N° d'ordre 028 – 2012 Année 2012

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT
(Arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le
24 Février 2012

par

Rachid AMMAR

TITRE :

Etude des réactions atmosphériques photoinduites à l'interface air/solide: Application au dépôt urbain

Directeur de thèse:

Dr. Christian GEORGE

JURY :

Pr. Didier Leonard	Université Claude Bernard Lyon I	Président
Dr. Abdel Wahid Mellouki	CNRS/ICARE, Orléans	Rapporteur
Pr. Eric Villenave	Université Bordeaux 1, Bordeaux	Rapporteur
Pr. Henri Wortham	Université de Provence, Marseille	Examinateur
Dr. Christian George	Université Claude Bernard Lyon I	Directeur de thèse
Dr. Barbara D'Anna	Université Claude Bernard Lyon I	Co-directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. A. Bonmartin**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De Marchi
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. Pignault
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

Remerciements

Je souhaite remercier Monsieur Michel Lacroix et Monsieur Jean-Marie Herrmann pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse au sein de leur laboratoire, et l'Agence Nationale de Recherche qui a financé ce travail pour le projet Photoaero.

Je remercie également mes Rapporteurs, Monsieur Abdel Wahid Mellouki et Monsieur Eric Villenave, mes examinateurs Monsieur Henri Wortham et Monsieur Didier Leonard, d'avoir examiné et reporter ce travail, pour leurs corrections, leurs points de vue et les idées qu'ils m'ont apporté lors de leur participation à mon jury.

Je veux aussi remercier mes encadrants.
Christian, merci pour ces trois ans. Merci pour la confiance que tu m'as accordé durant toutes ces années et l'intérêt avec lequel tu as suivi ce travail malgré ton emploi du temps chargé. Je te suis très reconnaissant pour tes conseils scientifiques, ta générosité et ton dynamisme qui, dans certains moments de la thèse, m'ont remonté le moral et redonné du goût et beaucoup de motivations au travail.

Barbara, je veux te remercier pour ta gentillesse, ta disponibilité durant ces trois ans. Je te suis très reconnaissant pour ton aide, ton support et tes conseils au cours de ces trois années de travail ensemble qui m'ont beaucoup apporté. Je te remercie pour ton soutien lors de la rédaction du manuscrit, tu étais très prise au moment de la rédaction mais malgré tout, tu as pris du temps pour moi et je t'en remercie sincèrement. Je te remercie également pour toutes les discussions scientifiques et non scientifiques que l'on a pu avoir et qui m'ont apporté que de bonnes choses.

Un grand merci aussi aux services scientifiques de l'IRCELYON pour les analyses et en particulier Pascale Mascuman pour les analyses élémentaires, Stéphane Mangematin pour les analyses GC-MS, Jean-Marc Millet pour l'analyse Mossbauer et Laurence Retailleau-Mevel pour la caractérisation BET. Merci pour votre réactivité et votre disponibilité.

Merci à Maria Eugenia Monge, ma co-locataire de bureau, de manip, de déménagement et aussi ma grande sœur qui m'a accompagné du début de ma thèse à sa fin. J'ai eu un grand plaisir de travailler avec toi. Merci pour ton soutien dans les moments difficiles de ma thèse. Nos soirées tardives au labo, nos discussions et ton fou rire qui vont beaucoup me manquer.

A toute l'équipe Air et d'IRCELYON permanents et non permanents qui ont rendu plus agréables mes années dans ce laboratoire, je cite le quatro le plus sympa Ludovic, Yoan, David et Simon (c'était un grand plaisir de vous connaitre mes amis), Leonardo pour son encouragement et tous les moments de délires, Lina et Roumayssaa avec lesquelles j'ai passé de très bons moments. Je remercie également Aurélie, Emmanuel, Kiffle, Christine, Alexia, Nicolas, Philippe, Antoinette, Laurence, Anne, Eric, Daniel, Caroline, Violaine, Kevin, Adrien, Barbara, Yesid, Emil, Tasos, Jean-Marc et Corinne pour sa sympathie et sa gentillesse. Je n'oublie pas de remercier les anciens collègues au laboratoire partis avant la fin de ma thèse surtout Olivier et Markus pour leur aide et leur encouragement, Stéphanie et Thomas, Bruno et Benjamin (meilleur collègue de bureau et de laboratoire).

