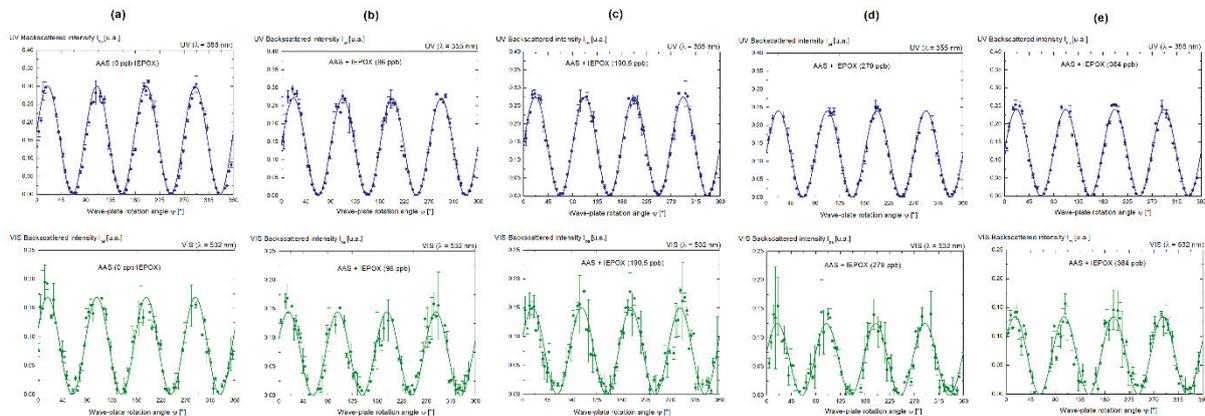


Figure S 3.3: Detected light intensity I_{bs} backscattered by AAS + IEPOX: (a): 0 ppb IEPOX, (b): 109 ppb IEPOX, (c): 214 ppb IEPOX, (d): 313 ppb IEPOX, (e): 409 ppb IEPOX. Upper (resp. lower) panels respectively correspond to wavelength 355 nm (resp. 532 nm). Using the previously set-up published (Miffre et al., 2016), to gain in accuracy, I_{bs} is recorded as a function of the orientation ψ of a wave-plate and to reduce statistical error bars, each data point results from measurement repeated $N (= 5)$ times with corresponding mean and standard deviation

References

- S. L. Clegg, P. Brimblecombe and A. S. Wexler, Thermodynamic Model of the System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at Tropospheric Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, *102*(12), 2137-2154
- Y.-H. Lin, E. M. Knipping, E. S. Edgerton, S. L. Shaw and J. D. Surratt, Investigating the influences of SO_2 and NH_3 levels on isoprene-derived secondary organic aerosol formation using conditional sampling approaches, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**, 8457–8470.
- Y. Zhang, Y. Chen, A. T. Lambe, N. E. Olson, Z. Lei, R. L. Craig, Z. Zhang, A. Gold, T. B. Onasch, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, C. J. Gaston, J. A. Thornton, W. Vizuete, A. P. Ault and J. D. Surratt, Effect of the Aerosol-Phase State on Secondary Organic Aerosol Formation from the Reactive Uptake of Isoprene-Derived Epoxydiols (IEPOX), *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, **5**, 167–174.
- Z. Zhang, Y.-H. Lin, H. Zhang, J. D. Surratt, L. M. Ball and A. Gold, Technical Note: Synthesis of isoprene atmospheric oxidation products: isomeric epoxydiols and the rearrangement products cis- and trans-3-methyl-3,4-dihydroxytetrahydrofuran, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**, 8529–8535.
- M. N. Chan, J. D. Surratt, M. Claeys, E. S. Edgerton, R. L. Tanner, S. L. Shaw, M. Zheng, E. M. Knipping, N. C. Eddingsaas, P. O. Wennberg and J. H. Seinfeld, Characterization and Quantification of Isoprene-Derived Epoxydiols in Ambient Aerosol in the Southeastern United States, *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**, 4590–4596.
- A. Zelenyuk, Y. Cai, L. Chieffo and D. Imre, High Precision Density Measurements of Single Particles: The Density of Metastable Phases, *Aerosol Science and Technology*, 2005, **39**, 972–986.
- X. Wang, N. Hayeck, M. Brüggemann, L. Yao, H. Chen, C. Zhang, C. Emmelin, J. Chen, C. George and L. Wang, Chemical Characteristics of Organic Aerosols in Shanghai: A Study by Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography Coupled With Orbitrap Mass Spectrometry: Organic Aerosols in Shanghai, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, **122**, 11,703-11,722.
- S. H. Budisulistiorini, X. Li, S. T. Bairai, J. Renfro, Y. Liu, Y. J. Liu, K. A. McKinney, S. T. Martin, V. F. McNeill, H. O. T. Pye, A. Nenes, M. E. Neff, E. A. Stone, S. Mueller, C. Knote, S. L. Shaw, Z. Zhang, A. Gold and J. D. Surratt, Examining the effects of anthropogenic emissions on isoprene-derived secondary organic aerosol formation during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study (SOAS) at the Look Rock, Tennessee ground site, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**, 8871–8888.
- S. Tomaz, P. Shahpoury, J.-L. Jaffrezo, G. Lammel, E. Perraudin, E. Villenave and A. Albinet, One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal

- variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation, *Science of The Total Environment*, 2016, **565**, 1071–1083.
- T. Macé, B. Lalere, G. Labarraque, C. Ravantos, E. Leoz-Garziandia, L. Alleman and F. Mathé, *Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA—Estimation des incertitudes sur les mesurages des B [a] P réalisés sur site dans la fraction PM10 (3/5)(French language)*, LCSQA/INERIS/LNE/EMD, [http://www.lcsqa.org/system/files/guides_incertitude ...](http://www.lcsqa.org/system/files/guides_incertitude...), 2010.
- A. Miffre, T. Mehri, M. Francis and P. Rairoux, UV–VIS depolarization from Arizona Test Dust particles at exact backscattering angle, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, **169**, 79–90.
- G. David, B. Thomas, E. Coillet, A. Miffre and P. Rairoux, Polarization-resolved exact light backscattering by an ensemble of particles in air, *Optics Express*, 2013, **21**, 18624.
- M. I. Mishchenko, L. D. Travis and A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*, Cambridge University Press, 2002.

Chapitre 4

Chapitre 4. Développement instrumental pour l'étude de l'implication de la haute pression sur les réactions chimiques

Au cours de ce travail de thèse, deux systèmes (décrits dans la Partie 2.1) ont été utilisés pour étudier l'implication de la haute pression sur les réactions chimiques. Le système P1, ayant servi pour l'étude de Riva et al. 2021 sur la formation d'imidazole sous pression, a tout d'abord été utilisé pour commencer l'étude des réactions chimiques sous haute pression. Le système P2 a quant à lui été pensé en amont pour étudier les réactions chimiques et photochimiques de façon in-situ sous pression. Il a été utilisé pour la première fois au cours de cette thèse. Ce dernier a nécessité des améliorations et optimisations qui seront détaillées au cours de ce chapitre.

4.1. Utilisation d'un premier système pression (P1)

4.1.1. Ensemble des réactions étudiées

Le système P1 a permis de réaliser une série d'expériences préliminaires, résumées sur la Figure 4.1. Les mélanges réactionnels proposés peuvent induire des réactions de condensations aldolique, d'estérification, d'oxydation ou encore des réactions acides-bases (voir partie 1.2.2.).

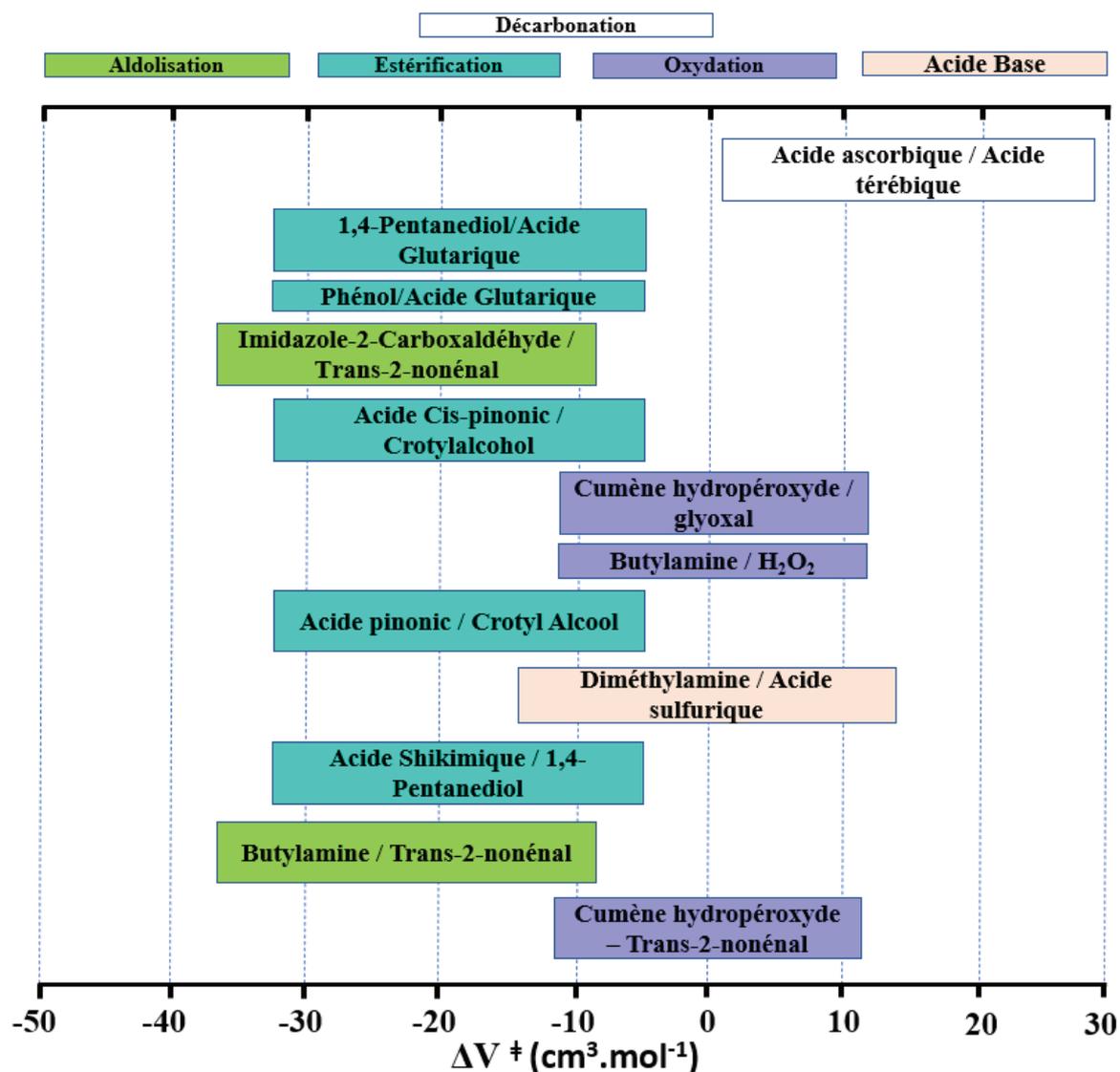


Figure 4.1: Mélange réactionnel réalisé dans le système P1

Différents mélanges réactionnels étaient réalisés (6 par expériences), afin de réaliser un « screening » de l'impact de la pression sur plusieurs systèmes chimiques (réactions) en même temps. Sur l'ensemble des mélanges réactionnels étudiés, quatre d'entre eux ont montré un intérêt. Notamment les mélanges de l'acide ascorbique avec l'acide térébique, de

l'hydroperoxyde de cumène (CHP) en présence de trans-2-nonéanal (T2N), du T2N en présence d'imidazole-2-carboxaldéhyde (I2C) et de la diméthylamine (DMA) en présence d'acide sulfurique (SA). Sur ces 4 réactions, deux réactions ont été étudiées plus en détails ; celle du T2N en présence de CHP et celle de SA avec DMA. Ces réactions ont notamment permis de pointer quelques limitations du système P1.

4.1.2. Observations des résultats

4.1.2.1. Réaction du trans-2-nonéanal avec l'hydroperoxyde de cumène

La Figure 4.2 montre les spectres d'absorbance du CHP en violet et du T2N en bleu. Ils admettent un pic important à 205 nm et 226 nm, respectivement.

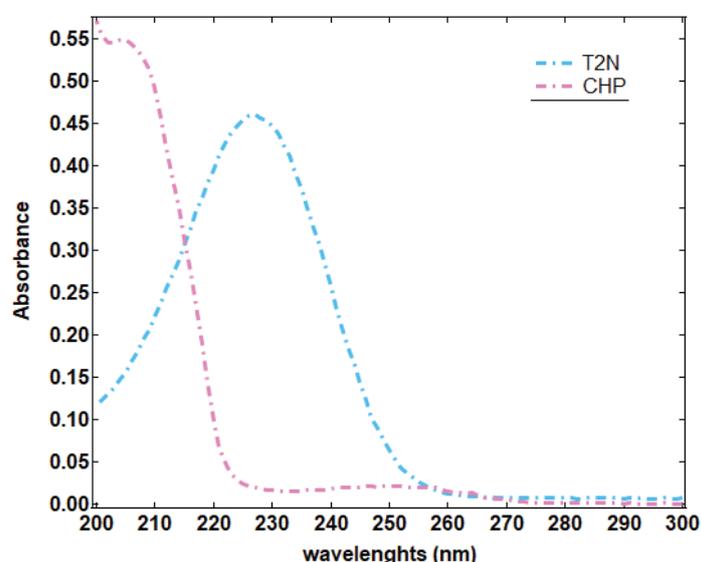


Figure 4.2: Spectre d'absorbance du trans-2-nonéanal (T2N) en bleu et de l'hydroperoxyde de cumène (CHP) en violet

La Figure 4.3, représente les spectres d'absorbance du mélange du T2N avec le CHP, avec en rouge, l'absorbance initiale (t_0), en jaune-marron et vert, celles à pression atmosphérique et à 125 bar, respectivement, après un temps d'exposition d'environ 6h (A), 16h (B), 17h (C) et 65h (D). Chaque condition expérimentale a été répétée 3 fois.

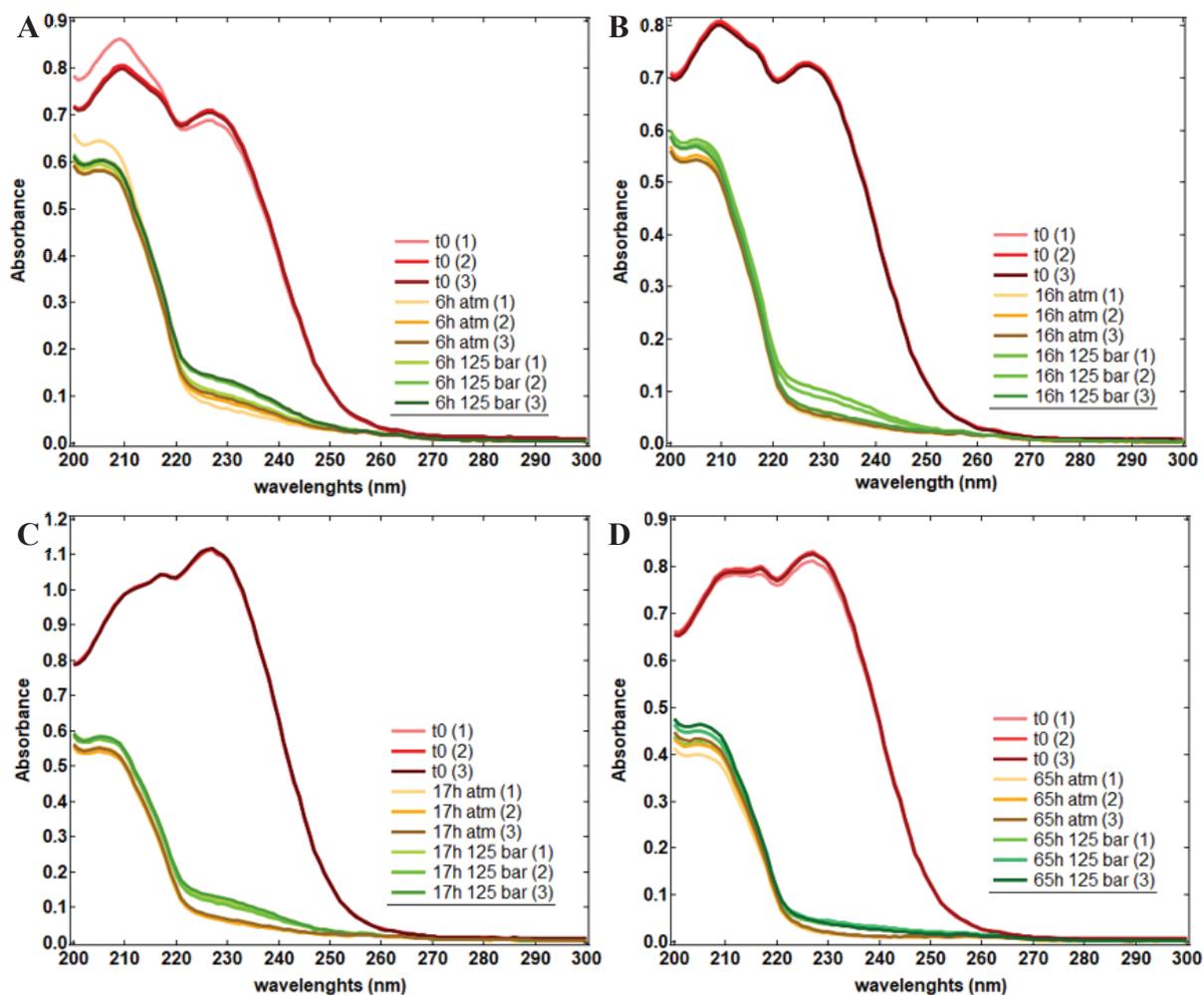


Figure 4.3 : Répétitions d'expériences de la réaction de l'hydroperoxyde de cumène [$5 \cdot 10^{-4} M$] en présence trans-2-nonénal [$5 \cdot 10^{-4} M$]. A, B, C et D représentent les absorbances de 3 échantillons à pression atmosphérique en jaune-orange et à 125 bar en vert après respectivement 6h, 16h, 17h et 65h.

Parmi les résultats présentés Figure 4.3, l'expérience présentée sur la Figure 4.3C montre une absorbance plus importante à 226 nm (≈ 1.1 vs ≈ 0.8), ce qui, comparé aux autres expériences A, B et C représentent une augmentation de 30 à 50%. De la même façon, le pic d'absorbance à 205 nm est également plus important. Cette augmentation est associée à une concentration plus importante de T2N pour cette expérience. Afin de comparer les résultats obtenus, l'absorbance à 205 nm et 226 nm a été normalisée par l'absorbance initiale. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.4, avec, respectivement, en jaune et en vert, l'absorbance normalisée pour les échantillons à pression atmosphérique et à 125 bar, à 205 nm (A) et 226 nm (B). L'incertitude pour ces points correspond à trois répétitions d'expériences. Les points en rouge correspondent à l'absorbance initiale normalisée. L'incertitude sur ces points correspond à une fois l'écart type sur l'ensemble des analyses réalisées à l'instant initial, soit 12 répétitions.

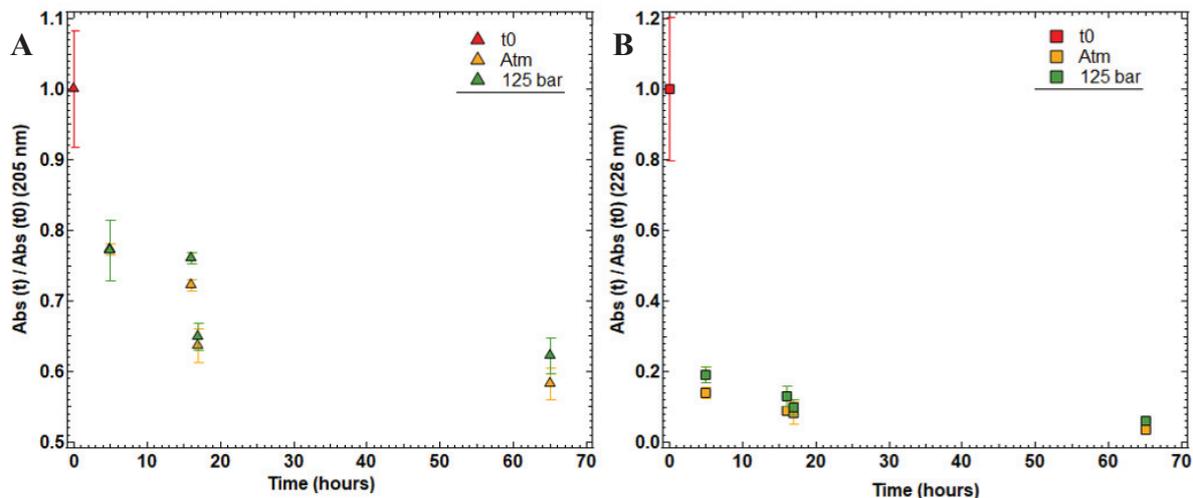


Figure 4.4: Évolution de l'absorbance normalisée par $A(t_0)$ de la réaction de l'hydroperoxyde de cumène avec le *trans*-2-nonénal. Absorbance à (A) 205 nm et (B) 226 nm.

Les résultats montrent une variation générale à 205 et 226 nm identique. Cependant, les incertitudes importantes ne permettent pas de conclure sur l'impact de la pression sur cette réaction. De plus, la décroissance à 226 nm (T2N) est bien plus importante que celle à 205 nm (CHP). La décroissance du T2N étant plus importante que celle du CHP, ce composé a été étudié seul dans les sachets afin de vérifier sa stabilité.

La Figure 4.5 représente l'absorbance du T2N pour deux conditions expérimentales. En rouge, l'expérience est réalisée dans une petite flasque fermée et en bleu, l'expérience est réalisée dans un sachet utilisé pour les expériences sous pression. On peut voir que lorsque l'expérience est réalisée dans une flasque, l'absorbance après 90 min du T2N ne varie

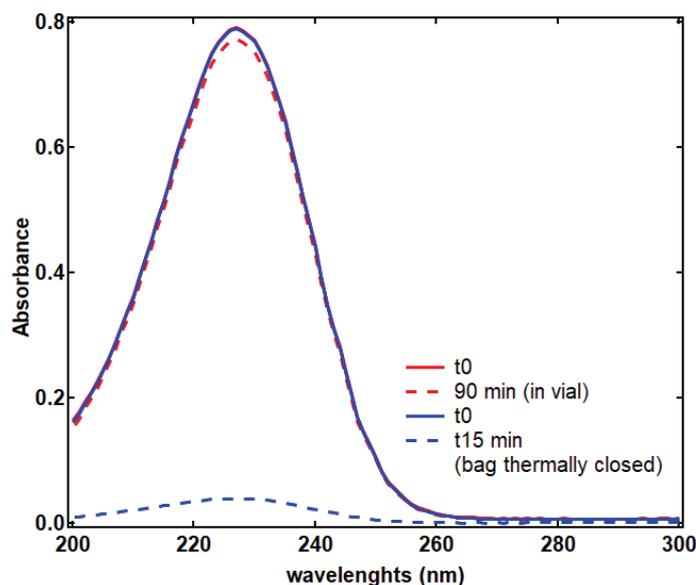


Figure 4.5: Impact de la soudure sur l'absorbance du *trans*-2-nonénal

pratiquement pas. Cependant, lorsque le composé est disposé dans un sachet et que ce dernier est fermé thermiquement, l'absorbance du T2N décroît fortement après 15 min seulement. Cette expérience montre que le T2N est impacté par le sachet et/ou la fermeture thermique de ce dernier. Les variations observées ne sont donc pas dues uniquement à une possible réaction entre le T2N et le CHP. La stabilité du CHP n'ayant pas été étudiée, il est impossible de conclure ici si la décroissance du pic à 205 nm correspond à une réaction avec le T2N ou à des réactions avec les produits de dégradation du T2N. Au vu de ces résultats, cette réaction n'a pas été étudiée davantage.

4.1.2.2. Réaction du diméthylamine avec l'acide sulfurique

La Figure 4.2, montre les spectres d'absorbance du DMA en bleu et du SA en violet (1×10^{-3} M). Le SA ne présente aucun pic d'absorbance tandis que le DMA montre une augmentation de l'absorbance au-dessus de 220 nm.

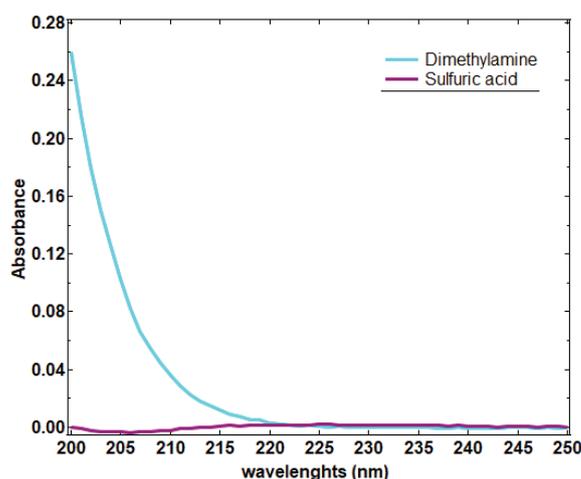


Figure 4.6: Absorbance de l'acide sulfurique [$1 \cdot 10^{-3}$ M] (violet) et de la diméthylamine [$5 \cdot 10^{-4}$ M] (bleu)

Le code couleur utilisé sur la Figure 4.7 est le même que celui utilisé pour la Figure 4.3. On peut voir que l'absorbance initiale mesurée du mélange DMA en présence de SA est très faible (proche de zéro), alors que séparément le DMA affiche une absorbance à 200 nm de 0.28. La mise en présence du DMA avec SA conduit directement à une diminution de l'absorbance du DMA. Cependant, on peut voir sur deux expériences (A, B et D) la présence d'un pic d'absorbance à 226 nm (210 à 250 nm). Ce pic est notamment observable avec une absorbance plus importante pour les expériences A, B et C à pression atmosphérique contrairement aux expériences à 125 bar après 6h, 16h et 17h d'expériences, respectivement. Ce pic se forme au cours du temps, il correspond donc à des produits de réactions absorbant à ces longueurs d'ondes qui seraient, notamment, initialement présents dans les deux expériences A, B et D. Sur les spectres d'absorbance obtenus après 65h d'exposition (expérience D), le pic à 226 nm

n'est plus observable et la différence entre un échantillon à pression atmosphérique et un échantillon à 125 bar est clairement observable avec la formation de deux bandes d'absorbances différentes.