Je remercie tous mes amis qui ont été proche de moi lors de ces trois ans. Lina, Alaa, Nadine, Maguy, Jinane, Moe Jouni, Said, Ahmad, Roumayssaa, Qassem, Radwan, Moe Darwiche, Walid, Hicham, Omar, Sara F, Sarah M, Janwa, Sarwat, Reem, Fida, Osman, Maya, Nayla, Hassan, Lamis, Ali, Manar, Mariam, Nizar et Dania.

Enfin, Je remercie ma famille.
Papa, Mama, pour votre soutien de loin pendant ces trois ans. Vous étiez toujours présents quand j'avais besoin de vous malgré les distances qui nous séparent.
Mes Sœurs et frères, pour votre encouragement soit du Liban soit des Etats-Unis. Vous étiez toujours à côté. Un grand merci pour mon frère en France; étant toujours à mon côté surtout lors des moments difficiles.
Ce travail, il est pour vous tous!!
A toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à faire de ce travail une expérience enrichissante et agréable. A très bientôt !

Sommaire

Introduction 3
Chapitre I. L'atmosphère 6
I.1. Généralités 6
I.2. La pollution atmosphérique 9
I.3. Oxydants troposphériques 10
I.3.1. Radical hydroxyle 10
I.3.2. L'ozone 11
I.3.3. Le radical NO_3 13
I.3.4. Les oxydes d'azote (NO_x) 13
I.3.5. L'acide nitreux (HONO) 14
I.4. La matière troposphérique condensée 16
I.4.1. Aérosols Atmosphériques 16
I.4.1.1. Origine des aérosols atmosphériques 18
I.4.1.2. Impacts des aérosols 19
I.4.1.3. Nature des aérosols atmosphériques 21
I.4.1.4. Hygroscopicité des aérosols 23
I.4.2. Dépôts urbains 24
Chapitre II. Réactivité Photochimique et Réactions Hétérogènes 27
II.1. Réactions photochimiques 27
II.2. Réactions Photosensibilisées 29
II.2.1 Transfert d'électrons 30
II.2.2. Transfert d'énergie 33
II.2.3. Formation des excimères 34
II.3. Photoréactivité des composés étudiés 34
II.3.1. Photochimie des HAPs 34
II.3.2. Photochimie des ions nitrate 36
II.3.3. Photochimie du Fer 37
II.4. Réactions hétérogènes 38
Chapitre III. Méthodologies expérimentales 41
III.1. Tubes à écoulements 41
III.1.1 Tube à écoulement aux parois enduites 41
III.1.1.1. Analyseur de gaz 45
III.1.1.2. Traitement des données 47
III.1.2. Tube à écoulement aux aérosols 52
III.2. Préparation des films organiques 56
III.2.1. Mesure de la surface spécifique BET 57
III.3. Techniques d'analyse 58
III.3.1. Chromatographie Ionique 58
III.3.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse 59
III.3.3. Spectroscopie Mössbauer 59
III.3.4. Spectrométrie de masse des aérosols 61
III.3.4. Spectroscopie par torche à plasma 62
III.4. Produits Chimiques 64
Chapitre IV. Cinétique des réactions hétérogènes de NO_2 sur les films de pyrène et pyrène/KNO_3 65

IV.1.Cinétique de la capture de NO_2 sur le pyrène 65
IV.2. Cinétique de la capture de NO_2 sur un mélange pyrène/KNO_3 72
Chapitre V. Mélange films organiques-métaux et vraies surfaces environnementales 83
V.1. Effet de la présence de l'oxyde de fer sur la capture de NO_2 83
V.1.1. Capture du NO_2 sur une surface d'oxyde de fer pur 83
V.1.2. Capture du NO_2 sur des films à composition complexe (mélanges oxyde de fer, sel et organique) 88
V.2. Capture du NO_2 sur un dépôt urbain collecté 101
V.2.1. Collecte et Analyse du dépôt urbain 101
V.2.2. Capture du NO_2 sur le dépôt urbain collecté 104
V.3. Photoréactivité des particules de pyrène vis-à-vis du dioxyde d'azote. 109
V.3.1 Objectifs et conditions expérimentales 109
V.3.2. Résultats Obtenus 110
VI.3.2.1. Particules de sulfate d'ammonium 110
VI.3.2.2. Particules de sulfate d'ammonium enrobé de pyrène 112
Conclusions et perspectives 116
Références 118
Annexe 131

Introduction

La pollution atmosphérique est actuellement l'une des préoccupations majeures des pays développés. De nos jours, la pollution causée par les gaz rejetés dans l'atmosphère est relativement bien comprise et de nombreux efforts ont été entrepris au cours de ces 30 dernières années pour la réduire.

L'atmosphère est un milieu complexe, loin d'être parfaitement homogène. Elle contient de nombreuses particules, sous formes solides ou liquides, dénommées aérosols. Ces particules peuvent affecter l'équilibre radiatif de la planète, la qualité de l'air dans les milieux urbains et changer la composition chimique de l'atmosphère malgré leur présence à des très faibles teneurs. Par ailleurs, au niveau du sol, la phase gazeuse atmosphérique peut interagir avec la végétation et les constructions, tout particulièrement en zone urbaine.

En conséquence, les surfaces urbaines et les aérosols engendrent la présence d'interfaces avec la phase gazeuse, avec cependant un point commun très marqué lié à une composition chimique comparable (sans être parfaitement identique), impliquant un nombre important de composés organiques similaires. En effet, sur les bâtiments la présence de composés organiques et inorganiques est due aux dépôts atmosphériques. Toutes ces interfaces ont un deuxième point commun important: elles créent la possibilité d'initier des transformations chimiques singulières.

Beaucoup d'études ont porté sur les réactions hétérogènes entre les polluants gazeux et les particules présentes dans l'atmosphère (particules organiques ou minérales). La figure 0.1 montre une simulation des différents gaz qui peuvent interagir avec une particule dans l'atmosphère.

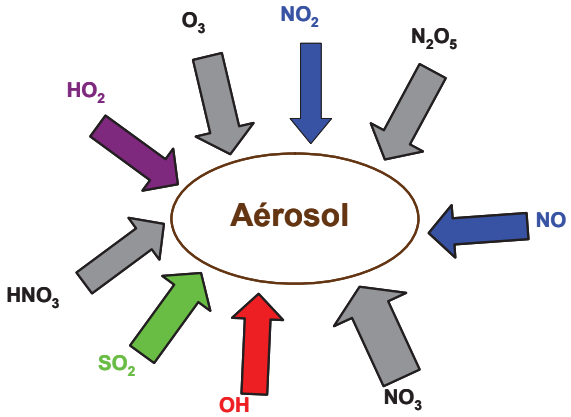


Figure 0.1. Différents gaz traces susceptibles de réagir sur les aérosols atmosphériques.

Ainsi, cette thèse a porté sur l'étude des réactions photoinduites à l'interface air/solide afin de pouvoir comprendre et décrire leur rôle dans la pollution atmosphérique (principalement urbaine). Cette étude a comme objectif principal l'étude de l'influence du rayonnement solaire sur les cinétiques hétérogènes des réactions impliquant le dioxyde d'azote et des surfaces organiques (pyrene, fluoranthène, phénanthrène) pures et des surfaces organiques/inorganiques (pyrene/KNO_3, pyrene/Fe_2O_3, pyrene/KNO_3/Fe_2O_3) simulant le dépôt urbain. De telles réactions n'ont pas encore été étudiées. Ces travaux ont été menés expérimentalement à l'aide de réacteurs de type «tube à écoulement», permettant de caractériser ces cinétiques et d'identifier les produits de réactions, en l'occurrence l'acide nitreux HNO_2.

Ce travail se situe dans le cadre général des études sur la chimie hétérogène dans l'atmosphère mais plus principalement sur l'étude de ces réactions sur les surfaces urbaines comme étant une première tentative de tester la réactivité du dépôt urbain. Cette constatation soulève alors plusieurs questions auxquelles il est urgent de trouver des réponses. Existe-t-il des processus qui peuvent avoir lieu à la surface de ces aérosols en présence de lumière? La présence de composés inorganiques dans ce dépôt urbain pourrait-elle avoir des effets sur ces réactions hétérogènes? Quels sont les produits qui se forment durant ces réactions hétérogènes? Quels sont les mécanismes qui entrent en jeu lors des réactions hétérogènes entre les espèces traces et ces aérosols?