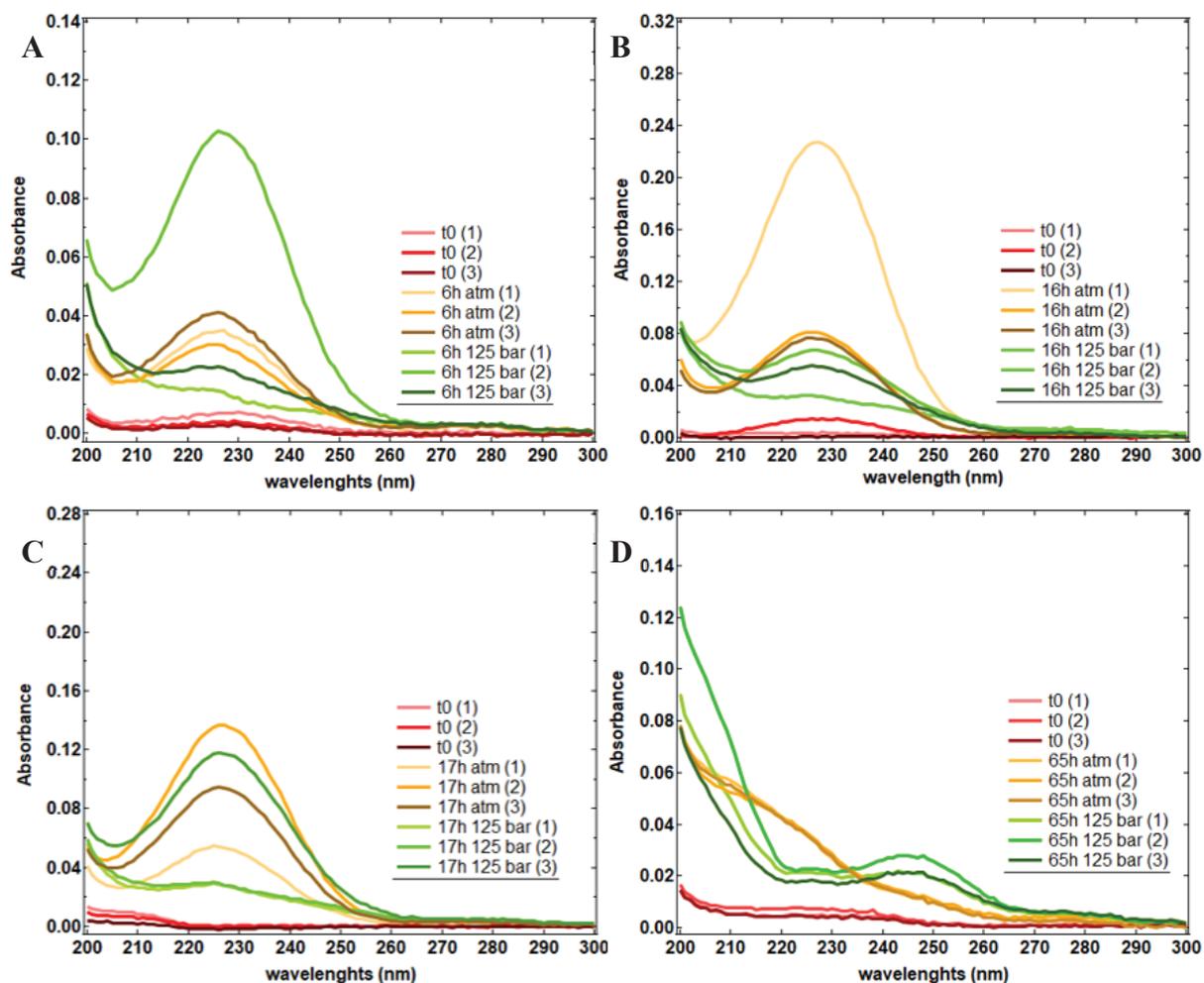


Figure 4.7: Répétitions d'expériences de la réaction diméthylamine en présence d'acide sulfurique. A, B, C et D représentent les absorbances de 3 échantillons à pression atmosphérique en jaune-orange et à 125 bar en vert après respectivement 6h, 16h, 17h et 65h.

Afin de comprendre le comportement des produits de formation, l'absorbance à 226 nm a été suivie (Figure 4.9). De façon générale, une absorbance plus importante dans les échantillons à pression atmosphérique comparés aux échantillons à 125 bar a été observée. Cependant, la répétabilité des expériences est très mauvaise. Bien que la tendance générale soit la même, la variabilité moyenne de l'absorbance à 226 nm varie respectivement de [1%-36%] et [2%-35%] pour les échantillons à pression atmosphérique et 125 bar, respectivement.

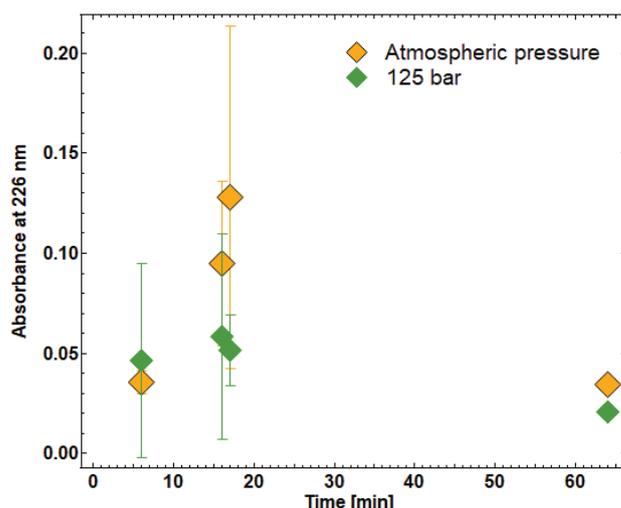


Figure 4.9: Variabilité expérimentale de la longueur d'onde à 226 nm, pour les échantillons à pression atmosphérique (en jaune) et 125 bar (en vert) à différents temps 6h, 16h, 17h et 64h.

De façon similaire aux expériences T2N en présence de CHP, la variabilité observée sur la Figure 4.9, peut-être due aux composés seuls. Pour cela, trois répétitions d'expériences ont été réalisées, Figure 4.8, avec des échantillons de SA et DMA disposés seuls dans les sachets pendant 17h. Pour une meilleure visualisation, les courbes d'absorbances ont été moyennées et les barres d'erreurs représentent l'écart type des trois répétitions d'expériences. Dans le cas du DMA (A), l'absorbance maximale diminue de 20 % à pression atmosphérique et de 53 % à 125 bar. Le SA (B) quant à lui, montre une augmentation des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm à pression atmosphérique et à 125 bar. Cette augmentation est plus prononcée à 125 bar qu'à pression atmosphérique. Ces résultats montrent une modification des réactifs sous pression et à pression atmosphérique dans les sachets.

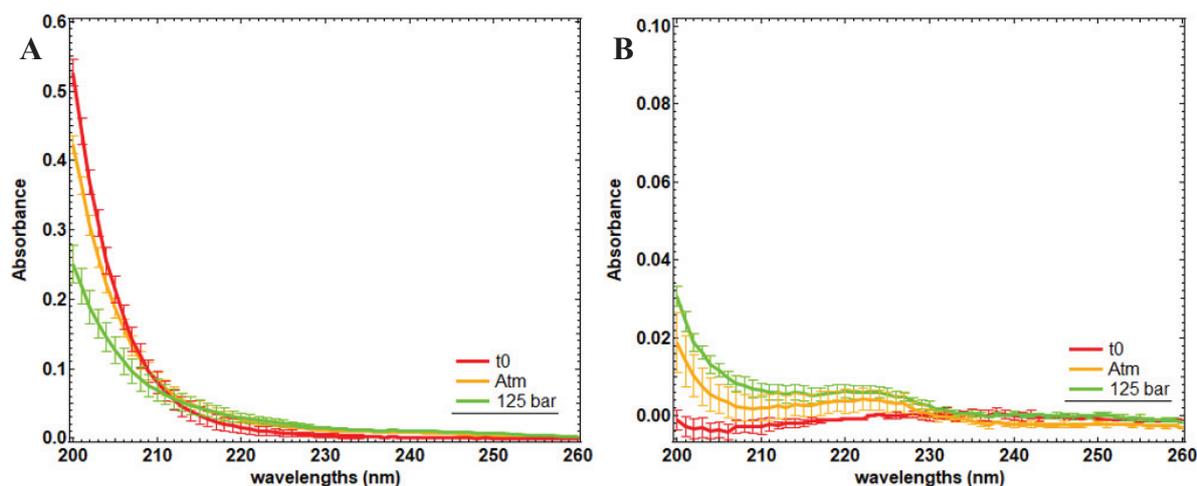


Figure 4.8: Absorbance moyenne de trois répétitions d'expériences pour A) le DMA [$5 \cdot 10^{-4} M$] et B) l'acide sulfurique [$1 \cdot 10^{-3} M$] analysées après 17h à pression atmosphérique en jaune-orange et 125 bar en vert.

Au regard des résultats obtenus avec la réaction entre le CHP et le T2N, testée dans le même temps, le manque de répétabilité des expériences (Figure 4.9) peut être induit par les modifications des composés initiaux, une interaction des réactifs avec le sachet ou encore à l'impact de la soudure thermique des sachets. Aucun test complémentaire n'a été réalisé pour confirmer ces deux dernières hypothèses. Cette réaction n'a pas été étudiée plus en détail dans le système P1. En effet, la dégradation des composés nous a amené à commencer l'étude des réactions à haute pression avec le système P2.

4.1.2.3. Réaction de l'acide ascorbique avec l'acide térébique

Deux autres mélanges réactionnels ont montré un intérêt à être étudié sous pression : l'acide ascorbique en présence d'acide térébique, et l'imidazole-2-carboxaldéhyde en présence de trans-2-nonéanal (voir Figure 4.10). L'étude de ces mélanges n'a pas été plus approfondie. En effet, au regard des résultats obtenus et présentés dans les deux sous parties précédentes, les résultats obtenus Figure 4.5A, sont probablement issus de la décomposition thermique du T2N. La réaction de l'acide ascorbique en présence d'acide térébique, Figure 4.10B, montre en pointillé bleu l'absorbance de l'acide térébique et en pointillé rose celle de l'acide ascorbique. Pour cette réaction, seule l'absorbance de l'acide ascorbique peut être suivie. On note notamment une décroissance de ce pic au cours des expériences à pression atmosphérique et sous pression (500 bar). De plus, cette décroissance est plus importante à 500 bar comparée à la pression atmosphérique. Cette décroissance peut être due simplement à la dégradation de l'acide ascorbique qui semblerait être accélérée sous pression. Cependant, plus d'expériences

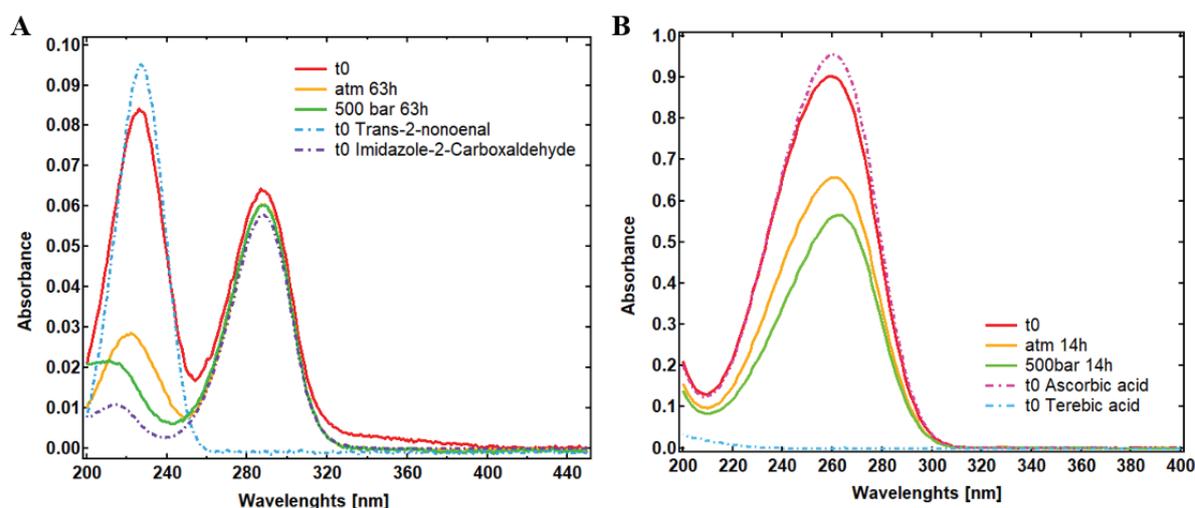


Figure 4.10: Absorbance des mélanges réactionnels : A) trans-2-nonéanal [$5.10^{-4}M$] en présence d'imidazole-2-carboxaldéhyde [$2.10^{-3}M$] et B) acide ascorbique [$1.10^{-3}M$] en présence d'acide térébique [$9.10^{-5}M$]. Les courbes en pointillé présentent les composés seuls. Les courbes pleines représentent les analyses des solutions réalisées initialement (en rouge), après 14h à pression atmosphérique (en orange) et à 500 bar (en vert).

sont nécessaires pour confirmer les résultats obtenus. Ces expériences n'ont pas été réalisées. En effet, l'observation du phénomène de dégradation des échantillons a conduit à changer de système pression. Par conséquent, aucune autre investigation sur cette réaction n'a été réalisée dans le système P1. De plus, l'acide ascorbique se dégradant dans l'inox, cette réaction n'a pas pu être étudiée avec le système P2 (voir Figure 4.11).

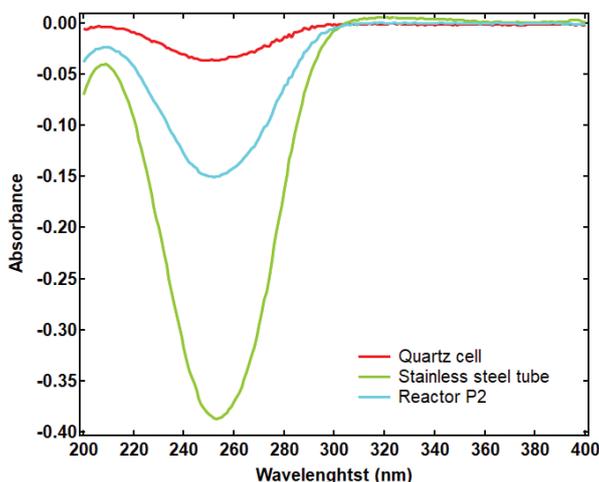


Figure 4.11: Dégradation de l'acide ascorbique dans l'eau pendant une heure dans une cuve en quartz (rouge), un tube inox (en vert) et le réacteur P2 en bleu. Référence prise sur l'acide ascorbique.

4.1.3. Passage du système P1 au système P2

Les avantages du système P1:

- possibilité d'étudier plusieurs réactions chimiques en même temps ;
- possibilité de réaliser plusieurs répétitions de l'expérience en une fois ;
- aucune limitation sur la concentration des composés chimiques qui absorbent la lumière ;
- L'échantillon peut être dilué en sortie d'expérience.

Les limitations du système P1 :

- un seul point par expérience, il faut répéter l'expérience autant de fois que nécessaire afin de déterminer une cinétique ;
- le temps de préparation des échantillons (~ 1 heure) ;
- impossibilité d'étudier des réactions photochimiques qui sont parmi les plus importantes dans la formation et l'évolution des AOS ;
- le scellement des sachets était toujours vérifié, cependant, des fuites peuvent se produire lors de la mise sous pression et mettre en contact l'eau de mise sous pression et les échantillons ;

- certains composés chimiques peuvent réagir avec les sachets utilisés pour mettre les échantillons sous pression ;
- la soudure thermique peut détériorer les composés disposés dans les sachets.

Le système P2 a été pensé et développé afin de suivre in situ, l'évolution des réactions chimiques sous pression mais également afin d'étudier l'implication de la pression sur les réactions photochimiques. Par suite des problèmes rencontrés sur le système P1, il a été décidé d'utiliser le système P2. En plus de s'affranchir des problèmes rencontrés avec le système P1, celui-ci permet également de réduire le temps de préparation des échantillons (de quelques secondes à 5 minutes). Cependant, ce système possède quelques limitations. Les réactions chimiques étudiées sont réalisées une par une. La méthode de nettoyage de ce système est plus contraignante et a demandé des optimisations. Contrairement au système P1, les concentrations des composés utilisés doivent être ajustées. L'absorbance étant réalisée en direct, si celle-ci est trop importante, le composé va « saturer » le détecteur. La réaction ne pourra, par conséquent, pas être étudiée à une concentration trop élevée.

4.2. Développement et optimisation du système P2

Le système P1 a été utilisé afin de réaliser un « screening » des réactions chimiques. Cependant, ce dernier avait quelques limitations qui, ajoutées aux problèmes rencontrés au cours des expériences (voir plus haut), nous a amené à changer de système expérimental. Le nouveau système (P2), fabriqué par TOP Industrie, a été pensé pour optimiser le suivi des expériences sous pression et également l'étude de réaction photochimique. Son optimisation a été réalisée au cours de cette thèse et va être détaillée dans les prochaines parties.

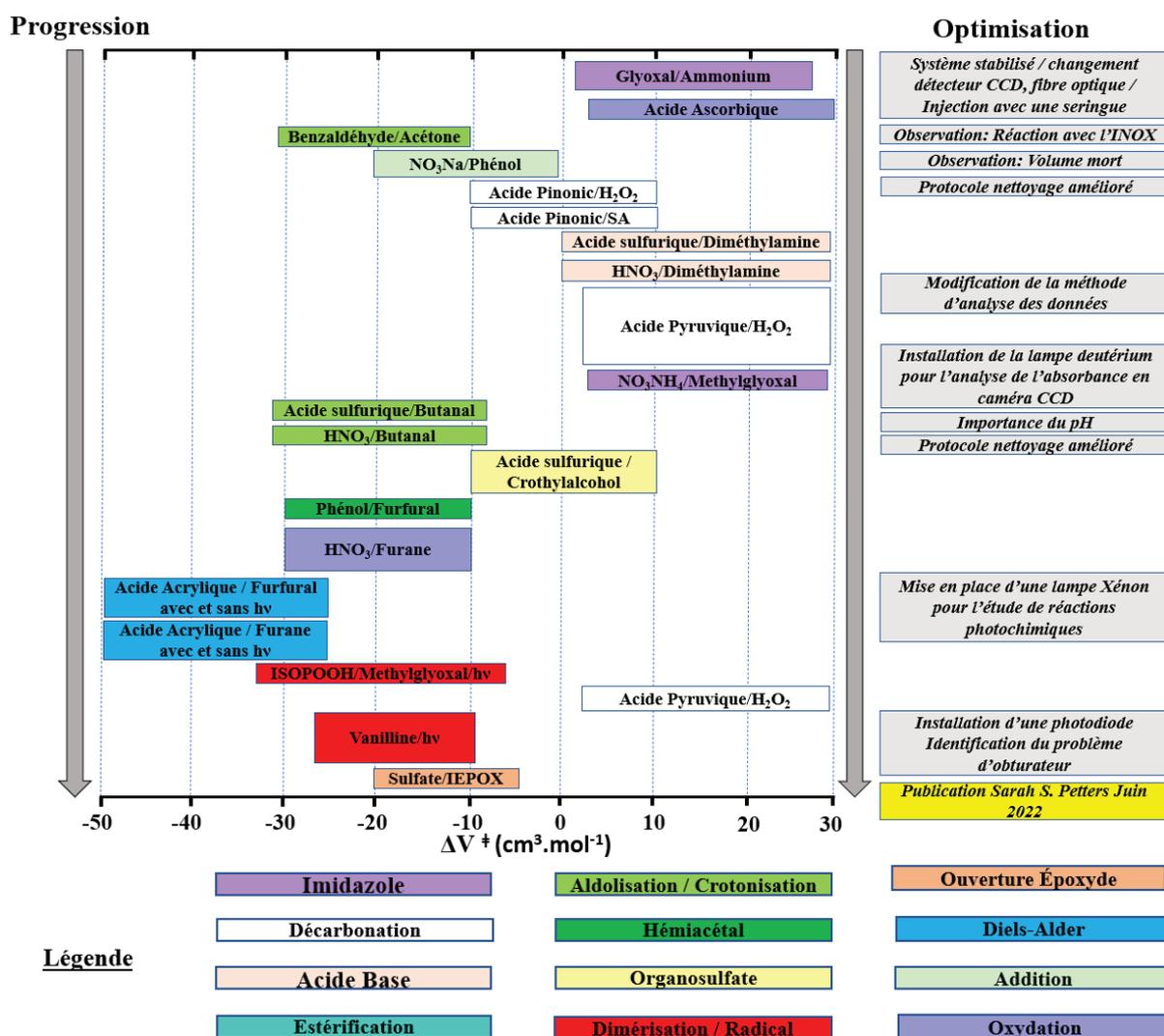


Figure 4.12: Réactions chimiques testées et évolution du système expérimental au cours de ce travail de thèse. L'axe des x représente la variation de volume suggérée pour les réactions testées. L'axe des y représente la chronologie des expériences et des optimisations réalisées dans le système pression. Dans les notes, « hv » signifie que la réaction photochimique a été étudiée.

La Figure 4.12 représente les réactions chimiques réalisées avec le système P2. L'axe des x représente la variation de volume suggérée pour les mélanges réactionnels et l'axe des y représente la chronologie des expériences avec les optimisations réalisées sur le système.

L'ensemble des réactions étudiées ne sera pas détaillé dans ce manuscrit. Seules 2 réactions seront détaillées dans les prochaines parties : la réaction photochimique de la vanilline est présentée dans le Chapitre 5, et la réaction de l'acide pyruvique avec le peroxyde d'hydrogène qui a été étudiée durant une longue partie de ce travail de thèse.

4.2.1. État initial du système pression

La première version du système P2 est représentée sur la Figure 4.13. Pour rappel, la version finale du système P2 est présentée sur la Figure 2.3.

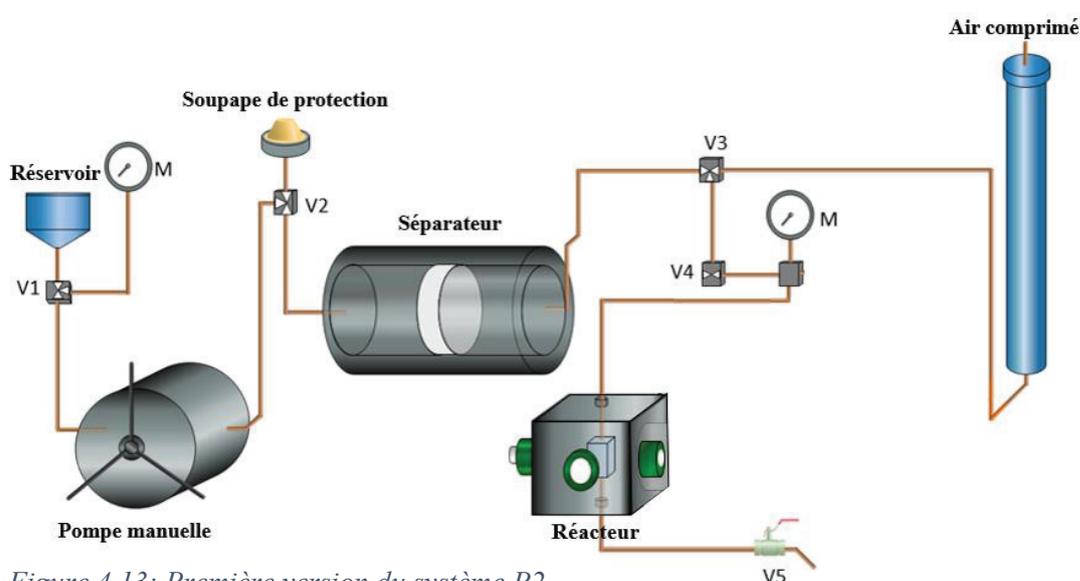


Figure 4.13: Première version du système P2

4.2.2. Optimisation du système P2

4.2.2.1. Stabilité du signal : détection modifiée par la Caméra CCD et la Fibre Optique

Dans la première version du système sous pression, une lampe Xénon (Xenon Short Arc Lamp UXL-150S) était utilisée comme lampe d'analyse en combinaison avec une caméra CCD. Un obturateur était également disposé et contrôlé à une fréquence de 4 ouvertures par seconde (Figure 4.14). De cette manière, l'absorbance des solutions dans le réacteur était mesurée à une fréquence d'un point moyenné toutes les 3 minutes. L'obturateur était utilisé pour limiter les processus photochimiques pouvant être induits par la lampe d'analyse. De plus, l'absorbance

des composés n'était observable qu'au-dessus de 235 nm dû à la transmission des fenêtres saphir (0% à 230 nm et environ 80% à 235 nm).

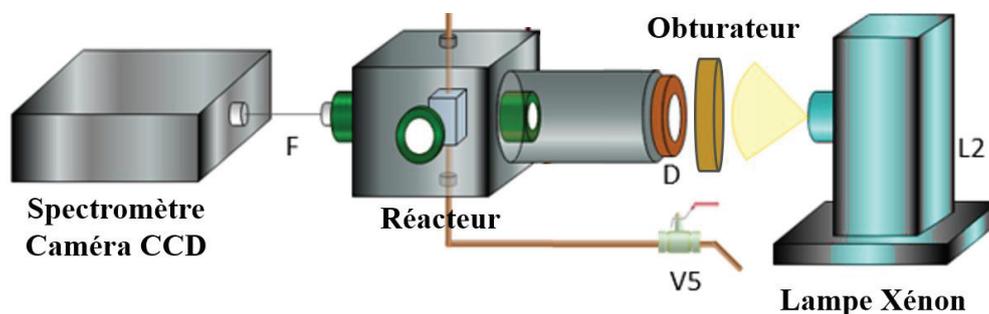


Figure 4.14: Mise en place de l'obturateur, de l'adaptateur de la fibre optique, d'une caméra CCD et d'un dispositif pour éviter les lumières parasites

Pour observer l'évolution de l'absorbance des produits ou réactifs, la ligne de base était réalisée sur la solution à étudier. Ainsi, des valeurs négatives indiquent une consommation des réactifs, et une augmentation de l'absorbance était synonyme de formation de produits (valeurs positives). Afin de vérifier le bon fonctionnement du système, il a été testé tout d'abord avec la réaction du glyoxal en présence de sulfate d'ammonium (préalablement étudié par Riva et al., 2021). Cette première série d'expériences (Figure 4.15) a permis d'identifier plusieurs dysfonctionnements.

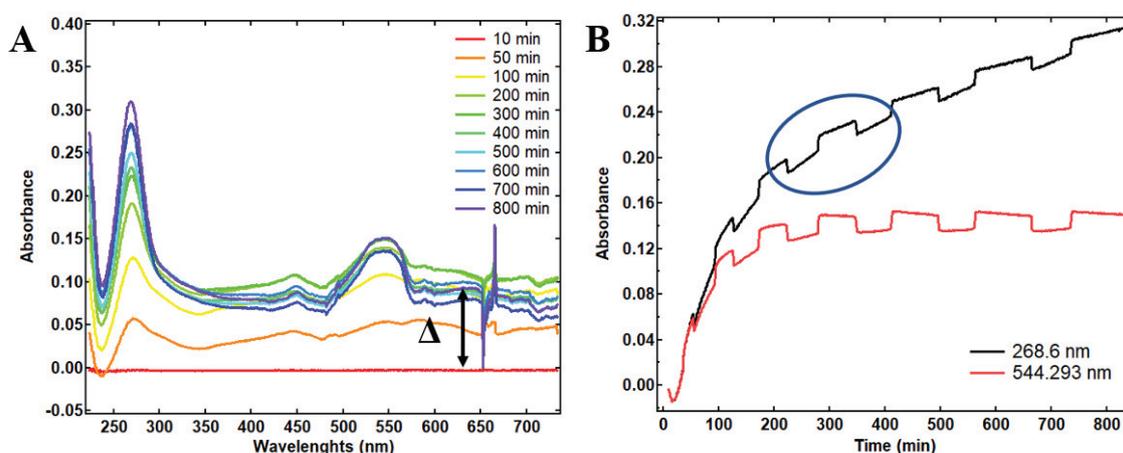


Figure 4.15: Réaction du glyoxal avec le sulfate d'ammonium (SA). $[SA] = 0.25M$; $[Glyoxal] = 0.25M$
A) Évolution au cours du temps de l'absorbance entre 230 et 740 nm, B) Suivi de l'évolution de deux longueurs d'ondes : 286 nm et 544 nm.

Des variations importantes de la ligne de base se produisaient au cours des expériences (Figure 4.15A), qui étaient indépendantes de la formation des produits d'oxydation. De plus, des variations en créneaux et à intervalles constants étaient observables au cours de l'expérience faisant chuter, puis remonter l'absorbance (Figure 4.15B). Ces observations ont été associées à une mauvaise stabilité du système expérimental. La détection de l'intensité lumineuse étant sensible aux moindres variations, le système pression et les composants optiques utilisés ont

été fixés sur une table optique pouvant absorber les vibrations et permettre ainsi d'optimiser la stabilité du système. De plus, un adaptateur a été créé pour fixer la fibre optique en sortie de la fenêtre du réacteur pression (Figure 4.16).

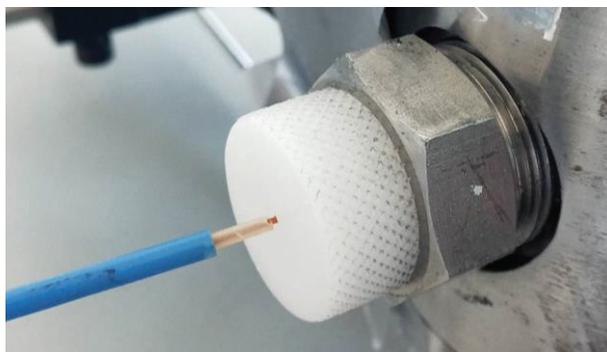


Figure 4.16: Adaptateur pour connecter la fibre optique sur la fenêtre saphir.

Pour étudier la stabilité du signal, des tests ont ensuite été réalisés avec de l'eau, pour se focaliser uniquement sur la partie instrumentale. La Figure 4.17A présente les résultats de l'évolution du signal pour un réacteur ne contenant que de l'eau. Une augmentation de l'absorbance sur l'ensemble des longueurs d'onde peut être observée. Les signaux en créneaux ne sont cependant plus présents. Le système étant fixé, ces variations ne peuvent être dues qu'aux variations instrumentales. Plusieurs parties du système peuvent en être à l'origine : la fibre optique, le détecteur et la lampe.

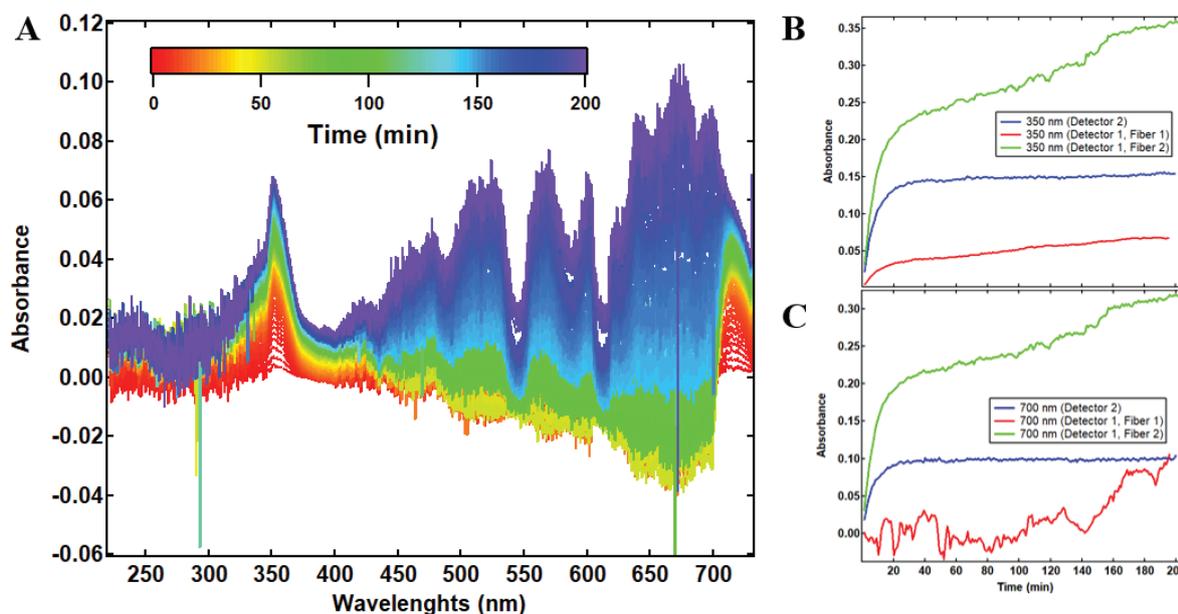


Figure 4.17: A) Évolution de l'absorbance dans le système pression ne contenant que de l'eau. Suivi de la longueur d'onde à B) 350 nm et C) 700 nm pour la même expérience que A) mais réalisé avec 2 détecteurs CCD différents ainsi que pour le détecteur 2, la modification de la fibre optique.

Les premières vérifications réalisées ont été celles de la fibre optique et de la caméra CCD. Les Figure 4.17B et C présentent l'évolution de 2 longueurs d'onde, à 350 et 700 nm pour différentes expériences : le détecteur (1) et fibre optique (1) ou détecteur (1) et une fibre optique (2). Pour finir un autre détecteur CCD (2) a été testé avec la fibre optique (1). La première observation est, pour le détecteur (1), que l'absorbance aux longueurs d'ondes de 350 et 700 nm augmentait au cours du temps. Contrairement au détecteur (1), le détecteur (2) ne montre aucune variation au cours du temps, une fois la stabilisation du signal atteinte (après 20 min). Le changement de fibre optique a permis d'augmenter sensiblement l'intensité lumineuse recueillie. Il est également à noter qu'un changement de lampe Xénon a aussi été opéré, celle-ci provoquait des variations sur les mesures d'absorbance (aucun enregistrement). Par conséquent, les tests suivants ont été réalisés avec le détecteur (2) et la fibre optique (2). Les modifications apportées ont permis de corriger les variations importantes de l'absorbance au cours du temps, comme présenté Figure 4.18.

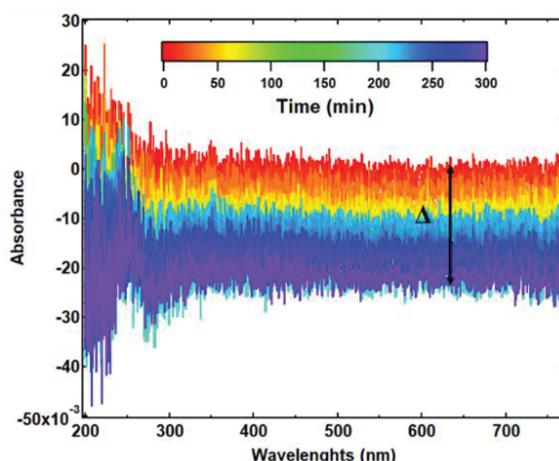


Figure 4.18 : Variation de l'absorbance au cours du temps sur de l'eau.

Le système étant plus stable, la réaction du sulfate d'ammonium en présence de glyoxal a été de nouveau étudiée. Les nouveaux résultats sont présentés sur la Figure 4.19. Les résultats obtenus montrent qu'une modification anormale du spectre d'absorbance apparaît au début de la réaction (Figure 4.19A). Pour vérifier cette décroissance, la réaction du sulfate d'ammonium a été réalisée dans une cuve en quartz et n'a pas montré ce comportement. Une des hypothèses est que l'un des réactifs ou des produits de formation de la réaction réagit avec le système (acier inoxydable, inox) et modifie l'absorbance. Bien qu'une variation sous pression soit observée entre 500 bar et la pression atmosphérique (Figure 4.19B) et reste cohérente avec les résultats précédents de Riva et al., 2021, cette réaction ne peut pas être étudiée dans ce système expérimental.

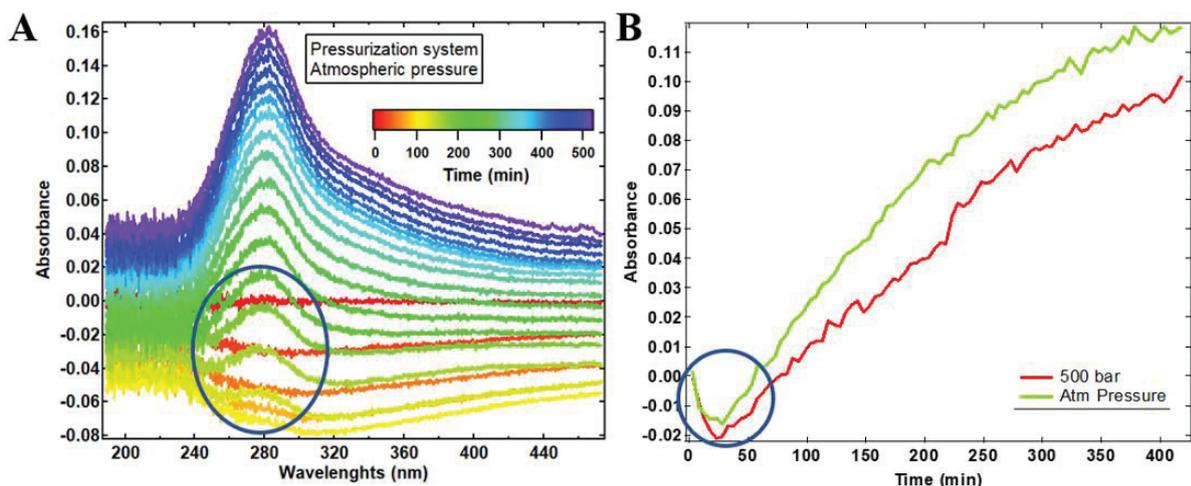


Figure 4.19 : A) Suivi de l'absorbance de la réaction du glyoxal en présence de sulfate d'ammonium. B) Suivi de la longueur d'onde à 280 soustrait par l'absorbance à 460 nm. La réaction a été réalisée à 500 bar et à pression atmosphérique.

4.2.2.2. Réaction avec le réacteur

A la suite des résultats précédents, avant chaque expérience utilisant un nouveau composé chimique, sa réactivité dans l'inox était étudiée. Pour cela, des tubes inox ont été remplis avec

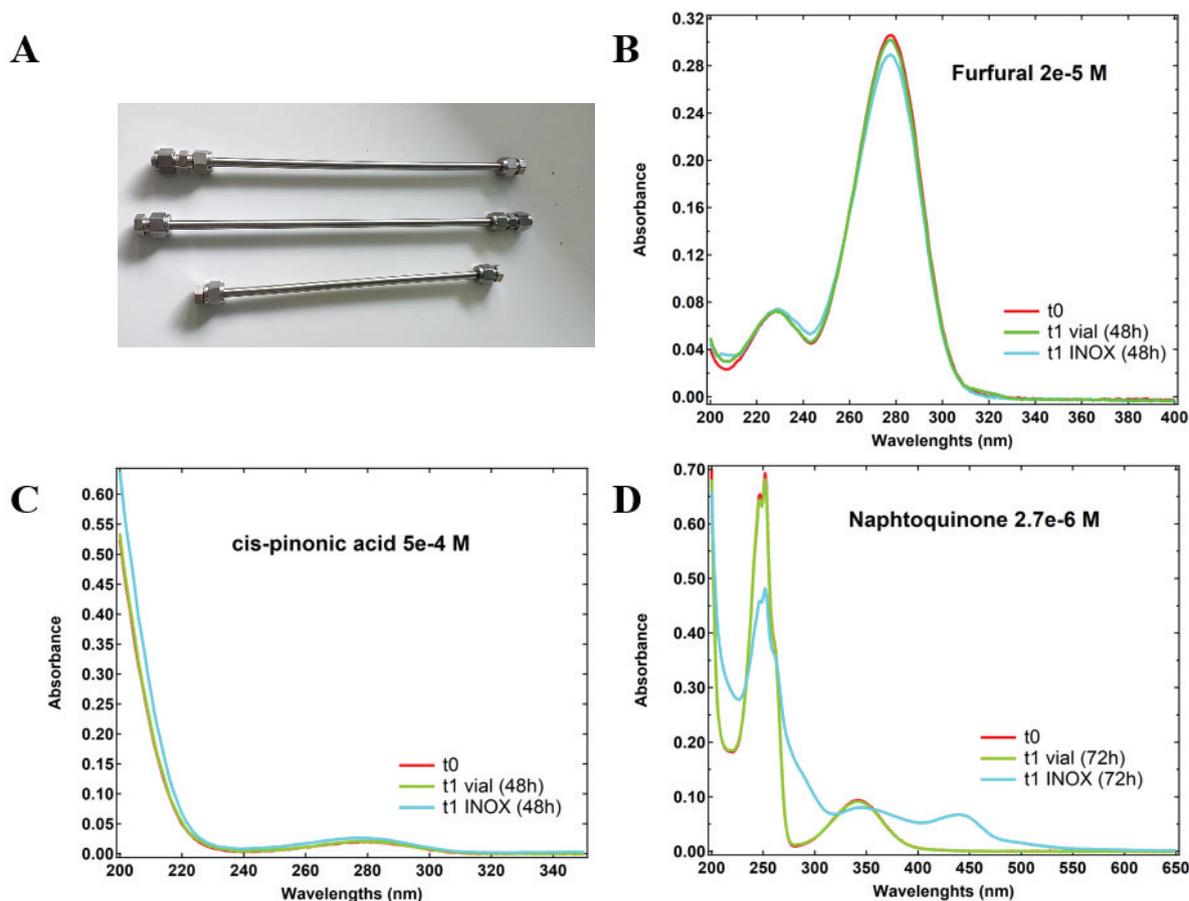


Figure 4.20: Étude de l'impact de l'inox sur les composés chimiques utilisés. A) Tubes inox utilisés. Absorbance du B) Furfural à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, C) l'acide cis-pinonic $5,4 \cdot 10^{-4}$ M, D) de la naphthoquinone $2,6 \cdot 10^{-6}$ M.

la solution d'intérêt et les absorbances étaient comparées aux absorbances initiales après un temps d'exposition variant de 48 à 72h (Figure 4.20).

Les résultats obtenus montrent que certains composés tels que le furfural et l'acide cispinonic ne sont pas impactés. En comparaison, l'absorbance de la naphthoquinone est entièrement modifiée dans les tubes inox (après 72h). L'analyse des composés chimiques permet de vérifier leur possible réaction dans le réacteur sous pression, par conséquent lorsque le spectre d'absorbance UV-Visible montrait une variation importante avec la formation de nouvelles bandes d'absorbance, le composé n'était pas utilisé dans le système pression.

4.2.2.3. Dilution et volume mort dans le système

Une expérience réalisée avec le benzaldéhyde (Figure 4.21) a permis de montrer que l'échantillon pouvait être dilué dans le réacteur haute pression. En effet, ce composé était stable dans le système expérimental. Cependant, lorsque celui-ci était ajouté dans le réacteur, l'absorbance obtenue (courbe jaune) comparée à l'absorbance de la solution mère non injectée dans le système (courbe rouge), montrait une diminution d'absorbance d'environ 20%. De plus, lorsqu'un plus grand volume de solution était retiré (courbes vertes à violets), l'absorbance du composé remontait. Une des explications est venue des connexions d'entrée et de sortie du réacteur.

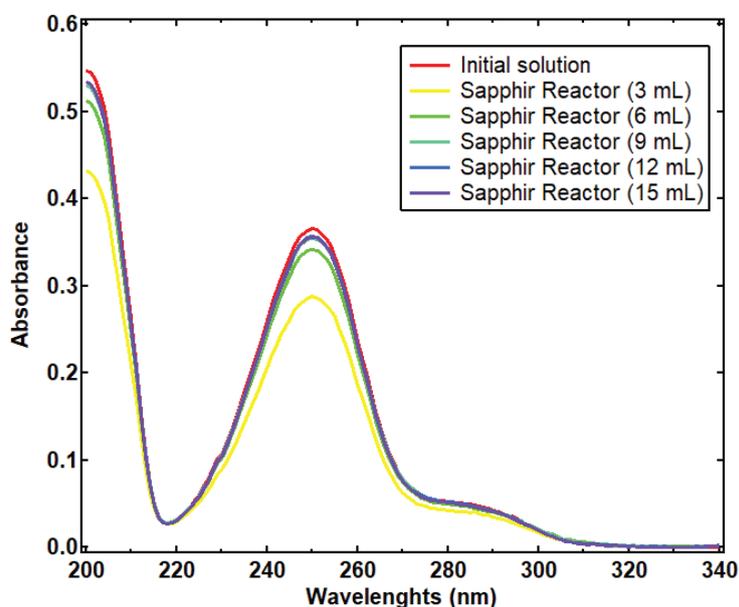


Figure 4.21: Absorbance du benzaldéhyde réalisée à l'aide du spectromètre UV-Visible. Vérification de la dilution des échantillons dans le réacteur pression. Les mL indiqués correspondent au volume de solution retiré et analysé au fur et à mesure que le réacteur était vidé.

Initialement, le liquide entrant par le haut du réacteur et sortait par le bas (Figure 4.13). Par conséquent, bien que le système fût purgé avant toutes les expériences, une partie du liquide pouvait rester bloquée dans des volumes « morts » du réacteur haute pression. Une partie des composés chimiques formés lors des différentes expériences pouvaient rester dans ces volumes « morts » lors des nettoyages successifs. Pour remédier à cela, une première approche a été de monter le réacteur en pression à chaque rinçage du système. La pression augmentant, le liquide remplit l'intégralité du réacteur qui était ensuite retiré.

Par la suite, pour plus de facilité, les connexions du haut et du bas du réacteur ont été inversée (Figure 4.22). Le liquide arrivant par le bas, il remplit désormais l'intégralité du réacteur, ce qui permet de nettoyer et de purger le réacteur saphir dans son intégralité.

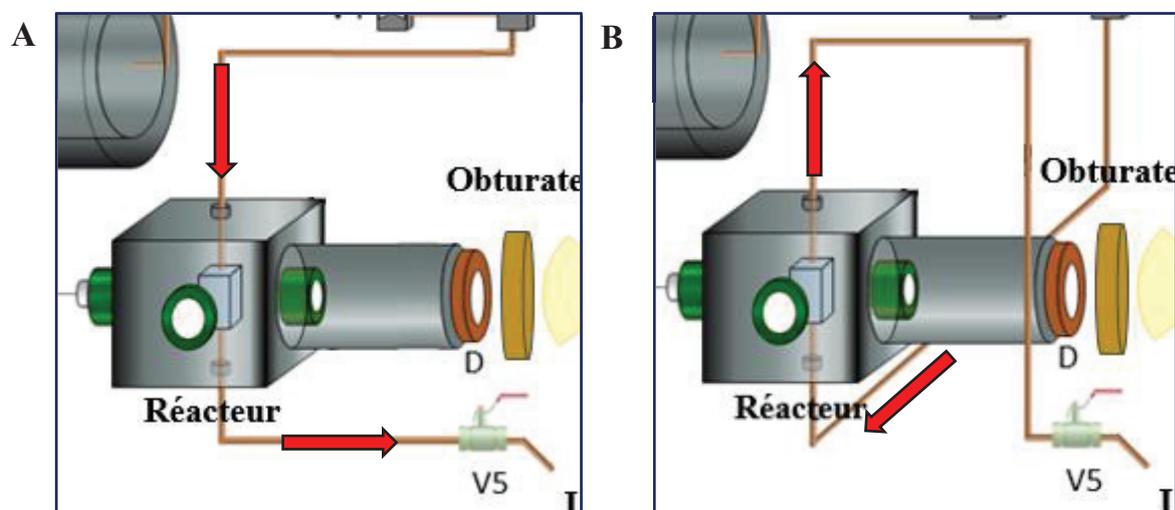


Figure 4.22: Inversion de l'entrée et la sortie du réacteur pression. A) Avant, B) Après.

4.2.2.4. Optimisation du traitement des spectres d'absorbance en fonction du temps

Pour expliquer l'optimisation des traitements des données cinétiques, les expériences étudiant la réaction de l'acide pyruvique avec le peroxyde d'hydrogène sont présentées ici.

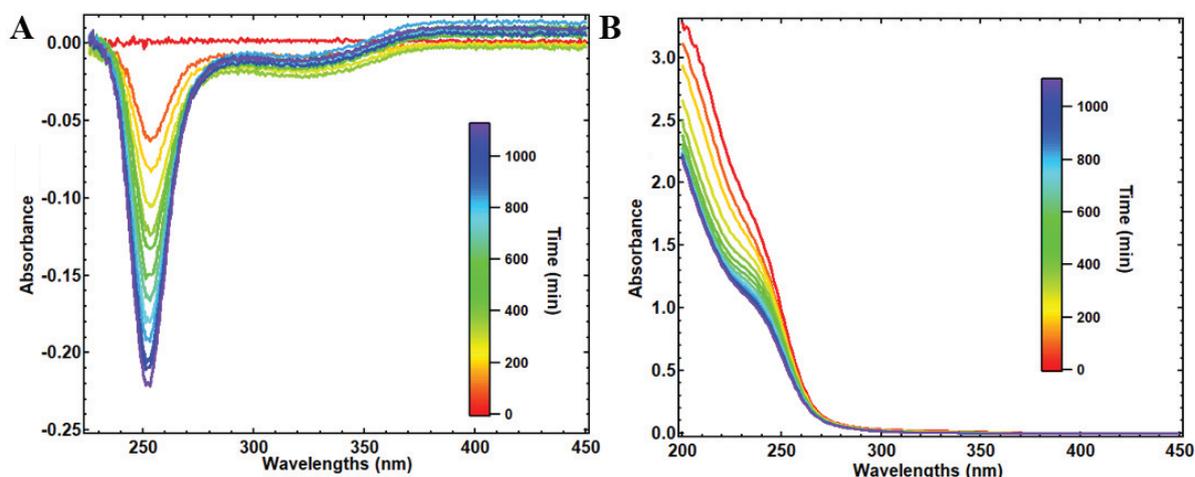


Figure 4.23: Analyse de la décroissance de l'absorbance de la réaction entre l'acide pyruvique et le peroxyde d'hydrogène A) avec la caméra CCD dans le réacteur saphir B) dans une cuve quartz et analysée avec le spectromètre UV-Visible

Lors de ces expériences, la décroissance de l'absorbance (dû à la décomposition de l'acide pyruvique) était suivie avec la caméra CCD dans le réacteur sous pression (Figure 4.23A) mais également dans une cuve quartz et analysée avec le spectromètre UV-Visible (Figure 4.23B), équivalant à une réaction à pression atmosphérique. Les différences entre ces deux représentations viennent du fait que pour l'analyse avec la caméra CCD, la référence est prise sur la solution alors que celle avec le spectromètre UV-Visible est réalisée avec de l'eau.

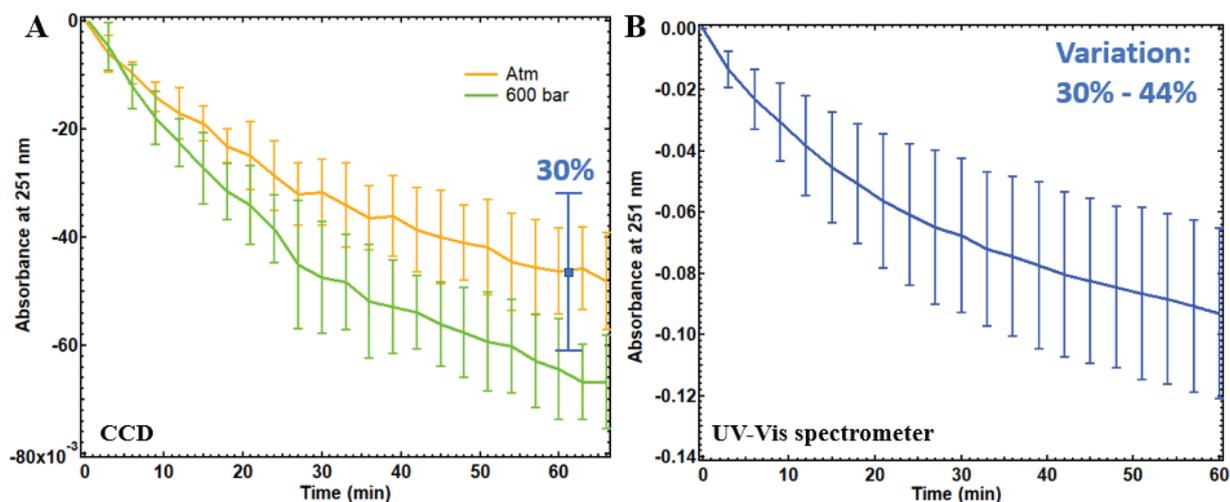


Figure 4.24 : Réaction de l'acide pyruvique avec le peroxyde d'hydrogène A) suivi de l'absorbance à 251 nm pour 8 répétitions (4 à 600 bar, 4 à 10 bar) dans le réacteur pression. B) 8 répétitions des mêmes expériences réalisées dans une cuve en quartz pour vérifier la répétabilité des solutions réalisées entre elles. Les données d'absorbance à 251 nm étaient soustraites aux absorbances à 450 nm pour prendre en compte la variation de la ligne de base.

La décroissance de l'absorbance étant significative lors des soixante premières minutes, les expériences ont été réalisées durant 60 minutes avec une résolution temporelle de 3 minutes. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.24. La Figure 4.24A montre la décroissance de l'acide pyruvique à 600 bar et à 10 bar en suivant la longueur d'onde à 251 nm. La Figure 4.24B présente les expériences réalisées dans une cuve quartz, et sont utilisées comme références pour vérifier la répétabilité des expériences. Comme présenté Figure 4.24A, la réaction semble accélérée sous pression (avec une incertitude comprise entre ~10 et 20%). Cependant, les résultats obtenus dans la cuve quartz, montrent des variations de 30 à 40% à 251 nm. Étant donné cette forte variabilité il n'a pas été possible de déterminer un impact de la pression sur la réaction.

Afin de réduire les variations engendrées par le suivi d'une seule longueur d'onde, le suivi de l'absorbance a été réalisé sur une gamme de longueur d'onde. Pour cela, les lignes de base des spectres d'absorbance obtenus avec la caméra CCD ont été corrigées pour pouvoir intégrer les résultats (variation observable sur la Figure 4.23A). Après la correction des données Figure 4.25, l'intégration de l'absorbance sous chaque courbe était réalisée dans une gamme de longueur d'onde choisie. En utilisant cette méthode, les variations de l'absorbance pour les

résultats dans le réacteur pression et ceux dans la cuve en quartz, ont été recalculées et sont présentées Figure 4.26.

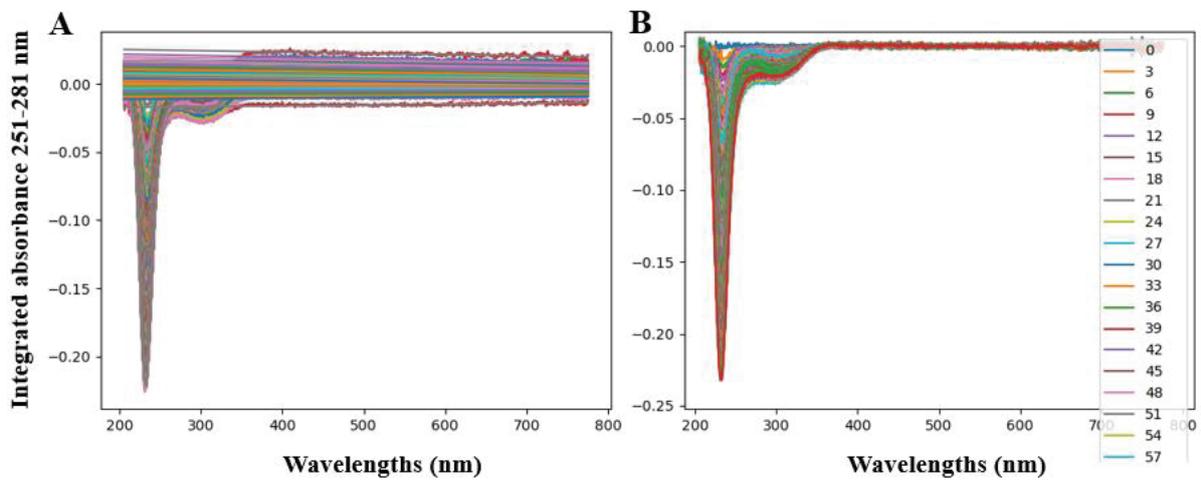


Figure 4.25: Exemple de correction des données réalisées avec python afin de réajuster les lignes de bases à 0 sur l'ensemble des données. A) Données insérées avec un fit horizontal appliqué sur chaque spectre sur une gamme de longueur d'onde non impacté par les variations d'absorbances (ex : 500 à 700 nm). B) Résultat de la correction des données.

On peut noter que la variation de 30-44% observée précédemment a été réduite à 2.3-3% pour les analyses avec le spectromètre UV-Visible (Figure 4.26B). Pour l'absorbance détectée par la caméra CCD, l'incertitude a augmenté passant de 10-20% à 30-40%. Cette augmentation est en partie due à la correction des lignes de base. Une correction linéaire était appliquée, cependant si la ligne de base n'était pas parfaitement horizontale, l'absorbance pouvait être sous ou surestimée. De plus, cette incertitude est également associée aux répétitions

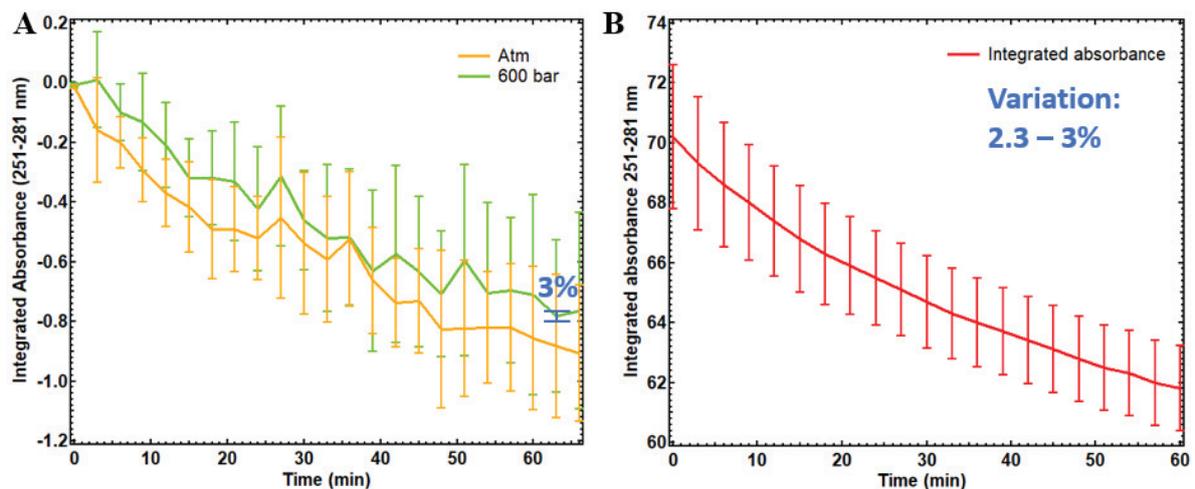


Figure 4.26: Absorbance intégrée entre 251 et 281 nm des expériences. A) Absorbance mesurée par la caméra CCD connectée au système pression, B) Absorbance mesurée par le spectromètre UV-Visible des échantillons disposés dans les cellules en quartz.

expérimentales dans le réacteur pression. Suite à ce traitement du signal, aucune différence notable n'est observée entre les expériences réalisées à 600 bar et celles à 10 bar.

La correction et l'intégration des données ont permis de réduire de façon significative l'incertitude sur les mesures réalisées avec le spectromètre UV-Visible. Ils ont également permis de montrer que les variations observées précédemment étaient liées à l'analyse du signal, notamment, la correction de la ligne de base.

4.2.2.5. Stabilité du signal : Lampe Deutérium

Une modification a aussi été apportée sur la lampe Deutérium. La Figure 4.27 montre la différence de stabilité entre la lampe Xénon (A) et une nouvelle lampe deutérium (B). Les variations de la lampe Xénon ne pouvaient pas être entièrement corrigées par le traitement du signal mentionné dans le paragraphe précédent et pouvaient entraîner des biais dans l'analyse des résultats. Après l'installation de la lampe deutérium, les lignes de base des différentes expériences réalisées étaient plus stables et ont permis une analyse plus robuste.

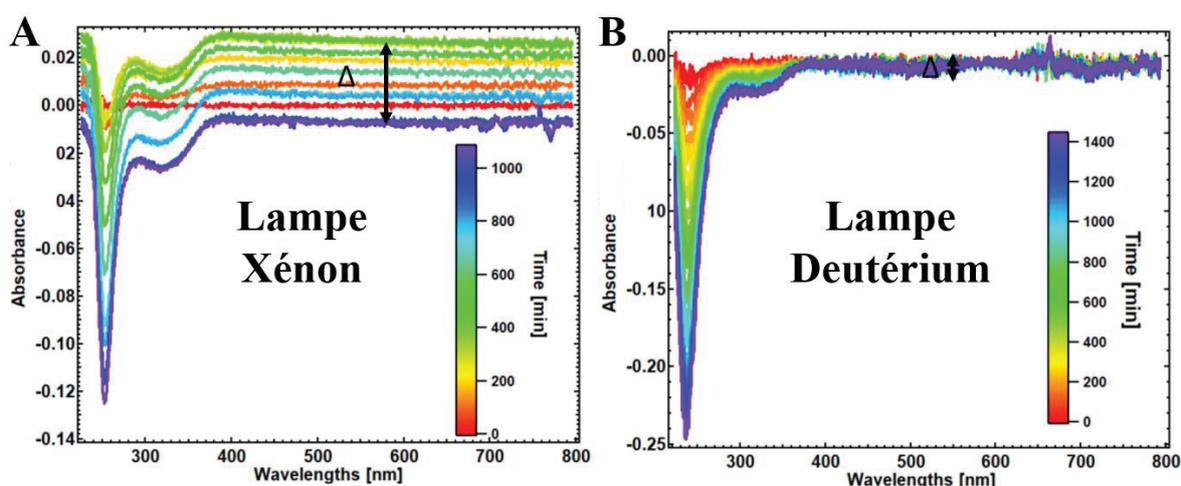


Figure 4.27: Suivi de l'absorbance de la réaction de l'acide pyruvique avec le peroxyde d'hydrogène A) Réalisé avec la lampe Xénon, B) Réalisé avec une nouvelle lampe Deutérium

4.2.2.6. Impact du pH sur les réactions étudiées dans le système

Des expériences réalisées avec l'acide sulfurique en présence de butanal (Figure 4.28), ont permis de mettre en évidence l'impact de l'acidité sur le réacteur haute pression. La Figure 4.28A présente l'évolution de la réaction du butanal en présence d'acide sulfurique. On observe la formation de produits absorbants sur la vaste majorité des longueurs d'onde. Lors du prélèvement de l'échantillon après 13h celui-ci est passé de translucide à bleu. La coloration de la solution en sortie du réacteur est caractéristique d'une réaction de l'acide avec les métaux constituant l'inox (fer et chrome), notamment ici, le chrome. En effet, l'acide sulfurique réagit

avec le chrome et conduit à la formation de sulfate de chrome (III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$). Ce composé est connu pour être soluble dans l'eau et pour avoir une couleur bleu-gris, ce qui est cohérent avec les observations.

Bien que le modèle d'inox utilisé soit montré pour avoir une résistance importante à la corrosion, celui-ci est impacté pour des concentrations de 0.1 M d'acide sulfurique. A la suite de ces observations, l'utilisation d'une concentration plus faible (inférieure à 0.01 M) a été privilégié afin d'éviter la détérioration du système, notamment avec la dernière réaction étudiée en présence d'acide sulfurique (crotylalcool et acide sulfurique).

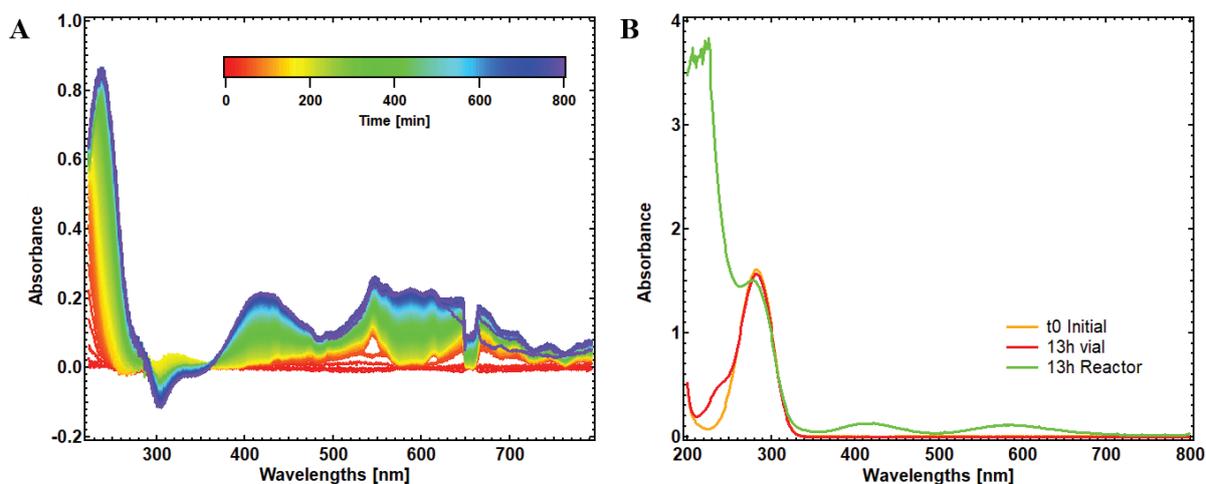


Figure 4.28: Réaction [acide sulfurique] 0.1 M avec [butanal] = 0.05 M. A) Absorbance suivie dans le système pression à 600 bar pendant 13h. B) Absorbance initiale (courbe orange) et finale analysée avec le spectromètre UV-Visible des échantillons disposé dans un vial à l'abri de la lumière (courbe rouge) et en sortie du réacteur pression (courbe verte).

4.2.2.7. Suivi de l'irradiation au cours des expériences photochimiques

Au cours des expériences, différentes réactions photochimiques ont été étudiées. Lors des expériences réalisées sur la vanilline, la remise en cause de la stabilité de l'irradiation a été suggérée. Pour vérifier cette hypothèse, une photodiode a été installée sur le système.

- Variation de l'irradiation par la lampe Xénon : installation d'une photodiode

La photodiode permet de convertir un signal lumineux en signal électrique et par conséquent de quantifier l'irradiation. Les résultats de ces expériences sont présentés Figure 4.29A et B. L'utilisation de la photodiode permet de corriger les variations de l'intensité lumineuse qui peut fortement impacter les études cinétiques des réactions photochimiques. En effet, les décroissances de l'absorbance sont corrélées avec les signaux enregistrés par la photodiode. De ce fait, lors des expériences décrites dans le Chapitre 4, rendant compte de la photochimie de la vanilline, les résultats ont été corrigés par la tension de la photodiode.

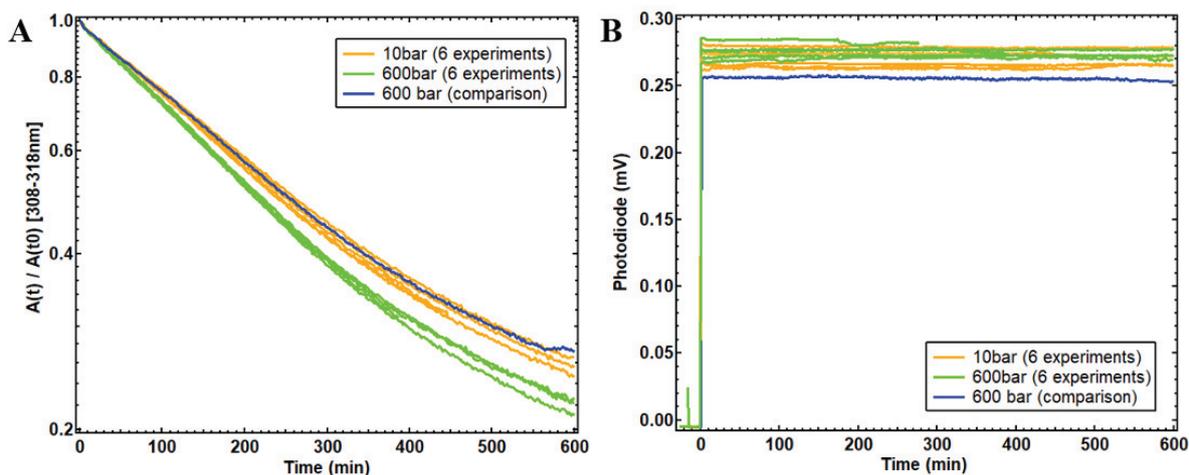


Figure 4.29: A) Décroissance de l'absorbance de la vanilline en fonction du temps pour des expériences à 600 et 10 bar. B) Tension détectée sur la photodiode au cours des expériences.

- Détérioration de l'obturateur

L'étude des réactions photochimiques a conduit à l'installation d'une photodiode sur le montage expérimental. En effet, au cours des expériences, des variations de la décroissance de l'absorbance ont été observées entre certains résultats (expériences avec la vanilline). Ces résultats donnaient une tendance moyenne similaire, réaction à 600 bar accélérée par rapport à la réaction à 10 bar par exemple, mais avec une très mauvaise répétabilité entre les expériences.

En effet, comme il est présenté sur la Figure 4.30, la décroissance de la vanilline (absorbance intégrée entre 308-318 nm) montre de grandes variations, avec notamment le recoupement de deux expériences l'une à 10 bar et l'autre à 600 bar, comme indiqué par la flèche noire. Cependant, la tendance moyenne observée montrait une différence entre les expériences réalisées à 10 bar et celles à 600 bar.

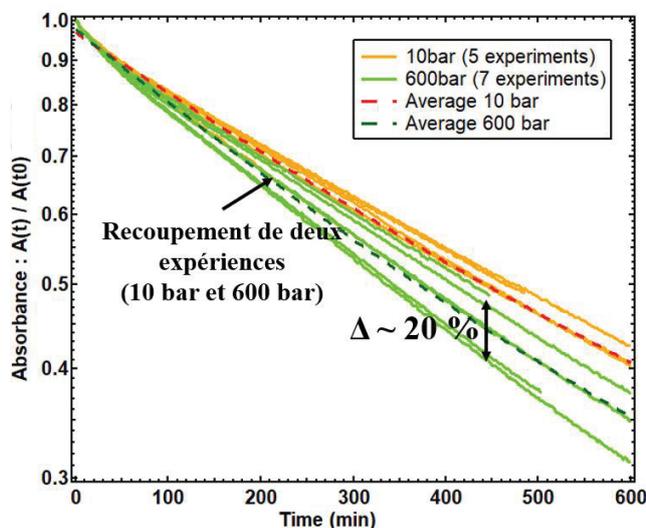


Figure 4.30: Décroissance de l'absorbance de la vanilline [intégrée entre 308-316 nm] pour différentes pressions (600 bar, 300 bar, 10 bar)

Il s'est avéré, que l'obturateur utilisé avec la lampe Deutérium était défaillant. Celui-ci, de façon aléatoire, s'ouvrait soit partiellement, soit entièrement, et de la même façon se fermait soit partiellement, soit entièrement, soit ne se fermait pas entre chaque acquisition (toutes les 3 minutes). Bien que la variation de l'intensité de la lampe d'irradiation ait été montrée pour impacter la photochimie

(voir partie 4.2.2.7), la variation induite par la défaillance de l'obturateur conduisait aux grandes variations observées Figure 4.30. Pour pallier ce problème, l'obturateur a été remplacé par un filtre pyrex afin d'éviter une irradiation continue avec des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Les résultats obtenus, Figure 4.29A. montrent une reproductibilité des expériences après l'installation du filtre Pyrex, confirmant la conclusion établie précédemment.

Étant donné la défaillance de l'obturateur, il est important de garder à l'esprit que les réactions réalisées avant cela peuvent avoir été impactées par l'irradiation de la lampe d'analyse.

4.2.2.8. Récupération des échantillons dans le réacteur P2

La récupération des échantillons en fin d'expériences consistait simplement à pousser le liquide du réacteur vers la vanne V5 à l'aide de l'air comprimé. Cette méthode permet de récupérer l'intégralité de l'échantillon sous pression.

Lors de la réalisation des expériences de photochimie de la vanilline, une optimisation a dû être apportée sur le prélèvement des échantillons. En effet, comme le volume irradié dans le réacteur est faible, la méthode précédemment citée conduit à diluer l'échantillon irradié avec celui non irradié. Par conséquent, pour récupérer les échantillons sans les diluer, la vanne V5 a été installée sur le montage (voir Figure 2.3). Pour récupérer l'échantillon, la vanne V4 était

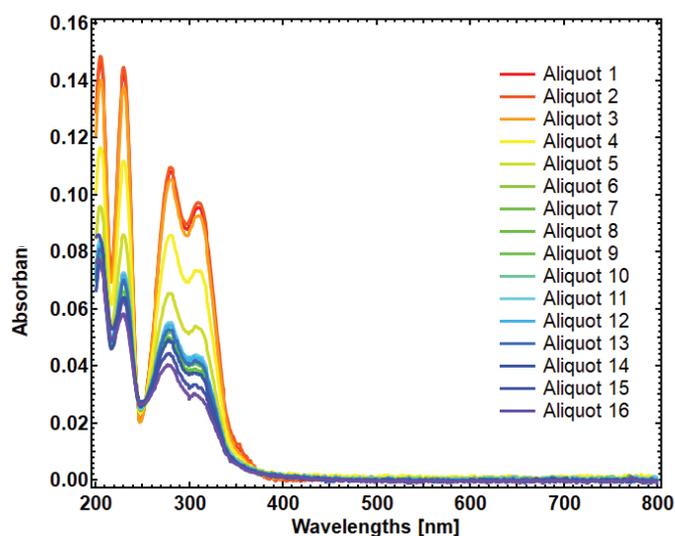


Figure 4.31: Évolution de l'absorbance des aliquotes en fonction du prélèvement dans le système pression. Un aliquote correspond à 300 μ L de solution.

fermée et à l'aide d'une seringue de 1mL contenant de l'air connectée à la vanne V6, le liquide était repoussé du réacteur vers la vanne V5, où des aliquotes de 300 μ L étaient prélevées. L'absorbance de ces aliquotes a été réalisée afin de vérifier quels échantillons contenaient la

fraction la plus importante de solution ayant réagi par photochimie, soit l'absorbance la plus faible. Les résultats sont affichés sur la Figure 4.31. Le dernier aliquote prélevé dans le système contenait la fraction de vanilline ayant réagi par photochimie. Par conséquent, cet aliquote était récupéré pour analyser la composition chimique des composés formés sous pression ou à pression atmosphérique dans le système.

4.3. Étude des réactions chimiques dans le système P2 : Evolution des analyses à travers la réaction de l'acide pyruvique avec H_2O_2

Comme discuté précédemment (paragraphe 4.2.2.4), les premiers résultats de ces expériences, après correction de la ligne de base, ont montré une tendance similaire entre 500 bar et la pression atmosphérique. Par suite de l'optimisation du système, notamment avec l'installation de la lampe deutérium, la ligne de base est devenue plus stable sans variation au cours du temps (Figure 4.27B). Cette partie pouvant être à l'origine des incertitudes importantes obtenues sur l'absorbance dans le système pression, la réaction de l'acide pyruvique avec H_2O_2 a été de nouveau étudiée à haute pression. Cette réaction a été montrée pour être dépendante du pH avec une constante de vitesse plus importante à des pH élevés. L'acide pyruvique, plus précisément le pyruvate, réagit avec le peroxyde d'hydrogène et conduit à la formation d'acide acétique/acétate et d'eau. Les produits de réactions étant plus nombreux avec notamment la formation de CO_2 , cette réaction est supposée être ralentie à haute pression. Dans les prochaines parties, les expériences ont été réalisées à $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-2} M$ et $[acide\ pyruvique] = 1.6 \times 10^{-3} M$. Le pH des solutions lors des expériences sous pression était de 3.04 ± 0.05 .

4.3.1. Vérification de la réactivité de H_2O_2 et de l'acide pyruvique dans l'inox

La Figure 4.32 présente les analyses réalisées sur les composés individuels disposés dans un flacon (courbes oranges et rouges) et dans un tube inox (courbes bleues) durant 48h. Les concentrations utilisées de $[H_2O_2] = 0.01$ M et $[acide\ pyruvique] = 0.1$ M. Ainsi pour H_2O_2 , l'absorbance de la solution dans le flacon est la même après 24h. Pour la solution dans le tube inox après 24h, l'absorbance a légèrement diminué ($\sim 10\%$). Pour la solution de d'acide pyruvique, l'absorbance de la solution après 24h dans le flacon a légèrement augmentée entre 300 et 370 nm ($\sim 4\%$). Cette augmentation est aussi observable pour la solution contenue dans le tube inox ($\sim 14\%$). Ces variations sont faibles et ne conduisent pas à la déformation ou la formation d'une nouvelle bande d'absorbance. Au vu de ces résultats, la réaction de l'acide pyruvique avec H_2O_2 a été étudiée.

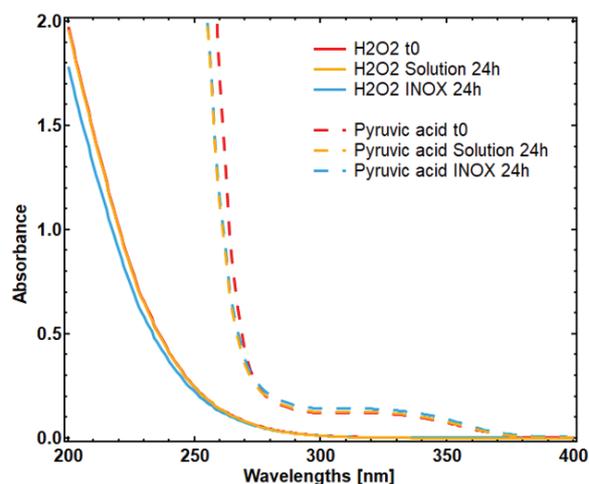


Figure 4.32: Vérification de la modification d'absorbance de l'acide pyruvique et de H_2O_2 dans l'inox.

4.3.2. Décroissance de l'absorbance en fonction du temps à 4 différentes pressions

La procédure pour réaliser les expériences est analogue à celle discutée dans le paragraphe 4.2.2.4. La réaction a été étudiée simultanément dans le réacteur pression (suivi par la caméra CCD) et dans une cuve en quartz fermée (suivi par le spectromètre UV-Visible). Un point de mesure était réalisé toutes les 3 minutes et l'acquisition était lancée 5 minutes après que H_2O_2 et l'acide pyruvique soient mélangés. Les variations sur les expériences dans la cuve en quartz étaient similaires à celles obtenues lors des premières expériences (partie 4.2.2.4), soit $\sim 4\%$.

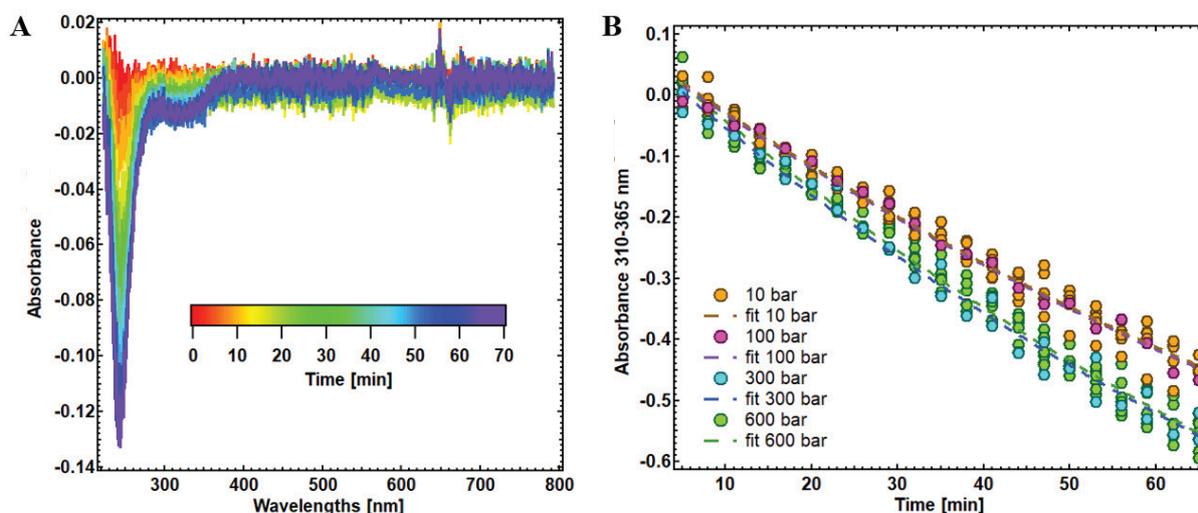


Figure 4.33: A) Suivi de l'absorbance du mélange H_2O_2 avec l'acide pyruvique (un point toutes les 3 minutes). B) Expériences et fits des expériences réalisées à 10 bar (en jaune, 5 répétitions), 100 bar (en violet, 2 répétitions), 300 bar (en bleu, 2 répétitions) et 600 bar (en vert 5 répétitions). Le fit appliqué est un fit exponentiel. Le pic d'absorbance a été intégré entre 310 et 365 nm.

La Figure 4.33A représente une des expériences réalisées à 600 bar dans le réacteur pression. Au cours de l'analyse de ces expériences, l'absorbance entre 310 et 365 nm a été utilisée pour suivre la décroissance de l'acide pyruvique. En effet, cette gamme de longueur d'onde n'est pas impactée par l'absorbance de H_2O_2 (voir Figure 4.32) et donc seule la décroissance de l'acide pyruvique est observée. La Figure 4.33B regroupe l'ensemble des expériences et les courbes de tendances réalisées à 10 bar (en jaune, 5 répétitions), 100 bar (en violet, 2 répétitions), 300 bar (en bleu, 2 répétitions) et 600 bar (en vert, 5 répétitions). Après 65 min, la décroissance moyenne de l'absorbance à 600 bar est $\sim 20\%$ plus faible que celle à 10 bar. Cependant, en réalisant, les mêmes expériences à 100 bar et 300 bar, les courbes obtenues sont respectivement superposées à celles à 10 bar et 600 bar.

4.3.3. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de masse

La réaction de l'acide pyruvique et de H_2O_2 a été montrée dans la littérature pour former de l'acide acétique. Pour quantifier la dégradation de l'acide pyruvique et la formation de l'acide acétique, des analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées. Pour cela, à la fin de chacune des expériences, un aliquote de 2 mL était récupéré et 1 mL de ce dernier était directement dilué dans 10 mL d'eau ultra pure (Thermo Fischer) contenant 1 mg/L d'acide benzoïque utilisé comme étalon interne. Les résultats de ces analyses sont regroupés Figure 4.34. Les injections ont été réalisées en mode positif et négatif. Le signal du TIC (Total Ion Current) ayant varié de façon trop importante au cours des analyses en mode positif ($\sim 15\%$), seuls les résultats en mode négatif (variation $\sim 4\%$) sont discutés. Les expériences à 100 bar n'ont pas pu être analysées en spectrométrie de masse suite à des défaillances de l'instrument sur la période des expériences.

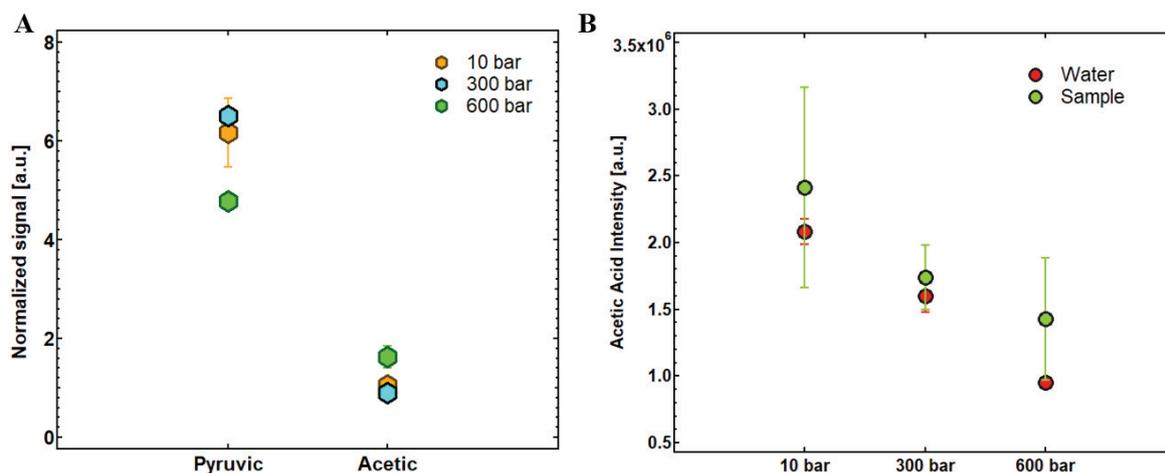


Figure 4.34: Analyse des échantillons par spectrométrie de masse. A) Signaux normalisés de l'acide acétique et l'acide pyruvique pour 3 différentes pressions. L'acide benzoïque a été utilisé comme standard d'injection. B) Intensité détectée de l'acide acétique dans les échantillons à 10, 300 et 600 bar et pour des injections d'eau réalisées avant chaque analyse.

Sur la Figure 4.34A, les signaux moyennés (3 répétitions à 600 bar, 2 à 300 bar et 3 à 10 bar) ont été normalisés par l'intensité de l'acide benzoïque. Les résultats montrent une différence entre les échantillons à 600 bar et ceux à 10 bar. La dégradation de l'acide pyruvique conduit à la formation d'acide acétique, par conséquent, ce composé est détecté avec un signal plus important. Cependant, les résultats sont moins cohérents en ajoutant les données obtenues pour les analyses à 300 bar (en bleu). En effet, l'intensité de l'acide pyruvique à 300 bar est supérieure à celle de l'échantillon à 10 bar. La réactivité semble donc être diminuée à 300 bar par rapport à 10 bar. De plus, l'intensité détectée de l'acide acétique reste cohérente avec cette observation avec un signal inférieur à celui de l'expérience à 10 bar.

L'analyse de l'acide acétique est cependant difficile avec le spectromètre de masse pour les concentrations utilisées. En effet, ce composé fait partie des composés utilisés pour la calibration du spectromètre de masse et par conséquent, des traces de ce composé sont présentes en permanence dans l'instrument, ce qui ne permet pas la détection de l'acide acétique de façon précise (Figure 4.34B).

4.3.4. Analyse de la composition chimique par chromatographie ionique

En parallèle des analyses par spectrométrie de masse, des analyses en chromatographie ionique ont également été réalisées. L'acide acétique et l'acide pyruvique étant de petits composés organiques ils ont pu être analysés avec la colonne de chromatographie ionique disponible au laboratoire (Metrosep A Supp 10-50/4.0, 4.6 μm), bien que celle-ci soit plus adaptée à la séparation de composés inorganiques. Les échantillons étaient dilués en sortie d'expérience (1 mL dans 10 mL).

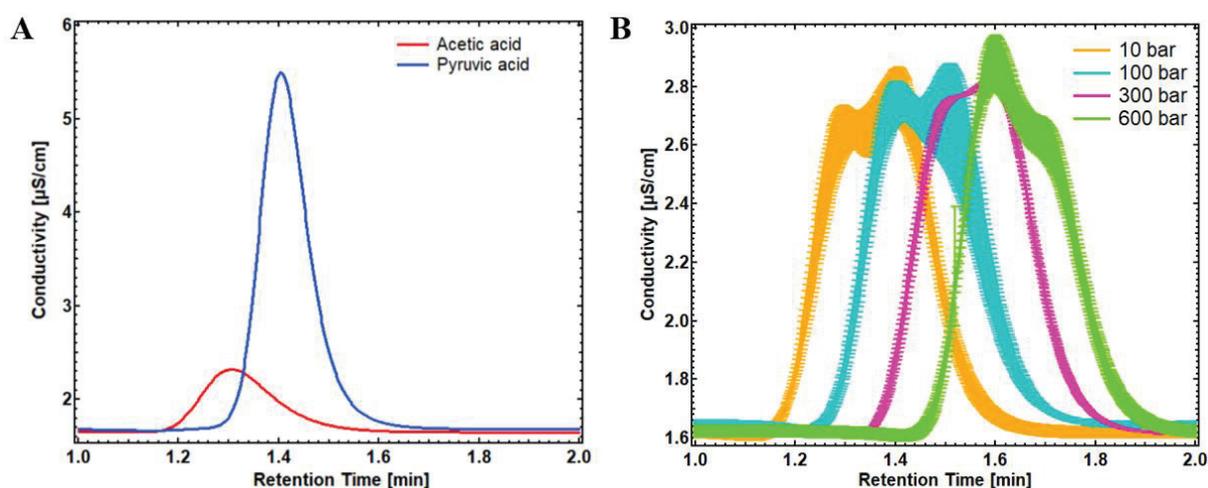


Figure 4.35: A) Pic chromatographique de l'acide acétique (en rouge) et l'acide pyruvique (en bleu). B) Pics chromatographiques détectés pour les échantillons à 10 bar (en jaune), 100 bar (en bleu), 300 bar (en violet) et 600 bar (en vert) après 1 heure dans le système pression.

Les résultats des analyses en chromatographie ionique sont présentés sur la Figure 4.35. Une solution d'acide acétique à $1 \times 10^{-3} \text{M}$ et d'une solution d'acide pyruvique à $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ont été préalablement analysées afin de déterminer le temps de rétention de ces composés. Ce temps de rétention est de 1.3 minutes pour l'acide acétique et de 1.4 minutes pour l'acide pyruvique. La Figure 4.35B regroupe l'ensemble des valeurs moyennes et incertitudes, des échantillons à 10 bar, 100 bar, 300 bar et 600 bar issues des expériences précédentes. Le code couleur est identique à la Figure 4.33B. Afin de pouvoir distinguer la tendance de chaque courbe, un décalage de respectivement, 0.1, 0.2 et 0.3 a été appliqué sur les résultats à 100 bar, 300 bar et 600 bar. Les pics observés au cours des analyses n'étaient pas correctement séparés et se

superposaient. De façon analogue aux analyses en spectrométrie de masse et en absorbance, une différence marquée est observée entre les échantillons à 600 bar et ceux à 10 bar. L'aire du pic chromatographique correspondant à l'acide acétique est en moyenne plus importante de ~5% dans les échantillons à 600 bar comparée à 10 bar et celle de l'acide pyruvique est en moyenne inférieure de ~10%. Les chromatogrammes obtenus pour les échantillons à 100 et 300 bar montrent une tendance similaire ne permettant pas d'observer une formation plus importante d'acide acétique à 300 bar comparés à 100 bar.

Ces caractérisations chimiques réalisées par chromatographie ionique et par spectrométrie de masse, couplées à l'analyse par UV-Visible, nous a amenées à mettre en doute l'implication du réacteur sur le système chimique étudié.

4.3.5. Suspicion de l'implication du système pression : réaction avec l'inox ?

Pour rappel, comme montré sur la Figure 4.32, l' H_2O_2 et l'acide pyruvique ne montraient pas de modification importante dans l'inox et la réaction entre ces deux composés a donc pu être envisagée. Une vérification a également été réalisée par chromatographie ionique avec une solution d'acide pyruvique uniquement mise dans le réacteur pression pendant 60 min puis analysée (voir Figure 4.36). Aucune modification n'a été observée entre l'échantillon analysé dans le réacteur sous pression à 600 bar et la solution initiale, confirmant les précédents tests réalisés dans les tubes inox.

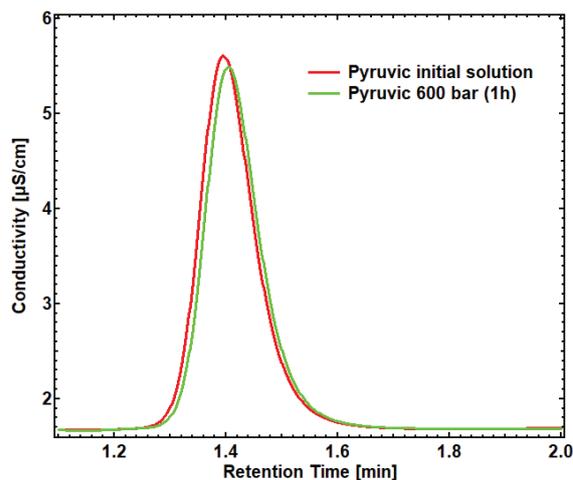


Figure 4.36: Chromatogramme de l'acide pyruvique. En rouge, la solution initiale et en vert la solution exposée dans le réacteur pression durant 1h à 600 bar.

Une deuxième série de tests a également été réalisée. Le mélange d'acide pyruvique et d' H_2O_2 a été ajouté dans des tubes inox (3 tubes différents). De façon identique, 4 solutions ont été réalisées et ajoutées dans des fioles opaques. Les solutions ont ensuite été analysées en

chromatographie ionique après un temps de réaction de 1h. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.37A.

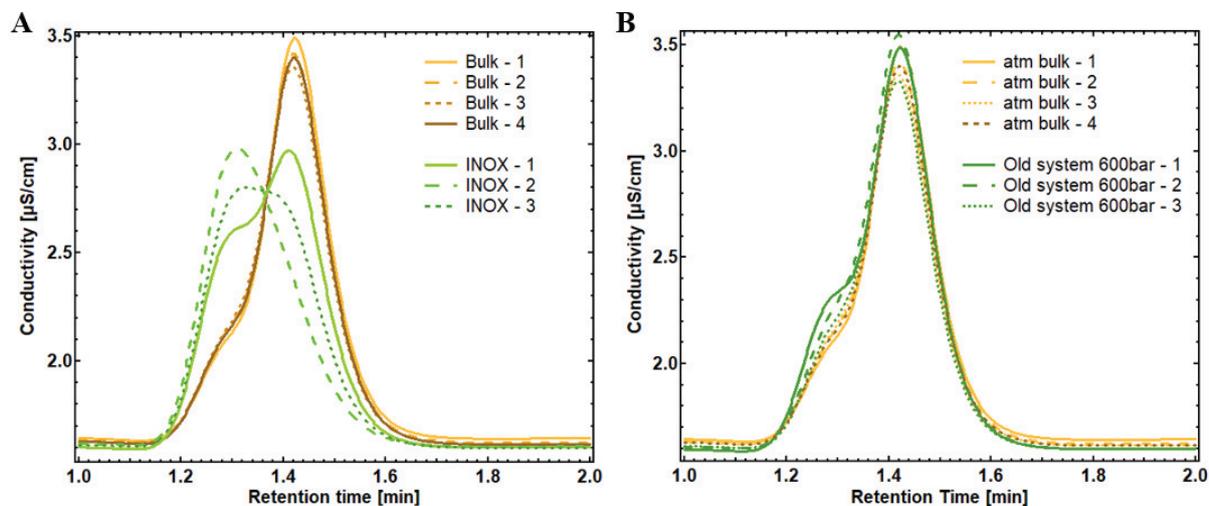


Figure 4.37: Vérification de l'implication du réacteur pression dans la réaction H_2O_2 avec l'acide pyruvique. A) Chromatogrammes des tests réalisés dans des tubes INOX (en vert) et dans des flacons opaques (en orange). B) Réaction réalisée dans l'ancien système pression comparé à la même réaction en bulk. Le chromatogramme est normalisé par la valeur de la conductivité maximum atteinte à 1.4 minutes de temps de rétention.

Alors que les réactions réalisées dans des fioles opaques montrent une légère formation d'acide acétique avec une déformation du pic chromatographique à 1.3 minutes et une décroissance du maximum de conductivité du pic à 1.4 minutes, les analyses des solutions provenant des tubes inox sont entièrement différentes. Les résultats montrent une diminution plus importante du pic de l'acide pyruvique et également une augmentation de celui de l'acide acétique avec trois comportements différents. Ces résultats montrent très clairement que la présence d'inox pour l'étude de la réaction de l'acide pyruvique avec H_2O_2 impacte la réaction chimique. Les tubes étant de tailles différentes, il est logique de penser que la variabilité des résultats est issue des différences entre les tubes. La surface de contact de la solution dans les tubes peut être différente ce qui peut expliquer les variations des pics chromatographiques entre les répétitions.

Cette réaction ne pouvait donc pas être étudiée dans le réacteur pression. Un dernier test a été réalisé en utilisant l'ancien système pression afin de vérifier si l'impact de la pression était tout de même observable en absence d'inox. La Figure 4.37B montre les résultats obtenus pour 3 répétitions réalisées dans l'ancien système pression. Ces résultats montrent qu'une légère modification du pic chromatographique à 1.3 minutes est observée pour des échantillons à 600 bar comparés à des échantillons à pression atmosphérique (fioles opaques). Cependant, cette

différence est relativement faible et ne permet pas de conclure de l'implication de la pression sur ce système chimique étudié.

4.4. Conclusions sur le système P1 et les optimisations du système P2

Le système P1 permet de réaliser un « screening » et un nombre de répétitions expérimentales importants (6 répétitions), simultanément. Il a cependant été montré au cours des différentes expériences que des interactions pouvaient se produire avec les composés chimiques, conduisant à leurs modifications. Le trans-2-nonéal par exemple, a notamment été montré pour se dégrader dû à la soudure thermique et/ou à l'utilisation des sachets lors de la mise sous pression. D'autres réactions chimiques telles que celle de l'acide sulfurique en présence de diméthylamine ou encore celle de l'acide ascorbique en présence d'acide térébique ont montré un intérêt pour être étudiées sous pression. Cependant, les répétitions, notamment pour la réaction du diméthylamine en présence d'acide sulfurique, n'ont pas permis de conclure sur l'implication de la pression sur cette réaction. Néanmoins, les résultats préliminaires de cette étude devraient être poussés davantage, afin notamment de vérifier si l'absorbance observée est due aux sachets ou à la formation de produit au cours de la réaction chimique entre les deux espèces. La réaction de dégradation de l'acide ascorbique en présence d'acide térébique n'ayant pas été poussée davantage, il serait intéressant de l'étudier de nouveau. Les résultats préliminaires ont montré une dégradation plus rapide sous pression. Cependant, l'impossibilité d'étudier cette réaction dans le système P2 a conduit à l'abandon de son investigation pour l'étude en cours.

À la suite de l'observation de la dégradation et à l'impossibilité de répéter les expériences dans le système P1, il a été choisi d'utiliser le système P2, préalablement pensé pour étudier les réactions sous pression de façon in-situ et également, les réactions photochimiques sous pression. Le système P2 n'ayant jamais été utilisé auparavant, un développement instrumental important a dû être réalisé. Les parties majeures de ce développement instrumental ont été détaillées au cours de ce chapitre. L'ensemble des différentes modifications ou améliorations intermédiaires n'ont pas été détaillées, comme notamment, la création d'un insert en téflon disposé dans le réacteur afin de limiter les interactions de l'inox sur la solution ou encore les différentes optimisations de protocoles d'injection permettant de limiter les volumes morts à l'intérieur du réacteur. D'autres précautions ont également été réalisées afin de vérifier que le gaz utilisé, dans le cadre de la réaction de photochimie de la vanilline, ne conduisait pas à des modifications sur les résultats

expérimentaux obtenus. A travers l'exemple de la réaction de l'acide pyruvique avec H_2O_2 , les différentes étapes réalisées pour l'étude d'une réaction sous pression ont été détaillées, que ce soit la partie de l'étude cinétique que la partie de l'étude de la composition chimique. Bien que les résultats finaux ne soient pas satisfaisants pour cette réaction à la suite de l'implication de l'inox ou de processus photochimique. La méthodologie et que l'optimisation du système à la suite de l'ensemble des réactions étudiées ont permis d'obtenir un système bien plus robuste et opérationnel.

Cependant, comme le montre la Figure 4.12, la dernière optimisation du système P2 a été réalisée lors de la toute dernière étude, celle de la photochimie de la vanilline. À travers cette étude, une défaillance sur l'obturateur a pu être identifiée. Par conséquent, une irradiation aléatoire peut également être présente sur les différentes expériences réalisées précédemment. Par exemple, l'acide pyruvique possède également des bandes d'absorbance permettant des réactions photochimiques. Bien que les résultats obtenus montrent une contribution importante de l'inox sur la réactivité de cette réaction, ces résultats peuvent également être impactés par des processus photochimiques. Il est par conséquent important de reprendre certaines expériences afin de vérifier, dans le système optimisé, que l'irradiation n'a pas eu d'implication sur les résultats obtenus.

Chapitre 5

Motivation

Il a été montré dans le Chapitre 3 que les réactions multiphasiques ont un potentiel pour modifier les propriétés optiques des aérosols atmosphériques. Ces réactions conduisent à une modification de la composition chimique de phase condensée des aérosols. De nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer la compréhension des processus d'évolution de ces aérosols. Cependant, aucune ne s'est intéressée pour l'heure à l'implication d'une propriété fondamentale des aérosols atmosphériques ultrafins ($d < 100$ nm) : la pression. En effet, la pression est une propriété fondamentale pouvant impacter la vitesse et la sélectivité des réactions chimiques, comme démontré dans de nombreuses études de chimie organique. La pression à l'intérieur des particules fines pouvant être jusqu'à plus de 600 fois celle de la pression atmosphérique (particule = 5 nm), cette caractéristique peut conduire à une modification conséquente des réactions se produisant en phase condensée et in fine à celle de leurs propriétés optiques. Parmi les réactions se produisant dans l'atmosphère, les réactions photochimiques sont omniprésentes. Les composés absorbants la lumière UV-Visible sont susceptibles de réagir majoritairement par ces processus. Les feux de biomasse sont connus pour émettre un nombre important de composés chromophores comme notamment la vanilline.

Le développement instrumental réalisé au cours de cette thèse, et présenté dans le chapitre précédent, a permis d'obtenir un système permettant l'étude de réaction photochimique. Dans ce chapitre, l'étude de la photochimie de la vanille a été réalisée à différentes pressions afin de mettre en lumière l'effet de la pression sur les réactions photochimiques. Les résultats de ces expériences sont détaillés dans ce chapitre et rendent compte des modifications conséquentes des réactions chimiques lorsque la pression est considérée.

Chapitre 5. High pressure inside aerosol particles enhances photochemical reactions of biomass burning compounds

Clément Dubois¹, Candice Cart¹, Sébastien Perrier¹, Christian George¹ and Matthieu Riva¹

¹ Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France.

Keywords: Aerosols, Atmosphere, Chemical reactions, Pressure, Biomass Burning, Radical reactions.

Correspondence to: matthieu.riva@ircelyon.univ-lyon1.fr

5.1. Introduction

Fine atmospheric aerosols (i.e., with diameters less than 1 μm) are ubiquitous in the atmosphere. They are known to have adverse health effects (Lao et al., 2018; Qiao et al., 2022), and do impact climate (Forster et al., 2021), notably by diffusing and/or absorbing solar radiation (Andreae & Gelencser, 2006; Laskin et al., 2015; Sonwani et al., 2021). Atmospheric particles may also act as cloud condensation nuclei (CCN), and hence affect cloud formation (Merikanto et al., 2009; Gettelman & Chen, 2013). They originate from a large variety of sources, including industrial emissions (Kulmala et al., 2004), vehicular exhaust (Guo et al., 2019.), volcanic plumes (Boulon et al., 2011), woodlands (Ling et al., 2010; Vana et al., 2006), biomass burning (M. D. Petters et al., 2009; Chen et al., 2019), and from the oxidation of volatile organic compounds, which remains the most abundant source of fine particles (Hallquist et al., 2009; Shrivastava et al., 2017). Ultrafine particles, with a diameter below 100 nm, are the most abundant in the troposphere in terms of number concentration, (Seinfeld, 2016). They are formed from the nucleation (Zhang et al., 2012) of low volatility organic compounds interacting with inorganic species, including nitric acid (HNO_3), sulfuric acid (H_2SO_4), ammonia (NH_3), and iodine (I_2) (Sipilä et al., 2010; Allan et al., 2015; M. Wang et al., 2020; Brean et al., 2020; Fang et al., 2020; Kirkby et al., 2016; Novakov & Penner, 1993). Not only gas phase processes are important for the growth of newly formed aerosol particles, but also condensed phase

chemistry is expected to contribute significantly (Olson et al., 2019; Tilgner et al., 2021). Recent studies have suggested that chemical reactions (e.g., oligomerization, aldol condensation, hemiacetal formation...) might also contribute to the growth of ultrafine particles (Apsokardu & Johnston, 2018; Heitto et al., 2022). In addition, Riva et al. (2021) have pointed out the potential effect of the high pressure inside nanometric-sized aerosols on the condensed phase chemical reactions. According to the Young-Laplace law, the pressure inside ultrafine particles is predicted to be higher than atmospheric pressure (i.e., more than 600 times for particles having a diameter of 5 nm). This pressure is defined by:

$$P_{aerosol} = \frac{2 \cdot \gamma}{r} + P_{atm} \quad Eq. (5 - 1)$$

where $P_{aerosols}$ is the pressure inside aerosols, P_{atm} is the atmospheric pressure, γ is the surface tension (N/m), and r the particle radius (m). Different families of chemical reactions are known to be affected by the pressure (Chataigner & Maddaluno, 2018; S. S. Petters, 2022). As a result, chemical reactions occurring within small liquid particles might be impacted by the Laplace pressure, and hence might be a key parameter to better understand the growth and aging of ultrafine particles. Within a chemical reaction, the volume between the reactants and the products can change (ΔV). This variation, similar to an activation energy (Eldik et al., 1980), may modify the chemical reaction either by accelerating (when $\Delta < 0$) or decelerating (when $\Delta > 0$) its reaction rate, as well as favoring specific chemical pathways (Dauben & Krabbenhoft, 1976). For example, it was shown that imidazole formation from the reaction of glyoxal with ammonium is slowed down by a factor of 2 at high pressure (500 bar, $D_{aerosol} < 10$ nm). More recently, (S. S. Petters, 2022), presented a wide range of atmospheric chemical reactions that are theoretically impacted under high pressures typical of atmospheric nanoparticles. Hence, cycloadditions, Diels-alder, aldol condensation, opening epoxide reaction, radical propagation, or Baeyer-Villiger are reactions that are potentially accelerated at pressures relevant for aerosol particles (Matsumoto et al., 1985 (a), Matsumoto et al 1985., (b)). Hence, these two pioneer studies highlight the potential importance of the high pressure of nanometric-sized aerosols.

The chemical composition of aqueous aerosols generated from biomass burning (BB), a substantial and growing source of ultrafine particles in the atmosphere, was reported to include phenolic and non-phenolic compounds (Hettiyadura et al., 2019; Fleming et al., 2020). In this context, brown carbon (BrC), which is responsible for light-absorption at wavelengths greater than 300 nm, is potentially a key chemical family in BB plumes contributing to the growth of aerosol particles (George et al., 2015; Laskin et al., 2015). BrC potentially induces

photochemical oxidation in aqueous aerosols, either by radical reactions, e.g., OH radicals (supposed to be accelerated under-pressure (S. S. Petters, 2022)) or by triplet excited states. Vanillin (VL) represents a model compound for methoxy phenol species present in BB emissions (Vione et al., 2019). The aqueous OH oxidation and direct photodegradation of VL have been shown to yield low-volatility products (O/C ratio > 1.5) (Li et al., 2014), notably through the formation of dimeric or trimeric compounds (Vione et al., 2019). The chemistry evolving from the VL photosensitized oxidation in aqueous aerosols induces complex chemistry leading to the formation of numerous organic compounds (Mabato, Lyu, et al., 2022; Vione et al., 2019), which might be impacted by the pressure effect for ultrafine particles (< 100 nm).

In this study, experiments were performed to determine the impact of the pressure on photochemical oxidation processes involving VL. Hence, aqueous solutions of VL were irradiated at different pressures (i.e., 10, 300, and 600 bar), and the corresponding rate constants were determined. To evaluate the impact of the pressure on the formation of oxidation products, irradiated solutions at 10 and 600 bar were collected and analyzed using an ultra-high performance liquid chromatography interfaced with an electrospray ionization Orbitrap mass spectrometer (UHPLC-DAD-ESI(+/-)-Orbitrap-MS). Our results reveal that pressure accelerates the VL photodegradation reaction by ~ 24% at 600 bar. Formation of high-molecular-weight compounds was shown to be reduced while low-molecular-weight compounds were shown to be favored at high pressure under high pressures typical of atmospheric nanoparticles. Hence small particles convey more oxidative chemistry than initially expected.

5.2. Experiments and methods

5.2.1. Samples Pressurization

To study the photochemical reaction under pressure, we developed an experimental system in stainless steel manufactured by Top Industrie, (see Figure S 5.5). This system allows in-situ UV/Vis characterization of the absorbance of chemical compounds at various pressures (i.e., 1 to 1000 bar) and at room temperature. More information regarding the experimental system can be found in the supporting information. Briefly, it consists of two parts: (i) the unit used to pressurize the liquid, and (ii) the unit to monitor the chemical reactions under pressure. Both are isolated by the separator. The left part of the system was filled with water, while an aqueous

solution containing VL concentration [1×10^{-4} M at pH ~ 5.7] was used to fill the right side of the system (i.e., the high-pressure reactor vessel). Experiments were carried out at different pressures i.e., 10, 300, and 600 bar corresponding to 5 to 10 nm diameter of liquid aerosol particles. A Xenon lamp and a Deuterium lamp, connected to a CCD camera (Andor Technology), equipped with a Pyrex filter (filtering $\lambda < 300$ nm) were used as irradiation and analysis sources, respectively. For two experiments at 10 and 600 bar, aliquots (300 μ L) were collected to perform a molecular characterization using UHPLC-DAD-ESI(+/-)-Orbitrap-MS.

5.2.2. Kinetic measurements and rate constant determination

A CCD camera was used to monitor the UV/Vis absorbance of the solution using a time resolution of 2 minutes for 600 minutes. Background measurements were performed using ultra-high purity water. Then, an aqueous solution containing VL was introduced into the reactor in the dark. To stop the reaction, the light beam was blocked, and the samples removed from the reactor. A photodiode was installed on the system to track the stability of the irradiation light (i.e., Xenon lamp). The absorbance of VL was monitored by integrated its absorption peak between 308 to 318 nm (see Figure S 5.2(a)). Data were normalized to the initial absorbance (A_0). Absorbances greater than 320 nm were affected by the formation of products and were not used (see Figure S 5.4). VL photosensitized oxidation reaction is assumed to be first-order reaction. Hence, the rate constant was determined as follows (Eq.5-1).

$$\frac{A(t)}{A_0} = \exp(-k \cdot t) \quad \text{Eq. (5 - 2)}$$

To ensure a proper comparison between experiments, any variation of the intensity of the Xenon lamp, ultimately impacting the photochemical reactions, was considered. Its intensity was monitor during each experiment and the rate constants normalized according to, hereby assuming that the photon flux linearly affects the process (see Figure S 5.2(c)) :

$$k' = k \cdot \frac{V_{exp}}{V_{ref}} \quad \text{Eq. (5 - 3)}$$

with V_{exp} , the photodiode's voltage measured for different experiments, V_{Ref} , the reference voltage, k , the experimental rate constant, and k' the corrected rate constant. k' was used to visualize the decay of the VL (Figure S 5.2(d)). Corrected UV/Vis absorbance data as a function of time are presented in Figure 5.1(a) and the corrected rate constant k' are shown in

Figure 5.1(b). The uncertainties correspond to one standard deviation from three replicates at one pressure.

5.2.3. Chemical characterization

For two set of experiments i.e., 10 bar and 600 bar, 300 μL aliquots were collected to perform UHPLC-DAD-ESI(+/-)-Orbitrap-MS. The sampling procedure is detailed in the supporting information. For these two experiments, unirradiated VL solutions was used as a reference. The analytical procedure was already presented in previous work (Wang et al., 2020). Briefly, mass spectrometry analyses were performed in positive and negative modes with 5 ppm of mass tolerance. A concentration of 100 $\mu\text{g/L}$ camphor sulfonic acid and caffeine were used as internal standards to determine the injection efficiency ($\sim 1.5\%$). The mobile phase constituted of a gradient of acetonitrile and water, and samples were injected into a C18 column (HSS T3 Acquity, 1.8 μm , 2.1 x 100 mm, waters). The data analysis was performed using Mzmine 3.0 (beta), and followed procedures described previously (Wang et al., 2020), where only compounds with signal intensity greater than 1×10^5 were considered. All peaks were checked again, and chemical formulas were retrieved using X-Calibur software.

5.3. Results

To determine the impact of the pressure on the VL photochemistry, the UV/Vis absorbance was recorded as a function of time with the CCD camera, as shown in Figure S 5.4. As a Pyrex filter was used, only one peak centered at 318 nm was observed. The full UV/Vis absorbance spectrum [200-800 nm] is shown in Figure S 5.3. For each experiment, UV/Vis absorbance spectrum was recorded using the reference solution (before and after the reaction) to verify that no change in the non-irradiated VL solution was observed over time. Figure 5.1(a) shows the average (3 replicates) absorbance evolution of each experiment at 10, 300, and 600 bar. A decrease in the relative UV/Vis absorbance at [308-318] nm is more pronounced for the experiments performed at 600 bar. After 600 min, the relative difference is $7.1 \pm 5\%$ at 300 bar and $14.9 \pm 4.2\%$ at 600 bar compared to 10 bar (i.e., P_{atmo}). The measured rate constants, and their error bars are displayed in Figure 5.1(b). Rate constants of $5.87 \times 10^{-5} \pm 2.25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $6.07 \times 10^{-5} \pm 6.34 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, and $6.68 \times 10^{-5} \pm 1.37 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ were determined for at 10 bar, 300 bar, and 600 bar respectively. Absorption in the range of 340 to 400 nm was previously reported for BB compounds, including phenol, 4-phenoxy phenol, and atmospheric humic-like substances (HULIS), and corresponds to the formation of high molecular-weight (HMW) compounds, such as dimers (Bianco et al., 2014; De Laurentiis et al., 2013). As shown in Figure S 5.6, the formation of light-absorbing products is similar at 10 and 600 bar but drops significantly after 150 min. This trend was previously attributed to the decomposition of HWM

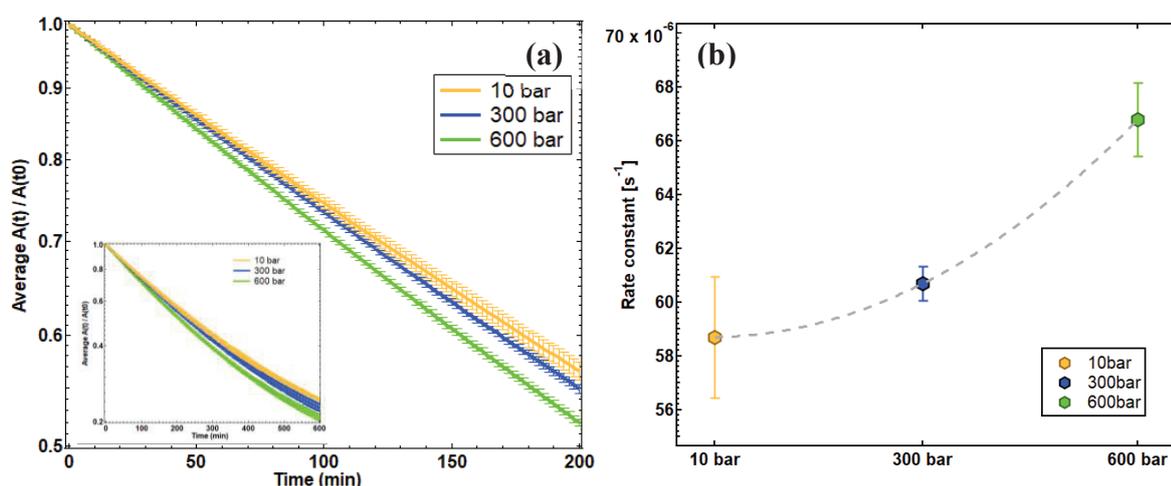


Figure 5.1: (a) Relative averaged integration of the VL peak absorbance between 308 and 318 nm as a function of time for three experiments at three different pressures: 10 bar, 300 bar, and 600 bar (log scale). The observed decrease was retraced by applying a correction factor (determined by the photodiode voltage detection, see Figure 3 in the S.I.), on the rate constant determined experimentally. One point was taken every 2 minutes for 600 minutes. The inset shows the 0–600 min range. (b) The first-order rate constant for the different pressures was determined after applying the correction factor (see Figure S3). The error bars correspond to three replicates for each experiment at different pressures.

compounds generated from the photooxidation of VL (Mabato, Lyu, et al., 2022) and similar compounds (Yee et al., 2013). This process appears to be clearly accelerated (faster decrease of 54%) under high pressures typical of atmospheric nanoparticles and indicates that the reactivity of HMW compounds is highly impacted by the pressure.

To determine the difference in the chemical composition of solutions exposed at 10 bar and 600 bar, aliquots were collected after 10-hour experiments and were analyzed by UHPLC-DAD-ESI(+/-)-Orbitrap-MS. As products were mainly detected in negative mode, only results from this ionization mode are presented here. All compounds detected in the sample at 10 bar were found in the 600 bar sample. In addition, the stainless steel was shown to be inert for vanillin compound (Figure S 5.8) but the reactivity of the oxidation products with stainless steel formed during the photochemical reaction cannot be identified. To evaluate this potential artefact, experiences were also performed in a quartz cuvette at atmospheric pressure. All compounds observed in the stainless steel reactor and in the cuvette were identical, indicating that the material of the high-pressure vessel did not impact the chemical processes. Figure 5.2(a) presents the mass spectrum from the integrated area detected by LC-MS analysis. Intensities at 600 bar were subtracted from intensities at 10 bar. The mass spectra displayed in green are the compounds found in larger abundance in the sample at 600 bar, while those in yellow were more present at 10 bar. A variability of 10% was determined including all analysis, sampling, and data processing errors. Hence, the red colour represents compounds having similar concentrations in both samples. The most abundant ions observed, and their corresponding formulas are: $C_7H_5O_3^-$ (m/z 137.0246), $C_8H_7O_4^-$ (m/z 167.0352), $C_5H_5O_5^-$ (m/z 145.0145), $C_6H_5O_5^-$ (m/z 155.0145), $C_4H_5O_3^-$ (m/z 101.0242) at 600 bar, and: $C_{16}H_{13}O_6^-$ (m/z 301.0721), VL $C_8H_7O_3^-$ (m/z 151.0403), $C_9H_7O_5^-$ (m/z 195.0302), and $C_6H_5O_3^-$ (m/z 125.0241) (integrated area $> 4 \times 10^5$) at 10 bar. VL ($C_8H_7O_3^-$) was more consumed at 600 bar (24%), which is consistent with the UV/Vis results. It should be mentioned that this value is higher than the one found in the UV/Vis measurement (14.9%) because of the competitive absorption of the

oxidation product. As a result, it led to an underestimation of the VL consumption measured by UV/Vis.

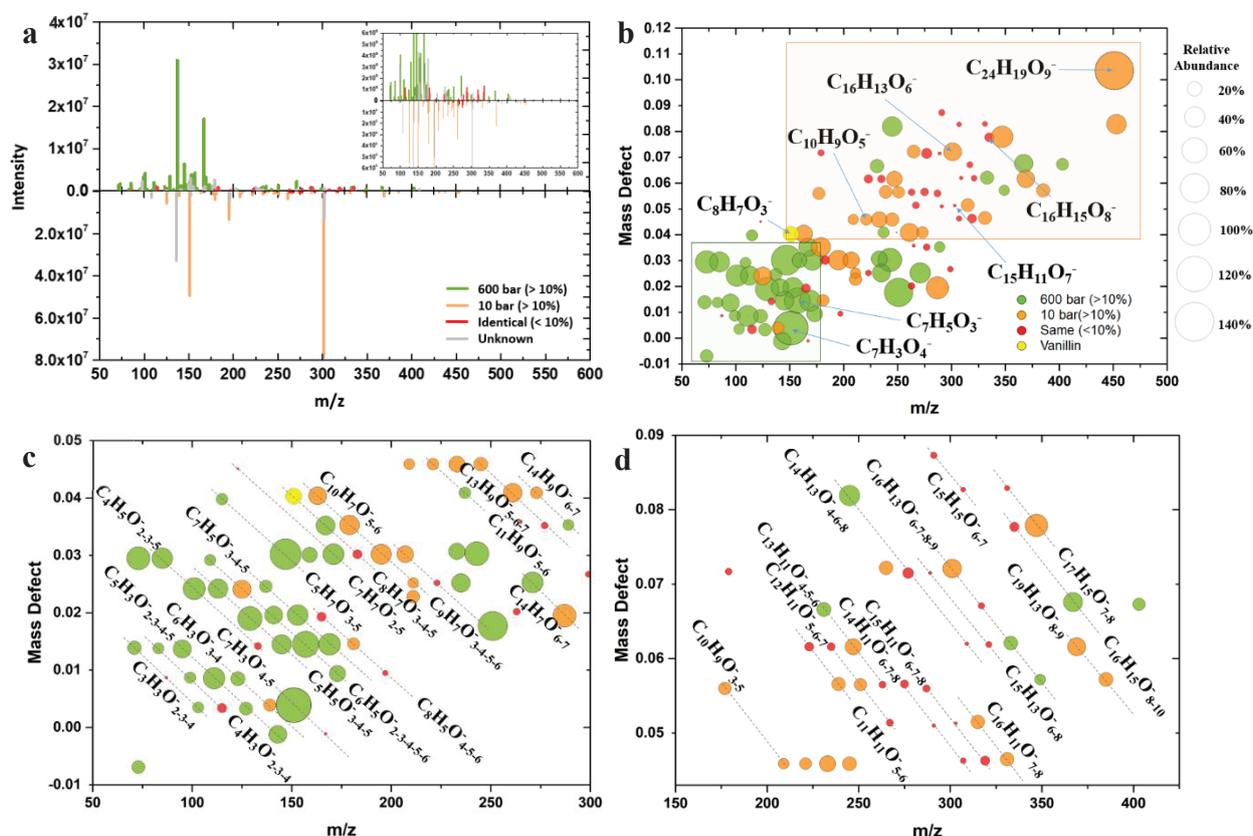


Figure 5.2: (a-d) Comparison of VL photosensitized oxidation experiments carried out at 600 and 10 bar. All of the masses detected in 600 bar experiments were also detected in 10 bar experiments, only the abundance changed. Green and yellow markers represent the relative abundance (with a ratio higher than 10%) of compounds in 600 bar compared to 10 bar samples ($\frac{\text{Sample 600 bar}}{\text{Sample 10 bar}} > 10\%$) and 10 bar compared to 600 bar samples ($\frac{\text{Sample 10 bar}}{\text{Sample 600 bar}} > 10\%$), respectively. Red markers represent compounds with a relative abundance lower than 10% considered identical in both experiments. (a) Reconstructed mass spectrum of VL photosensitized oxidation considering the area difference between 600 and 10 bar samples. (b) Kendrick mass defect plot of m/z compounds detected for both experiments. The circle size represents the relative abundance of the compounds in the two different conditions (10 and 600 bar). Two parts are distinguishable with dominance for 600 bar experiments and 10 bar experiments. (c) Same as (b) with zoom ($50 < m/z < 300$ and $-0.01 > \text{Mass Defect} > 0.05$) and notation of chemical formulas determined with a maximum of 3 ppm. (d) Same as (c) with zoom ($150 < m/z < 425$ and $0.04 > \text{Mass Defect} > 0.09$).

Figure 5.2(b) presents the Kendrick mass defect plot for compound formulas identified using 3 ppm mass accuracy. This figure represents the difference between the exact and the nominal masses as a function of the m/z ratio. It allows better visualization of the complexity of the composition and can be used to identify compounds separated by a specific unit (i.e., CH_2 , one oxygen, etc.) (Nozière et al., 2015). Relative abundances are displayed, as a function of the size circle. They were determined in a range of 10 to 47% variation for compounds less

present at high pressure and 10 to 109% variation for compounds having a larger signal intensity at high pressure. The m/z 451.1035 ($C_{24}H_{19}O_9^-$) was obtained with 139% of the relative variation, however; this mass was determined under the signal intensity threshold of 1×10^5 (i.e., 5.7×10^4 and 2.7×10^4 at 10 and 600 bar, respectively). Its presence was retrieved based on previous work (Mabato et al., 2022; Vione et al., 2019). The green box in Figure 5.2(b) corresponds to low molecular weight (LMW) compounds, with a carbon number comprised between C_3 and C_{10} . The formation of such kinds of products was greatly enhanced by pressures typical of atmospheric nanoparticles. Contrariwise concentrations of compounds with a carbon number greater than 10 appeared in larger abundance in experiments performed at 10 bar. Those species are associated with dimers and HMW compounds. The greater presence of such species in the 10 bar experiments is consistent with the slower decrease of the UV/Vis absorbance at (340-400) nm, as depicted in Figure S 5.6.

As previously discussed by Vione et al., 3 groups of compounds including monomers, dimers, and trimers can be formed from the photochemical reaction of BB species, such as VL. Similarly, to this initial study, four groups of compounds were detected including monomers, dimers, trimers, and another group called small oxidation products (Figure 5.3 a, c, e). It should be noted that this fourth group has been not reported by Vione et al., because it was outside of the scope of their study (i.e., $150 > m/z > 1000$). While the formation of small oxidation products is shown to be greatly enhanced at 600 bar, concentration of dimeric and trimers was observed to be reduced at high pressure. Furthermore, Figure 5.3 (b, d, f) depicts the Van Krevelen diagram showing a net difference in the chemical composition of the 10 and 600 bar samples. Compounds dominating the 10 bar sample display an average H/C ratio of 0.87 (from 0.6 to 1.0) and average O/C ratio of 0.46 (from 0.3 to 0.6). These O/C and H/C ratio ranges were already reported in the literature (Mazzoleni et al., 2012) and suggested to be aromatic compounds, consistent with our results (black box on Figure 5.3d). Contrariwise, the composition of species, produced in larger quantities at 600 bar, depicts a widely dispersed ratio with an average of 1.02 H/C ratio (from 0.6 to 2.0) and an average of 0.67 O/C ratio (from 0.3 to 1.5). The different slopes in Figure 5.3(b, d, f) show that almost half of the products formed at 600 bar are comprised between the slope = -0.5 and the slope = -2. These trends indicate an oxidative cleavage of cyclic compounds and formation of carboxylic acids (Chhabra et al., 2011; Ng et al., 2011).

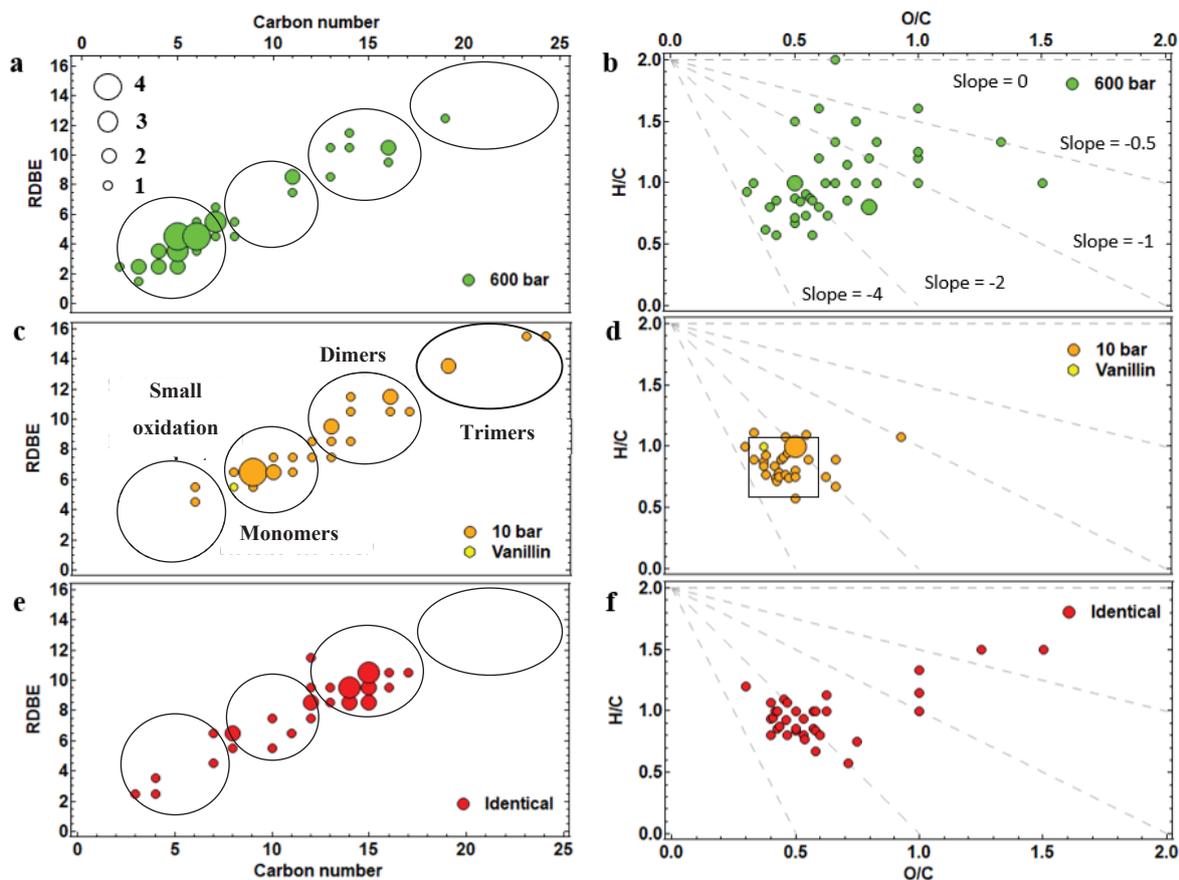


Figure 5.3: As explained in Figure 3, green and yellow data markers represent the relative abundance (with a ratio higher than 10%) of compounds in 600 bar compared to 10 bar samples ($\frac{\text{Sample 600 bar}}{\text{Sample 10 bar}} > 10\%$) and 10 bar compared to 600 bar samples ($\frac{\text{Sample 10 bar}}{\text{Sample 600 bar}} > 10\%$), respectively. Red markers represent compounds with a relative abundance lower than 10% considered identical in both experiments. The hexagonal pale yellow marker represents the VL compound. To correctly represent all of the compounds, size circle is used to refer to the number of compounds having the same value and overlapping (from 1 to 4). (a, c, e) Iso-abundance plot of RDBE as a function of the carbon number. For a better understanding, a shape and an offset were applied on the square yellow marker and triangle green marker. (b, d, f) Van Krevelen Diagram plot.

VL photochemical reaction and followed similar reaction pathways as the ones described by Yee et al., 2013 for the photooxidation of guaiacol ($C_7H_8O_2$). Interestingly, Petters., 2022 reported that the ring-opening processes might be similar to epoxide ring-opening processes and were shown to have negative volume variation ($\Delta V^\ddagger = -20$ to $-6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) (S. S. Petters, 2022), which is consistent with our laboratory experiments. According to recent studies on BB compounds (Mabato, Lyu, et al., 2022, Mabato, Li, et al., 2022), LMW compounds can further react with VL*/VL and form products with a carbon number higher than the VL monomer (C_8) including $C_{10}H_9O_5^-$ (m/z 209.0455) already identified by Mabato et al., or others compounds detected in this study such as $C_{11}H_{11}O_6^-$ (m/z 239.0566), $C_{12}H_{11}O_5^-$ (m/z 235.0616) or $C_9H_7O_5^-$ (m/z 195.0302) (See Tableau S 5.1 in supporting information). Kaur et al., 2019 studied the reactivity of aromatic triple state with unsaturated small compounds such as alcohols, esters,

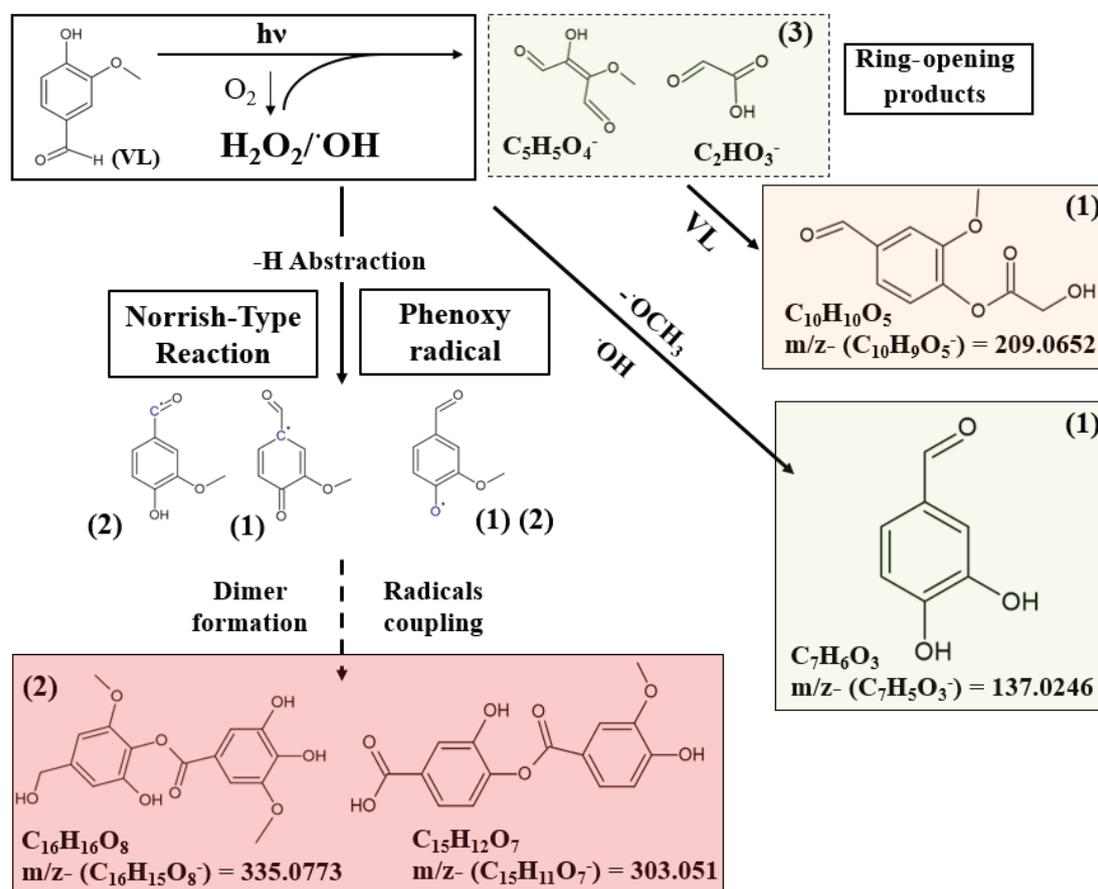


Figure 5.4: Compilation of the reaction pathways from the photolysis of VL proposed by (Mabato, Lyu, et al., 2022)(1), (Vione et al., 2019)(2), and (Yee et al., 2013)(3) studies. Green and orange colors represent compounds relatively more abundant at 600 bar and 10 bar, respectively. The red color means that the compound is not dominant either at 600 bar or 10 bar. Norrish-Type reaction proposed mechanisms were suggested by Vione et al., 2019 for the formation of dimer compounds. The dashed arrow represents additional processes not described here. Dash square in green represents compounds supposed to be relatively more abundant at 600 bar reported by Yee et al.. These products are formed from the guaiacol ($C_7H_8O_2$) photochemistry closely similar to VL ($C_8H_8O_3$) and present in our experiment.

and alkenes and have shown that such processes can occur during photosensitized reactions, which is consistent with the present observation. The formation of $C_7H_6O_3$ is observed in our experiment to be accelerated at high pressure and was proposed to be produced from the OH-addition on the carbon holding the methoxy group followed by the elimination of methoxy radical (OCH_3), as reported during the photooxidation of guaiacol (Yee et al., 2013). This process can be assimilated to nucleophile substitution, which is promoted at high pressure and likely explained the greater formation of $C_7H_5O_3^-$ (m/z 113.0244) (+ 13.8%) at 600 bar.

Products arising from Norrish-type and/or phenoxy radical reactions are expected to lead to dimeric and HMW compounds. As depicted in Figure S 5.6, the formation of these light-absorbing compounds occurs at similar rates, suggesting that Norrish-type and/or phenoxy radical reactions are not impacted by the pressure. The faster decay observed at 600 bar indicate that such light-absorbing compounds undergo further photooxidative process that is clearly promoted by the pressure. Decay of UV-Vis absorbance is often described in the literature to be a bleaching process (by a combination of direct photolysis and OH oxidation), as it leads to the photodegradation of the light-absorbing species (Aiona et al., 2017; Lee et al., 2014; Witkowski et al., 2022). A larger presence of intermediate molecular weight compounds such as $C_{13}H_7O_4^-$ (m/z 231.0666), $C_{11}H_7O_6^-$ (m/z 235.0252), $C_{11}H_9O_6^-$ (m/z 237.0409), $C_{13}H_{11}O_4^-$ (m/z 231.0666), and $C_{11}H_7O_7^-$ (m/z 251.0177), in 600 bar sample, is likely explained by the photolysis of the dimers/trimers during bleaching that is promoted by the pressure.

5.5. Atmospheric Implications

While the formation of light-absorbing ($\lambda > 340$ nm) compounds from the photolysis of BB species has been reported in previous studies (Lin et al., 2016; Wong et al., 2019), their stability within aerosol particles remains an open question. The photolysis of such compounds (i.e., photobleaching) was shown to reduce the absorbance intensity of aerosol particles. For example, the bulk photolysis rate constant of methylglyoxal-derived SOA and limonene-derived SOA formed in the presence of ammonium sulfate seed particles, displayed values of 0.11 min^{-1} and 0.038 min^{-1} (Aiona et al., 2017), respectively. These chemical processes resulted in a net decrease in the light-absorption of the products. Considering the results presented within this study, photooxidative processes occurring within ultrafine particles might greatly impact the evolution of such species. Hence, the contribution of BrC and HULIS compounds could be overestimated for ultrafine aerosol particles. Degradation of HMW to LMW compounds might also lead to an increase in the volatility of compounds present in the condensed phase and slow

down the growth of ultrafine particles. While we found a positive effect here for specific photochemical reactions on the formation and growth of BBOA, other potentially important particle-phase reactions, i.e., negative reaction volumes, might be strongly promoted by the pressure and further alter the physicochemical properties of BBOA. Indeed, the extensive literature on the impact of the Laplace pressure on organic and inorganic chemical reactions suggests that various types of atmospheric reactions might also be influenced by the pressure. As we explored the pressure effect in bulk solution, i.e., within a closed system, the gas-particle partitioning effect was not considered. It should be mentioned that surface chemistry at the gas-liquid interface may also have an effect, and further studies are needed to disentangle it from the direct effect of the pressure.

5.6. Conclusions

The VL photochemical reaction was studied at three different pressures, 10, 300, and 600 bar to reveal the importance of the pressure on chemical reaction occurring within ultrafine aerosol particles. VL has been used as a proxy for biomass burning species that are present within atmospheric aerosols and undergo further photochemical processes. Experiments performed under realistic pressure present in ultrafine aerosol particles (i.e., 600 bar) exhibit a net acceleration of the photodegradation of VL. VL photochemical reaction kinetic at high pressure was measured for the first time. At pressure relevant to nanometric-sized aerosols, VL was shown to be degraded faster by ~24% at 600 bar compared to atmospheric pressure. Meanwhile, formation of more oxidized and LMW compounds was shown to be favored at high pressure due to ring-opening processes. Contrariwise concentration of HMW compounds, which are known to be light-absorbing ($\lambda > 340$ nm) species was shown to be greatly reduced at high pressure due to enhancement of photooxidative processes. Norrish-type and phenoxy radical reactions are suggested, to not be significantly impacted by the high pressure. Overall, our results provide information about the potentially critical influence of pressure on the chemistry occurring within atmospheric nanoparticles. While such processes have not been reported before, this work emphasizes the need to consider particle phase processing under atmospherically relevant conditions.

5.7. References

- Aiona, P. K., Lee, H. J., Leslie, R., Lin, P., Laskin, A., Laskin, J., & Nizkorodov, S. A. (2017). Photochemistry of Products of the Aqueous Reaction of Methylglyoxal with Ammonium Sulfate. *ACS Earth and Space Chemistry*, *1*(8), 522–532. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00075>
- Allan, J. D., Williams, P. I., Najera, J., Whitehead, J. D., Flynn, M. J., Taylor, J. W., et al. (2015). Iodine observed in new particle formation events in the Arctic atmosphere during ACCACIA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(10), 5599–5609. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5599-2015>
- Andreae, M. O., & Gelencser, A. (2006). Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, *18*.
- Apokardu, M. J., & Johnston, M. V. (2018). Nanoparticle growth by particle-phase chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *18*(3), 1895–1907. <https://doi.org/10.5194/acp-18-1895-2018>
- Bianco, A., Minella, M., De Laurentiis, E., Maurino, V., Minero, C., & Vione, D. (2014). Photochemical generation of photoactive compounds with fulvic-like and humic-like fluorescence in aqueous solution. *Chemosphere*, *111*, 529–536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.035>
- Boulon, J., Sellegri, K., Hervo, M., & Laj, P. (2011). Observations of nucleation of new particles in a volcanic plume. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *108*(30), 12223–12226. <https://doi.org/10.1073/pnas.1104923108>
- Brean, J., Beddows, D. C. S., Shi, Z., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Querol, X., et al. (2020). Molecular insights into new particle formation in Barcelona, Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*(16), 10029–10045. <https://doi.org/10.5194/acp-20-10029-2020>
- Chataigner, I., & Maddaluno, J. (2018). Synthèse organique sous haute pression. *Chimie verte*. <https://doi.org/10.51257/a-v2-chv1610>
- Chen, L., Li, Q., Wu, D., Sun, H., Wei, Y., Ding, X., et al. (2019). Size distribution and chemical composition of primary particles emitted during open biomass burning processes: Impacts on cloud condensation nuclei activation. *Science of The Total Environment*, *674*, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.419>
- Chhabra, P. S., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Corrigan, A. L., Russell, L. M., Worsnop, D. R., et al. (2011). Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*(17), 8827–8845. <https://doi.org/10.5194/acp-11-8827-2011>
- Dauben, W. G., & Krabbenhoft, H. O. (1976). Organic reactions at high pressure. Cycloadditions with furans. *Journal of the American Chemical Society*, *98*(7), 1992–1993. <https://doi.org/10.1021/ja00423a071>

- De Laurentiis, E., Socorro, J., Vione, D., Quivet, E., Brigante, M., Mailhot, G., et al. (2013). Phototransformation of 4-phenoxyphenol sensitised by 4-carboxybenzophenone: Evidence of new photochemical pathways in the bulk aqueous phase and on the surface of aerosol deliquescent particles. *Atmospheric Environment*, *81*, 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.036>
- Fang, X., Hu, M., Shang, D., Tang, R., Shi, L., Olenius, T., et al. (2020). Observational Evidence for the Involvement of Dicarboxylic Acids in Particle Nucleation. *Environmental Science & Technology Letters*, *7*(6), 388–394. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00270>
- Fleming, L. T., Lin, P., Roberts, J. M., Selimovic, V., Yokelson, R., Laskin, J., et al. (2020). Molecular composition and photochemical lifetimes of brown carbon chromophores in biomass burning organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*(2), 1105–1129. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1105-2020>
- George, C., Ammann, M., D’Anna, B., Donaldson, D. J., & Nizkorodov, S. A. (2015). Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, *115*(10), 4218–4258. <https://doi.org/10.1021/cr500648z>
- Gettelman, A., & Chen, C. (2013). The climate impact of aviation aerosols. *Geophysical Research Letters*, *40*(11), 2785–2789. <https://doi.org/10.1002/grl.50520>
- González Palacios, L., Corral Arroyo, P., Aregahegn, K. Z., Steimer, S. S., Bartels-Rausch, T., Nozière, B., et al. (2016). Heterogeneous photochemistry of imidazole-2-carboxaldehyde: HO₂ radical formation and aerosol growth. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *16*(18), 11823–11836. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11823-2016>
- Görner, H. (2006). Oxygen Uptake and Involvement of Superoxide Radicals upon Photolysis of Ketones in Air-saturated Aqueous Alcohol, Formate, Amine or Ascorbic Acid Solutions. *Photochemistry and Photobiology*, *82*(3), 801. <https://doi.org/10.1562/2005-12-06-RA-746>
- Gorobets, E., Papatzimas, J. W., Dourado, J., Yousefalizadeh, G., Lee, J., Brownsey, D. K., et al. (2022). A vinylogous Norrish reaction as a strategy for light-mediated ring expansion. *Chemical Communications*, *58*(17), 2910–2913. <https://doi.org/10.1039/D2CC00513A>
- Guo, S., Hu, M., Peng, J., Wu, Z., Zamora, M. L., Shang, D., et al. (2019). Remarkable nucleation and growth of ultrafine particles from vehicular exhaust, 6.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., et al. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, *82*.
- Heitto, A., Lehtinen, K., Petäjä, T., Lopez-Hilfiker, F., Thornton, J. A., Kulmala, M., & Yli-Juuti, T. (2022). Effects of oligomerization and decomposition on the nanoparticle growth: a model study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *22*(1), 155–171. <https://doi.org/10.5194/acp-22-155-2022>

- Hettiyadura, A. P. S., Al-Naiema, I. M., Hughes, D. D., Fang, T., & Stone, E. A. (2019). Organosulfates in Atlanta, Georgia: anthropogenic influences on biogenic secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(5), 3191–3206. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3191-2019>
- Kaur, R., & Anastasio, C. (2018). First Measurements of Organic Triplet Excited States in Atmospheric Waters. *Environmental Science & Technology*, *52*(9), 5218–5226. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06699>
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., et al. (2016). Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature*, *533*(7604), 521–526. <https://doi.org/10.1038/nature17953>
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., et al. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, *35*(2), 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>
- Lao, J.-Y., Xie, S.-Y., Wu, C.-C., Bao, L.-J., Tao, S., & Zeng, E. Y. (2018). Importance of Dermal Absorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derived from Barbecue Fumes. *Environmental Science & Technology*, *52*(15), 8330–8338. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01689>
- Laskin, A., Laskin, J., & Nizkorodov, S. A. (2015). Chemistry of Atmospheric Brown Carbon. *Chemical Reviews*, *115*(10), 4335–4382. <https://doi.org/10.1021/cr5006167>
- Lee, H. J. (Julie), Aiona, P. K., Laskin, A., Laskin, J., & Nizkorodov, S. A. (2014). Effect of Solar Radiation on the Optical Properties and Molecular Composition of Laboratory Proxies of Atmospheric Brown Carbon. *Environmental Science & Technology*, *48*(17), 10217–10226. <https://doi.org/10.1021/es502515r>
- Li, Y. J., Huang, D. D., Cheung, H. Y., Lee, A. K. Y., & Chan, C. K. (2014). Aqueous-phase photochemical oxidation and direct photolysis of vanillin – a model compound of methoxy phenols from biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(6), 2871–2885. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2871-2014>
- Lin, P., Aiona, P. K., Li, Y., Shiraiwa, M., Laskin, J., Nizkorodov, S. A., & Laskin, A. (2016). Molecular Characterization of Brown Carbon in Biomass Burning Aerosol Particles. *Environmental Science & Technology*, *50*(21), 11815–11824. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03024>
- Ling, X., Jayaratne, R., & Morawska, L. (2010). Air ion concentrations in various urban outdoor environments. *Atmospheric Environment*, *44*(18), 2186–2193. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.026>
- Ma, L., Guzman, C., Niedek, C., Tran, T., Zhang, Q., & Anastasio, C. (2021). Kinetics and Mass Yields of Aqueous Secondary Organic Aerosol from Highly Substituted Phenols Reacting with a Triplet Excited State. *Environmental Science & Technology*, *55*(9), 5772–5781. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00575>

- Mabato, B. R. G., Lyu, Y., Ji, Y., Li, Y. J., Huang, D. D., Li, X., et al. (2022). Aqueous secondary organic aerosol formation from the direct photosensitized oxidation of vanillin in the absence and presence of ammonium nitrate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(1), 273–293. <https://doi.org/10.5194/acp-22-273-2022>
- Mabato, B. R. G., Li, Y. J., Huang, D. D., Wang, Y., & Chan, C. K. (2022). *Aqueous SOA formation from photosensitized guaiacol oxidation: Comparison between non-phenolic and phenolic methoxybenzaldehydes as photosensitizers in the absence and presence of ammonium nitrate* (preprint). *Aerosols/Laboratory Studies/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions)*. <https://doi.org/10.5194/acp-2022-595>
- Mazzoleni, L. R., Saranjampour, P., Dalbec, M. M., Samburova, V., Hallar, A. G., Zielinska, B., et al. (2012). Identification of water-soluble organic carbon in non-urban aerosols using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry: organic anions. *Environmental Chemistry*, 9(3), 285. <https://doi.org/10.1071/EN11167>
- Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J., & Carslaw, K. S. (2009). Impact of nucleation on global CCN. *Atmos. Chem. Phys.*, 16.
- Misovich, M. V., Hettiyadura, A. P. S., Jiang, W., Zhang, Q., & Laskin, A. (2021). Molecular-Level Study of the Photo-Oxidation of Aqueous-Phase Guaiacyl Acetone in the Presence of $^3\text{C}^*$: Formation of Brown Carbon Products. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(8), 1983–1996. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00103>
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H., & Worsnop, D. R. (2011). Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13), 6465–6474. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6465-2011>
- Novakov, T., & Penner, J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365(6449), 823–826. <https://doi.org/10.1038/365823a0>
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D’Anna, B., Decesari, S., et al. (2015). The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chemical Reviews*, 115(10), 3919–3983. <https://doi.org/10.1021/cr5003485>
- Olson, N., Lei, Z., Craig, R. L., Zhang, Y., Chen, Y., Lambe, A. T., et al. (2019). Reactive Uptake of Isoprene Epoxydiols Increases the Viscosity of the Core of Phase-Separated Aerosol Particles. *ACS Earth and Space Chemistry*, acsearthspacechem.9b00138. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00138>
- Petters, M. D., Carrico, C. M., Kreidenweis, S. M., Prenni, A. J., DeMott, P. J., Collett, J. L., & Moosmüller, H. (2009). Cloud condensation nucleation activity of biomass burning aerosol. *Journal of Geophysical Research*, 114(D22), D22205. <https://doi.org/10.1029/2009JD012353>

- Petters, S. S. (2022). Constraints on the Role of Laplace Pressure in Multiphase Reactions and Viscosity of Organic Aerosols. *Geophysical Research Letters*, 49(12). <https://doi.org/10.1029/2022GL098959>
- Qiao, L., Gao, L., Liu, Y., Huang, D., Li, D., & Zheng, M. (2022). Recognition and Health Impacts of Organic Pollutants with Significantly Different Proportions in the Gas Phase and Size-Fractionated Particulate Phase in Ambient Air. *Environmental Science & Technology*, 56(11), 7153–7162. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08829>
- Riva, M., Sun, J., McNeill, V. F., Ragon, C., Perrier, S., Rudich, Y., et al. (2021). High Pressure Inside Nanometer-Sized Particles Influences the Rate and Products of Chemical Reactions. *Environmental Science & Technology*, 55(12), 7786–7793. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07386>
- Seinfeld, J. H. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1149.
- Shrivastava, M., Cappa, C. D., Fan, J., Goldstein, A. H., Guenther, A. B., Jimenez, J. L., et al. (2017). Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. *Reviews of Geophysics*, 55(2), 509–559. <https://doi.org/10.1002/2016RG000540>
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., et al. (2010). The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science*, 327(5970), 1243–1246. <https://doi.org/10.1126/science.1180315>
- Smith, J. D., Sio, V., Yu, L., Zhang, Q., & Anastasio, C. (2014). Secondary Organic Aerosol Production from Aqueous Reactions of Atmospheric Phenols with an Organic Triplet Excited State. *Environmental Science & Technology*, 48(2), 1049–1057. <https://doi.org/10.1021/es4045715>
- Smith, J. D., Kinney, H., & Anastasio, C. (2015). Aqueous benzene-diols react with an organic triplet excited state and hydroxyl radical to form secondary organic aerosol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 10227–10237. <https://doi.org/10.1039/C4CP06095D>
- Smith, J. D., Kinney, H., & Anastasio, C. (2016). Phenolic carbonyls undergo rapid aqueous photodegradation to form low-volatility, light-absorbing products. *Atmospheric Environment*, 126, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.035>
- Sonwani, S., Yadav, A., & Saxena, P. (2021). Atmospheric Brown Carbon: A Global Emerging Concern for Climate and Environmental Health. In *Management of Contaminants of Emerging Concern (CEC) in Environment* (pp. 225–247). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822263-8.00008-7>
- Tilgner, A., Schaefer, T., Alexander, B., Barth, M., Collett Jr., J. L., Fahey, K. M., et al. (2021). Acidity and the multiphase chemistry of atmospheric aqueous particles and clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(17), 13483–13536. <https://doi.org/10.5194/acp-21-13483-2021>
- Vana, M., Tamm, E., Hörrak, U., Mirme, A., Tammet, H., Laakso, L., et al. (2006). Charging state of atmospheric nanoparticles during the nucleation burst events. *Atmospheric Research*, 82(3–4), 536–546. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2006.02.010>

- Vione, D., Albinet, A., Barsotti, F., Mekic, M., Jiang, B., Minero, C., et al. (2019). Formation of substances with humic-like fluorescence properties, upon photoinduced oligomerization of typical phenolic compounds emitted by biomass burning. *Atmospheric Environment*, *206*, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.03.005>
- Wang, M., Kong, W., Marten, R., He, X.-C., Chen, D., Pfeifer, J., et al. (2020). Rapid growth of new atmospheric particles by nitric acid and ammonia condensation. *Nature*, *581*(7807), 184–189. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2270-4>
- Wang, X., Hayeck, N., Brüggemann, M., Abis, L., Riva, M., Lu, Y., et al. (2020). Chemical Characteristics and Brown Carbon Chromophores of Atmospheric Organic Aerosols Over the Yangtze River Channel: A Cruise Campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *125*(16). <https://doi.org/10.1029/2020JD032497>
- Witkowski, B., Jain, P., & Gierczak, T. (2022). Aqueous chemical bleaching of 4-nitrophenol brown carbon by hydroxyl radicals; products, mechanism, and light absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *22*(8), 5651–5663. <https://doi.org/10.5194/acp-22-5651-2022>
- Wong, J. P. S., Tsagkaraki, M., Tsiodra, I., Mihalopoulos, N., Violaki, K., Kanakidou, M., et al. (2019). Atmospheric evolution of molecular-weight-separated brown carbon from biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(11), 7319–7334. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7319-2019>
- Yee, L. D., Kautzman, K. E., Loza, C. L., Schilling, K. A., Coggon, M. M., Chhabra, P. S., et al. (2013). Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(16), 8019–8043. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8019-2013>
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., & Xu, W. (2012). Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, *112*(3), 1957–2011. <https://doi.org/10.1021/cr2001756>

5.8. Supplementary Information

Details of the experimental set-up

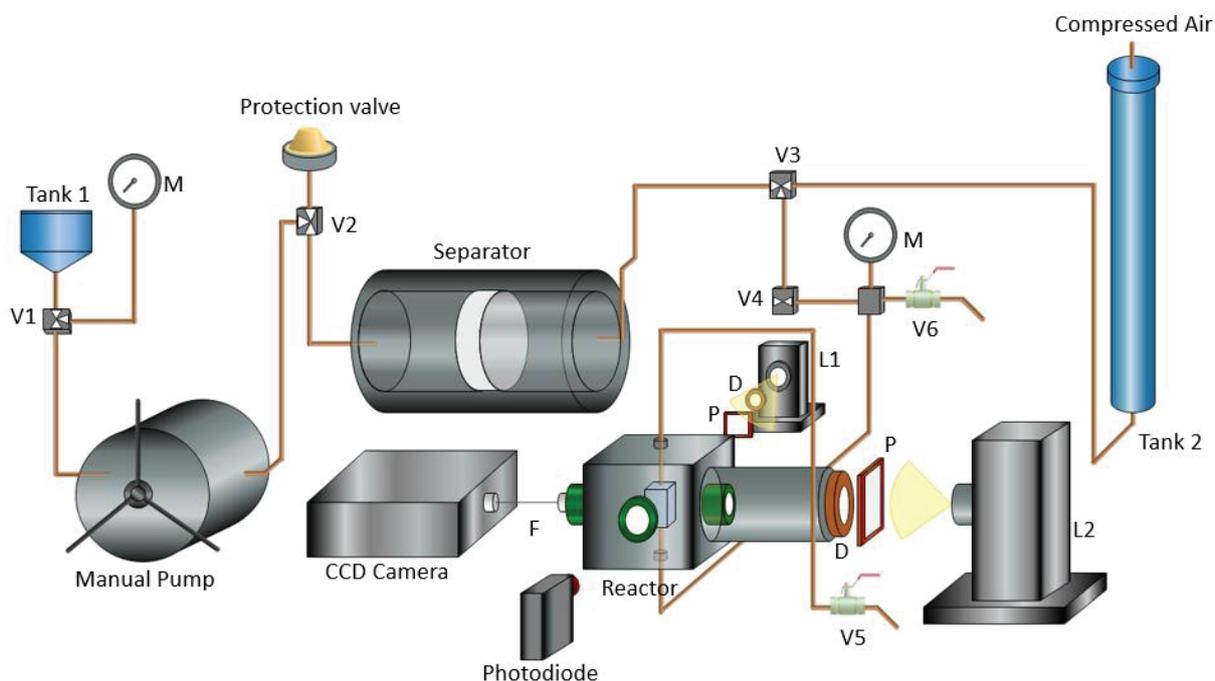


Figure S 5.1: Schematic of our laboratory experimental set-up allowing to follow in-situ absorbance of reactants/products at a range of 10 to 950 bar (limit of this system). The design of the reactor allows the study of photochemical reactions under pressure. A set of valves is used to control the fluid displacement in the reactor and maintain the pressure during an experiment.

This system separates the water which applies the pressure (part 1) and the analysis solution containing the interest solution (part 2). Part 1 of this system is constituted of one tank (1) of 30mL filled with water, two valves V1 and V2, a manometer, a protection valve, and a manual pump of 24.8 mL which allows putting the pressure in the system. Part 2, has a tank (2) of 200mL, typically with the solution of analysis, a manometer, four valves V3, V4, V5, and V6, a xenon lamp with water filter (L1) used for the irradiation experiments, a deuterium lamp (L2) used for the absorbance analysis, two pyrex filter (P) to filter wavelengths below 300 nm for both lamps, two diaphragms (D) to focus the beam light, an optical fiber (F) for the signal collection from L2, a photodiode to measure the stability of the irradiation during the experiments, a CCD camera to measure the absorbance of chemical compounds and a cubic stainless steel reactor (~ 3.25 mL) with four windows in sapphire (resistance at 15 000bar) on each faces. The detection system being sensible, the face of the reactor in front of the lamp L2 was covered with a black tube to avoid any light interference from the ambient light. No interference light was observed by the ambient light passing perpendicularly to the detection. The connection between the two parts of the system was done by a separator (~ 28 mL). A

mobile piece inside it allows transferring the pressure energy from part 1 to part 2 without the transfer of mater (water).

Methodology to perform a full pressurization experiment

The part 2, tubes passing by V3, V4, V5, and the reactor were flushed 3 times with 80 mL of VL aqueous solution. To push the liquid into the system, compressed air (bottle of Air Zero ref...) was connected to the tank 2 and 5 bar was applied to fill the system. After flushing 3 times, the tank 2 was filled with 200 mL of VL aqueous solution. 80 mL was used again to flush the system. By closing valves V5 and V6 and opening valves V1 and V2, and applying 5 bar of pressure, the VL aqueous solution was injected into the separator. After this step, 20 mL of VL aqueous solution was removed through V5 and another 20 mL was removed through V6. The valves V1, V3, V5, and V6 were closed and by using the pump, the pressure was applied to the system. The two manometers allow monitoring the exact pressure on both sides of the system. When the pressure was applied valves V2 and V4 were closed to maintain the pressure inside the system (10, 300, and 600 bar). The light sources were uncovered and the experiments started. It is important to mention that before each experiment, the system was preliminarily filled with water to obtain the baseline of the CCD camera without the VL compounds. At the end of the reaction (i.e., 600 minutes), lights were covered to stop the reaction. For two experiments (10 and 600 bar), aliquots of the solution inside the reactor were collected.

To proceed, a syringe of 1 mL was connected to the valve V5 and air was injected gently to push the liquid outside the reactor through V6. The last aliquot contained mostly the VL solution that had been irradiated (see Figure S 5.7). 100 μ L of this last aliquot was added in a UHPLC vial and dopped with 5 μ L of caffeine and 5 μ L of camphor sulfonic acid at 100 μ g/L. A reference solution dopped (VL no irradiated) was also used to compare the initial concentration of the two experiments and to determine the compounds formed during the reaction. Samples were injected in UHPLC/ESI-Orbitrap-MS following a procedure described in a previous paper (Wang et al., 2020). On the reference solution, a standard deviation of \sim 1% on the initial concentration of VL was determined by integrating the area on the chromatogram, consistent with the initial absorbance spectrum. In more, a standard deviation of \sim 2% was determined on the camphor sulfonic acid injections.

Kinetic equations

All absorbances were normalized by the initial integrated absorbance (A_0) [308-318 nm]. To make all to the trend comparable, an exponential equation fit was applied on the data points and the initial value set for every fit to 1.

$$\frac{A(t)}{A_0} = \exp(-k \cdot t) \quad \text{Eq. (S5 - 1)}$$

Correction factors

As a modification of the Xenon lamp irradiation was identified between experiments, two experiments at two different pressures could be observed to have a similar trend (Figure S2(a)). Hence, to verify these variations, the irradiation from the Xenon lamp was recorded with a photodiode (Figure S2(b)). A maximum variation of 11% between two experiments was observed (10 and 300 bar experiments). The voltage ratio between two experiments was used to correct the rate constant, assuming that the photon flux affects linearly the process (see Figure S2(c)). The experiment with the highest voltage was used as a reference and the ratio voltage measured by the photodiode between experiments and reference was used to correct the rate constant:

$$k' = k \cdot \frac{V_{exp}}{V_{ref}} \quad \text{Eq. (S5 - 2)}$$

with V_{exp} , the voltage measured for different experiments, V_{Ref} , the reference voltage, k , the experimental rate constant, and k' , the corrected rate constant. k' was used to trace the real decrease of the experiments combining Eq.1 and Eq.2 and giving the results displayed on Figure S2(d).

$$\frac{A(t)}{A_0} = \exp(-k' \cdot t) \quad \text{Eq. (S5 - 3)}$$

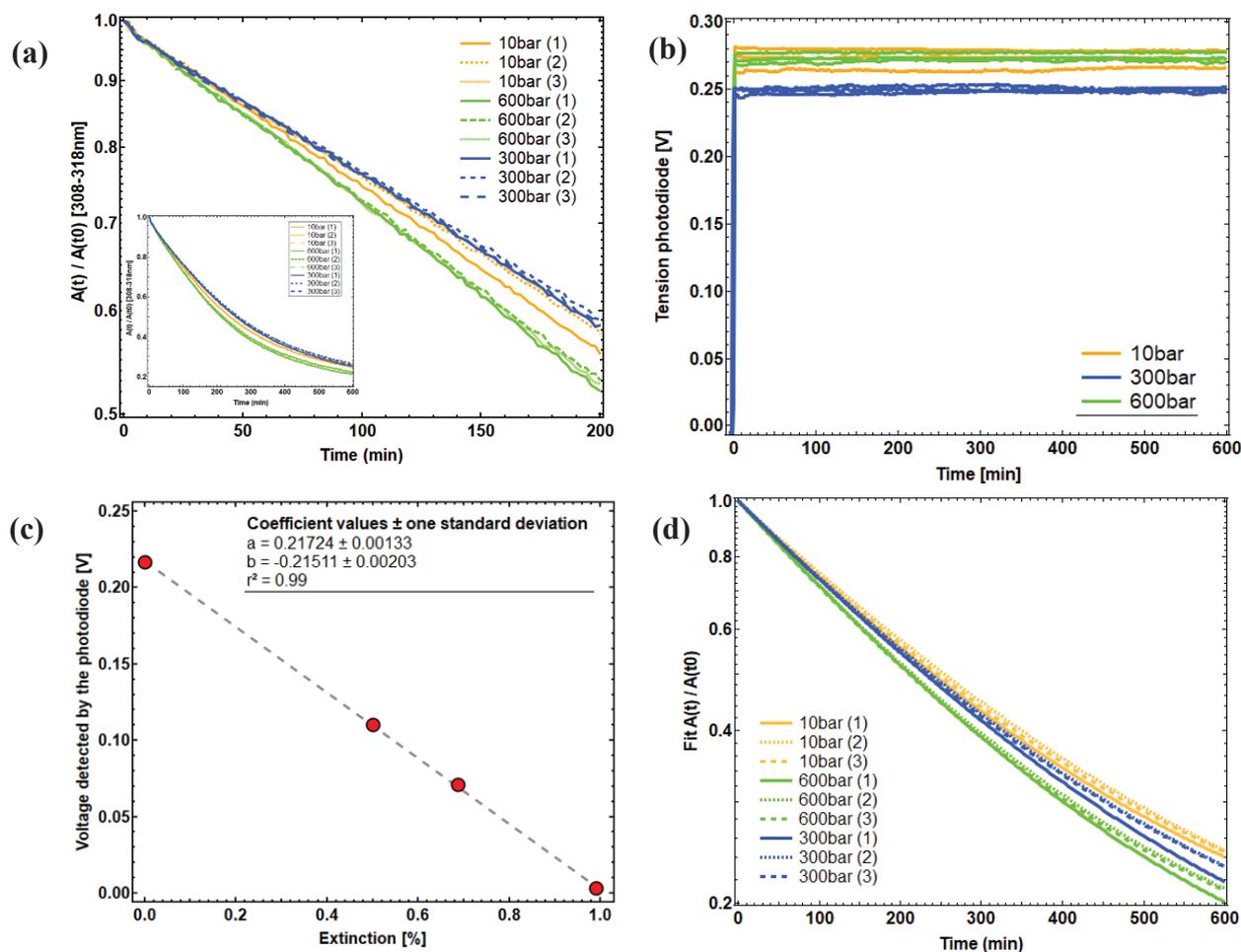


Figure S 5.2: Data correction based on varying xenon light intensity irradiation. (a) Integrated raw absorbance data, between 308-318 nm, as a function of time for three, replicates at each pressure (10, 300, and 600 bar). (b) Photodiode voltage detection of the xenon lamp as a function of time. A red filter was used in front of the photodiode to cut the high intensity of the xenon lamp and allows to follow only the irradiation part between (300 – 500 nm). The irradiation of the xenon lamp was constant during the time experiment but could vary as a function of the day experiments. (c) The voltage detected by the photodiode for different extinction percentages. Different intensity filters (0%, 50%, 68%, and 99%) were disposed in front of the photodiode to check the linearity of the detector. Error bars are hidden by the markers. (d) Fitted raw data where the rate constant determined experimentally was corrected by the photodiode voltage (log scale).

Chemical formula detected

Tableau S 5.1 Mass detected to be more abundant at 600 bar. Relative abundance is represented by the (600 bar)/(10 bar) ratio. Average O/C : 0.67 ± 0.25 and average H/C : 1.02 ± 0.31

	m/z	RDBE	Relative Variation	O/C	H/C
C3H3O2	71.0139	2.5	16.5%	0.67	1.33
C2HO3	72.9931	2.5	15.1%	1.50	1.00
C3H5O2	73.0295	1.5	47.9%	0.67	2.00
C4H3O2	83.0138	3.5	10.6%	0.50	1.00
C4H5O2	85.0295	2.5	37.5%	0.50	1.50
C5H3O2	95.0137	4.5	29.3%	0.40	0.80
C4H3O3	99.0087	3.5	11.6%	0.75	1.00
C4H5O3	101.0242	2.5	43.6%	0.75	1.50
C3H3O4	103.0035	2.5	10.8%	1.33	1.33
C6H5O2	109.0292	4.5	11.2%	0.33	1.00
C5H3O3	111.0086	4.5	41.4%	0.60	0.80
C5H5O3	113.0242	3.5	34.0%	0.60	1.20
C5H7O3	115.0398	2.5	11.8%	0.60	1.60
C6H3O3	123.0085	5.5	18.0%	0.50	0.67
C5H3O4	127.0033	4.5	15.1%	0.80	0.80
C5H5O4	129.019	3.5	51.3%	0.80	1.20
C7H5O3	137.0246	5.5	13.8%	0.43	0.86
C6H5O4	141.0196	4.5	28.7%	0.67	1.00
C5H3O5	142.9988	4.5	28.5%	0.80	0.80
C5H5O5	145.0145	3.5	33.7%	1.00	1.20
C5H7O5	147.0302	2.5	84.4%	1.00	1.60
C7H3O4	151.0039	6.5	108.9%	0.57	0.57
C7H5O4	153.0196	5.5	37.7%	0.57	0.86

	m/z	RDBE	Relative Variation	O/C	H/C
C6H5O5	157.0145	4.5	60.8%	0.83	1.00
C6H7O5	159.0301	3.5	20.7%	0.83	1.33
C8H7O4	167.0352	5.5	31.9%	0.50	1.00
C7H5O5	169.0145	5.5	42.0%	0.71	0.86
C7H7O5	171.0302	4.5	39.1%	0.71	1.14
C6H5O6	173.0094	4.5	23.4%	1.00	1.00
C13H11O4	231.0666	8.5	17.7%	0.31	0.92
C8H9O8	233.0307	4.5	24.0%	1.00	1.25
C11H7O6	235.0252	8.5	30.2%	0.55	0.73
C11H9O6	237.0409	7.5	11.8%	0.55	0.91
C13H7O5	243.0303	10.5	51.1%	0.38	0.62
C11H7O7	251.0177	8.5	76.5%	0.64	0.73
C14H7O6	271.0253	11.5	39.0%	0.43	0.57
C14H9O7	289.0353	10.5	10.8%	0.50	0.71
C16H13O8	333.0621	10.5	16.8%	0.50	0.88
C16H13O9	349.0572	10.5	10.3%	0.56	0.88
C16H15O10	367.0676	9.5	31.4%	0.63	1.00
C19H15O10	403.0673	12.5	13.6%	0.53	0.84

Tableau S 5.2. Mass detected to be more abundant at 10 bar. Relative abundance is represented by (10 bar)/(600 bar) ratio. Average O/C : 0.46 ± 0.09 and average H/C : 0.87 ± 0.13 . ⁽¹⁾Uncertainty more important on the variation observed due to detection under the limit applied (Intensity < 1×10^5).

Formula	m/z	RDBE	Relative Variation	O/C	H/C
C6H5O3	125.0241	4.5	30.0%	0.50	1.00
C6H3O4	139.0039	5.5	13.8%	0.67	0.67
C8H7O3	151.0403	5.5	23.5%	0.38	1.00
C9H7O3	163.0404	6.5	28.6%	0.33	0.89
C10H9O3	177.056	6.5	13.8%	0.30	1.00
C9H7O4	179.0353	6.5	34.4%	0.44	0.89
C8H5O5	181.0146	6.5	13.1%	0.63	0.75
C9H7O5	195.0302	6.5	36.2%	0.56	0.89
C10H7O5	207.0302	7.5	25.0%	0.50	0.80
C10H9O5	209.0459	6.5	10.2%	0.50	1.00
C9H9O3	211.0228	5.5	14.8%	0.33	1.11
C9H7O6	211.0252	6.5	10.2%	0.67	0.89
C11H9O5	221.0459	7.5	12.3%	0.45	0.91
C12H9O5	233.0459	8.5	22.7%	0.42	0.83
C11H11O6	239.0566	6.5	15.7%	0.55	1.09
C13H9O5	245.0459	9.5	17.3%	0.38	0.77
C14H13O4	245.0819	8.5	37.2%	0.29	1
C13H11O5	247.0616	8.5	22.9%	0.38	0.92
C12H11O6	251.0565	7.5	12.9%	0.50	1.00
C13H9O6	261.0409	9.5	32.0%	0.46	0.77
C13H13O6	265.0722	7.5	16.3%	0.46	1.08
C14H9O6	273.0409	10.5	13.2%	0.43	0.71
C14H7O7	287.0195	11.5	47.1%	0.50	0.57

Formula	m/z	RDBE	Relative Variation	O/C	H/C
C16H13O6	301.0721	10.5	30.6%	0.38	0.88
C16H11O7	315.0515	11.5	16.4%	0.44	0.75
C16H11O8	331.0465	11.5	16.2%	0.50	0.75
C17H15O8	347.0779	10.5	43.9%	0.47	0.94
C19H13O8	369.0616	13.5	28.8%	0.42	0.74
C19H13O9	385.0572	13.5	16.9%	0.47	0.74
C24H19O9⁽¹⁾	451.1035	15.5	139.1%	0.38	0.83
C23H17O10	453.0828	15.5	36.6%	0.43	0.78

Tableau S 5.3. Mass detected to have a variation lower than 10 %. Average O/C : 0.59 ± 0.25 and average H/C : 0.95 ± 0.21

Formula	m/z	RDBE	Relative variation	O/C	H/C
C3H3O3	87.0087	2.5	0.7%	1.00	1.00
C4H3O4	115.0034	3.5	7.6%	1.00	0.75
C7H7O2	123.0451	4.5	0.2%	0.29	1.14
C4H5O5	133.0142	2.5	4.4%	1.25	1.25
C8H5O4	165.0193	6.5	7.6%	0.5	0.75
C7H3O5	166.9989	6.5	0.9%	0.71	0.43
C10H11O3	179.0717	5.5	4.1%	0.30	1.10
C8H7O5	183.0302	5.5	7.3%	0.63	0.88
C8H5O6	197.0095	6.5	2.7%	0.75	0.63
C10H7O6	223.0252	7.5	3.4%	0.60	0.70
C11H11O5	223.0616	6.5	6.9%	0.45	1.00
C12H11O5	235.0616	7.5	5.5%	0.42	0.92
C12H9O6	249.0409	8.5	0.1%	0.50	0.75
C12H7O7	263.0202	9.5	4.2%	0.58	0.58
C13H11O6	263.0565	8.5	4.4%	0.46	0.85
C12H9O7	265.0358	8.5	1.1%	0.58	0.75
C12H11O7	267.0514	11.5	4.5%	0.58	0.92
C14H11O6	275.0566	9.5	5.8%	0.43	0.79
C13H9O7	277.0352	9.5	4.3%	0.54	0.69
C14H13O6	277.0715	8.5	9.9%	0.43	0.93
C15H11O6	287.056	10.5	4.9%	0.40	0.73
C15H13O6	289.0715	9.5	1.1%	0.40	0.87
C14H11O7	291.051	9.5	1.1%	0.50	0.79
C15H15O6	291.0873	8.5	3.9%	0.40	1.00
C8H11O12	299.0267	3.5	3.3%	1.50	1.38
C15H11O7	303.0513	10.5	0.9%	0.47	0.73

Formula	m/z	RDBE	Relative variation	O/C	H/C
C14H11O8	307.0463	9.5	2.9%	0.57	0.79
C15H15O7	307.0827	8.5	2.3%	0.47	1.00
C14H13O8	309.062	8.5	1.4%	0.57	0.93
C16H13O7	317.0671	10.5	3.5%	0.44	0.81
C15H11O8	319.0463	10.5	7.5%	0.53	0.73
C15H13O8	321.0619	9.5	3.4%	0.53	0.87
C17H15O7	331.0829	10.5	2.5%	0.41	0.88
C16H15O8	335.0777	9.5	7.7%	0.50	0.94

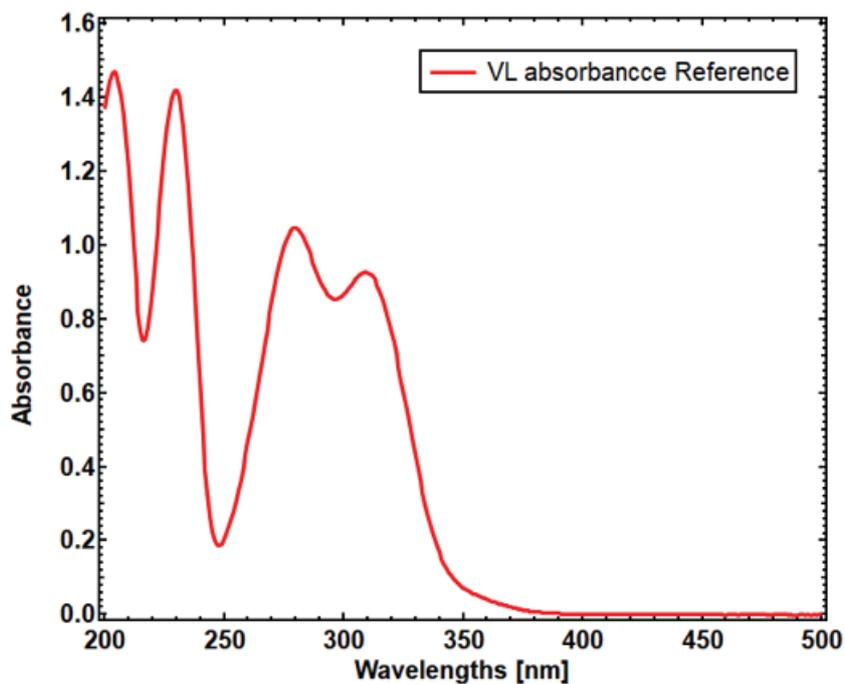


Figure S 5.3 UV-Visible absorbance of VL, $[VL] = 1 \times 10^{-4} M$, $pH \sim 5.65$.

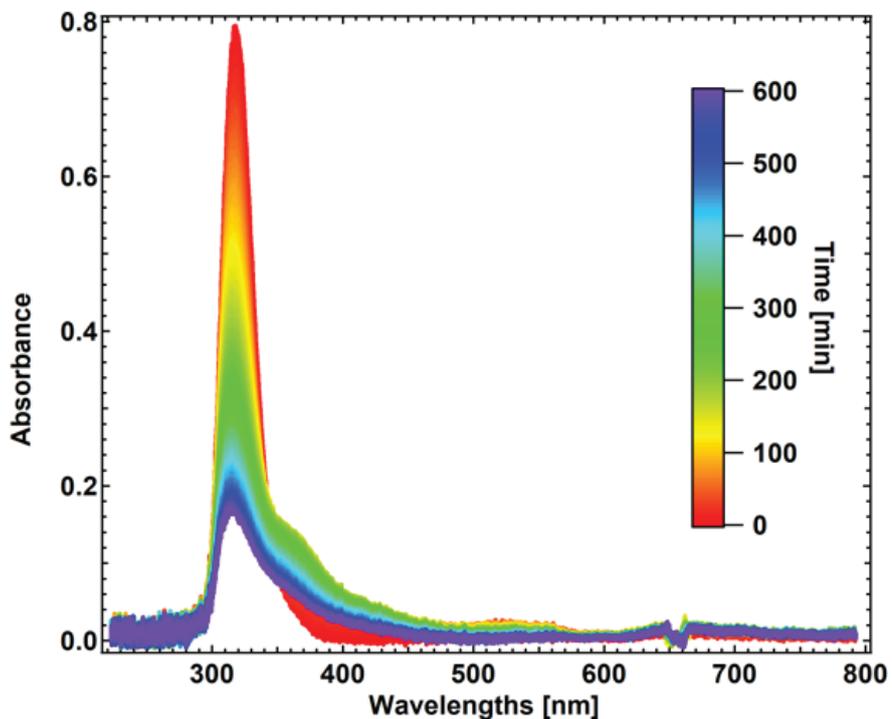


Figure S 5.4 Example of the absorbance spectrum evolution between 250-790 nm as a function time (color scale range: 0 to 600 min) for VL photosensitized oxidation at 600 bar. As a pyrex filter was used to study the photosensitized reaction, the wavelengths below 300 nm are not accessible. Hence, only a part of the fourth absorbance peak was observed. The absorbance baseline was measured on the water with the xenon irradiation lamp turned on.

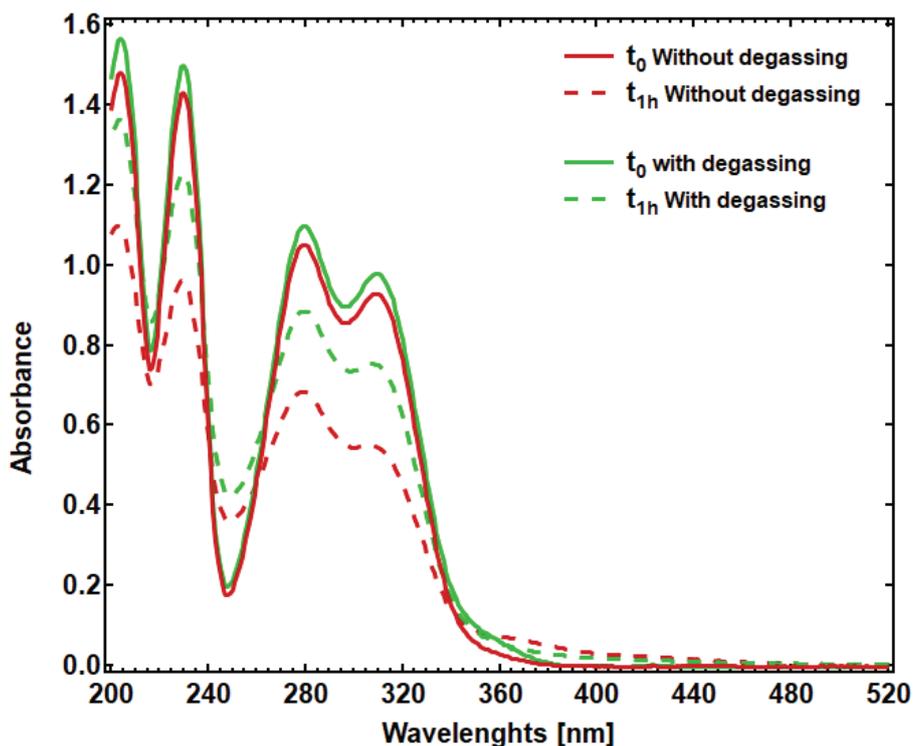


Figure S 5.5. UV-Visible absorbance of VL with and without degassing, before and after 1 hour of irradiation with a Xenon Lamp. (41% variation without degassing and 23% variation with degassing)

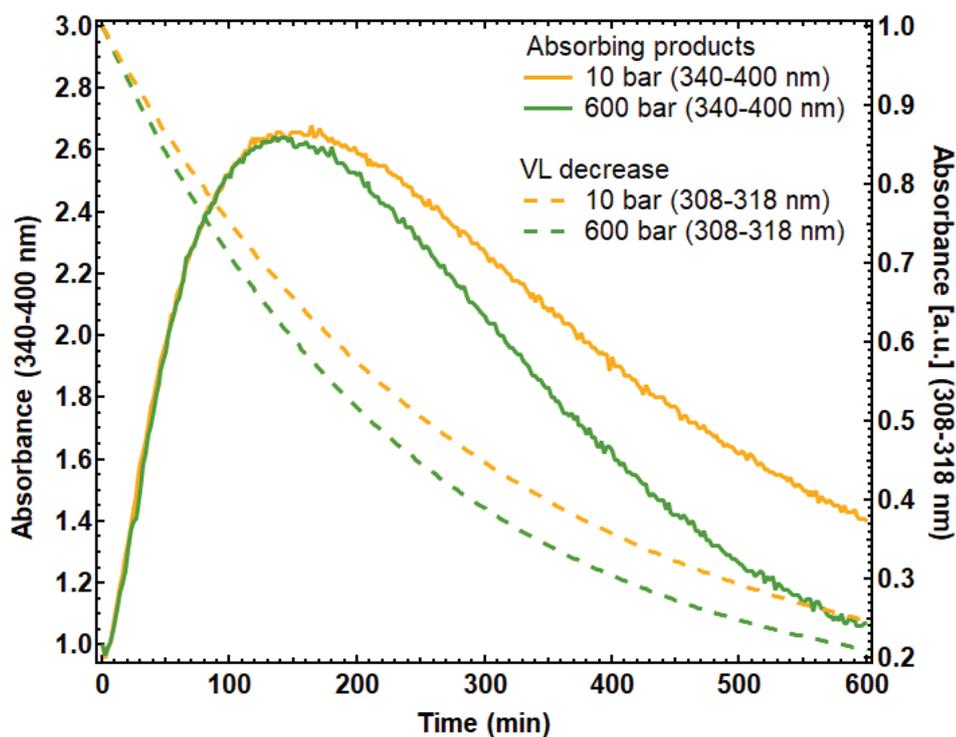


Figure S 5.6 Integrated raw absorbance data, between 308-3018 and 340-400 nm, as a function of time for two experiments with a 0.6 % of light irradiation difference. Integrations were normalized by the initial intensity.

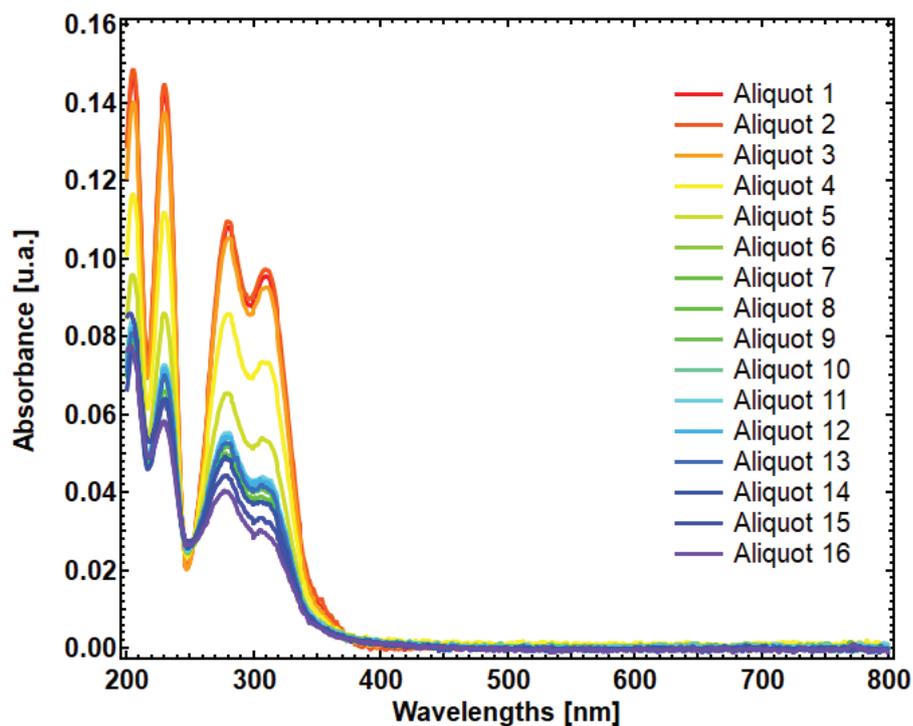


Figure S 5.7. UV-Vis absorbance of VL aliquot takes after 10 hours. 16 Aliquots were taken. The last one was the most concentrated.

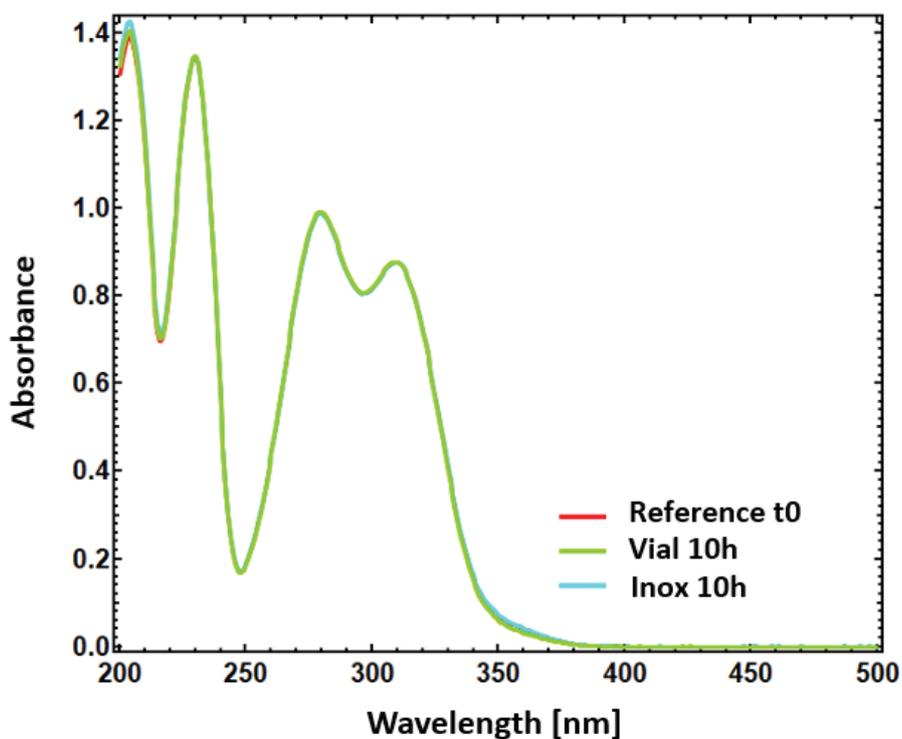


Figure S 5.8: Vanillin reactivity with stainless steel. Vanillin was disposed in stainless steel tube during 10h. No modification of the absorbance spectrum was observed between samples disposed in a vial (green) or in stainless steel tube (blue). In red, the initial absorbance of the vanillin solution.

Chapitre 6

Chapitre 6. Conclusions et perspectives

Ce travail a été consacré à l'étude des réactions multiphasiques se produisant à l'intérieur des aérosols atmosphériques. Les incertitudes actuelles sur la formation et l'évolution des aérosols atmosphériques ne permettent pas une compréhension globale de leurs effets sur le climat et la qualité de l'air. Le travail réalisé au cours de cette thèse permet d'approfondir davantage les différents processus se produisant au cours des réactions multiphasiques, que ce soit en matière de modification chimique ou de modification physique des propriétés des aérosols atmosphériques.

Une première partie de ce travail de thèse a été d'explorer l'impact des réactions chimiques multiphasique sur la propriété des aérosols à rétrodiffuser la lumière. Pour cela, la réaction de capture de l'isoprène epoxydiols, qui est un précurseur important dans la formation des aérosols organiques secondaires, en présence de particules sulfatées a été étudiée. Les résultats de cette étude ont montré que l'augmentation de la présence de composés organiques tels que les organosulfates au sein des aérosols réduisait l'intensité rétrodiffusée (à 355 nm et 532 nm) de ces derniers. Des simulations numériques utilisant la théorie de diffusion de Lorenz-Mie ont été réalisées. Ces simulations, couplées aux informations issues de la littérature, ont permis de conclure que la décroissance observée était due à une modification de la partie complexe de l'indice de réfraction optique des particules. En effet, la formation d'un « core-shell » inorganique-organique avec une composante organique absorbant fortement la lumière, simulée avec une partie imaginaire de l'indice de réfraction d'environ 0.5, a été nécessaire au cours des modélisations numériques pour simuler les résultats observés.

La seconde partie de ce travail de thèse a été l'optimisation d'un système expérimental dans le but de caractériser, in-situ, l'impact de la pression sur des réactions chimiques. La réaction photochimique de la vanilline a été étudiée à haute pression. Ce composé est un marqueur des émissions de feux de biomasse. La photochimie de ce composé a été montrée pour participer à la formation et à la croissance d'aérosols organiques secondaires aqueux dans l'atmosphère. Au cours de ces expériences, la photodégradation de la vanilline a pu être observée comme étant plus rapide (~ 24%) à haute pression (600 bar) comparée à la pression atmosphérique. La composition chimique relative des échantillons à 600 bar et à pression atmosphérique a montré que les processus d'ouverture de cycle et de clivage étaient favorisés à haute pression, participant ainsi à la formation de composés de plus faibles poids moléculaires.

En parallèle, les réactions d'oligomérisations reportées dans la littérature et observées au cours de nos expériences, formant des dimères et trimères de la vanilline (par réaction de Norrish-Type par exemple) n'ont pas montré de dépendance notable vis-à-vis de la pression. En revanche, leur dégradation, notamment pour les composés de haut poids moléculaire absorbants la lumière, a été observée pour décroître plus rapidement à haute pression. Les réactions de photo-oxydation et de « photobleaching » sont considérées comme pouvant être à l'origine de cette décroissance.

Deux conclusions majeures ressortent de ce travail de thèse : (1) la modification de la composition chimique des aérosols atmosphériques par des réactions multiphasiques conduit à une modification de leurs propriétés optiques ; (2) la pression à l'intérieur des particules ultrafine peut impacter les processus photochimiques s'y déroulant. Ces processus peuvent notamment conduire à une réduction de la part des composés absorbants la lumière et, in fine, à des produits de plus faibles poids moléculaires.

Les résultats obtenus lors des expériences sous pression montrent l'importance d'étudier les réactions chimiques pouvant se produire au sein des aérosols atmosphériques ultrafins, comme notamment les réactions d'accrétion telles que l'aldolisation, la formation d'acétal/hémiacétal, de peroxyhémiacétal ou encore de Baeyer-Villiger etc. dans des conditions réalistes. La prise en considération de ces réactions évoluant dans les aérosols de quelques nanomètres pourrait conduire à une meilleure compréhension de la croissance des particules nouvellement formées, ce qui reste aujourd'hui encore mal appréhendée. De plus, les aérosols sont à prendre en compte avec leurs équilibres entre phase gazeuse et phase particulaire. De prochaines études devraient se diriger sur l'analyse des aérosols dans des conditions atmosphériques pertinentes. Cette étape a notamment été initiée au cours d'une campagne de mesure en chambre de simulation atmosphérique au Paul Scherrer Institut (PSI). Cette campagne avait pour objectif d'identifier les modifications de la composition d'aérosols organiques secondaires formés par l'intermédiaire de précurseurs gazeux (l' α -pinène, le β -pinène, le naphthalène, toluène, le crésol et le limonène), en fonction de la taille de ces derniers, en combinant des outils de spectrométrie de masse à haute résolution (CI-Orbitrap, EESI-Orbitrap, EESI-TOF, Vocus). Ces expériences devraient permettre de mettre en évidence le lien entre taille et composition chimique et ainsi d'améliorer les connaissances actuelles sur la formation et l'évolution des aérosols atmosphériques.