La première partie de la présente thèse sera consacrée à une étude bibliographique. Elle comportera deux chapitres, dans le premier seront détaillés la composition et la structure de l'atmosphère, les oxydants atmosphériques et les particules. Le deuxième chapitre présentera une étude des réactions photochimiques et hétérogènes et les mécanismes de désactivations des états excités.

Le troisième chapitre rassemblera les descriptions détaillées des dispositifs et des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Dans un quatrième chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude consacrée à la photochimie de NO_2 sur des surfaces de pyrene et de pyrene/KNO_3 comme première tentative de tester la réactivité du dépôt. La complexité de ce dépôt est testée et détaillée dans le cinquième chapitre, avec une comparaison de cette réactivité à un vrai dépôt urbain collecté sur les fenêtres des bâtiments de la ville de Lyon.

La dernière partie comportera des études préliminaires sur la caractérisation de telles réactions photoinduites, non pas sur des films macroscopiques mais sur des particules nanométriques en suspension dans l'air afin de caractériser si la forme du substrat a une influence sur nos observations.

Chapitre I. L'atmosphère

I.1. Généralités

L'atmosphère est une fine couche d'une épaisseur d'environ 1000 km qui entoure notre planète. Le terme « atmosphère », vient du grec ancien *atmos* (gaz, vapeur) *sphaira* (sphère). Cette fine couche d'air contient principalement de l'azote (N_2), de dioxygène (O_2), de l'argon (Ar), et des composés minoritaires tels que les gaz rares (néon, hélium, krypton…) et des gaz présents à l'état de traces (CH_4, H_2O, CO_2, O_3, N_2O,…). La figure (I.1) présente la composition gazeuse dans l'atmosphère en pourcentage.

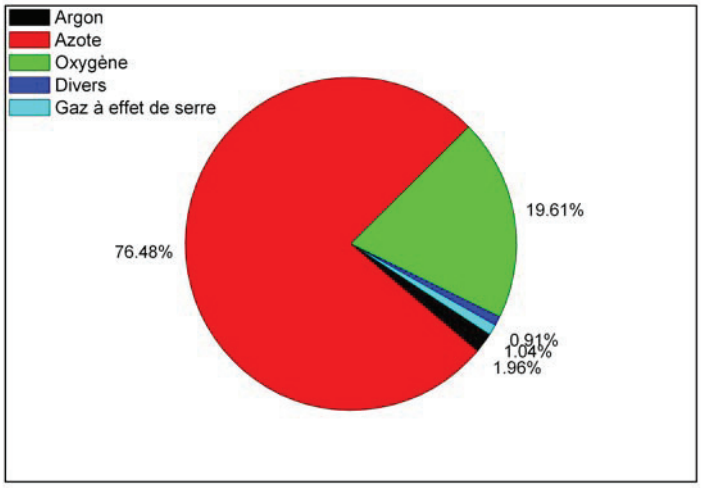


Figure I.1. Composition de l'atmosphère http://la.climatologie.free.fr/rechauffement/rechauffement1.htm

Les caractéristiques physiques de l'atmosphère, telles que la pression et la température, subissent des variations importantes avec l'altitude (figure I.2). La pression atmosphérique diminue, en relation avec la raréfaction progressive des gaz. La variation de la pression avec l'altitude peut être décrite par la formule suivante:

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z) \cdot g \qquad \text{(I.1)}$$

où g est l'accélération due à la gravité, $\rho(z)$ est la densité de l'air à une altitude z, représentée par l'équation suivante:

$$\rho(z) = \frac{M_{air}\, p(z)}{RT(z)} \qquad \text{(I.2)}$$

où M_{air} est la masse moléculaire de l'air (28,97g mol^{-1}) et T(*z*) est la température à l'altitude z. La température, quant à elle, subit des variations plus complexes, auxquelles sont associées des couches atmosphériques: troposphère, stratosphère, mésosphère, thermosphère et l'exosphère comme la montre la figure (I.2).

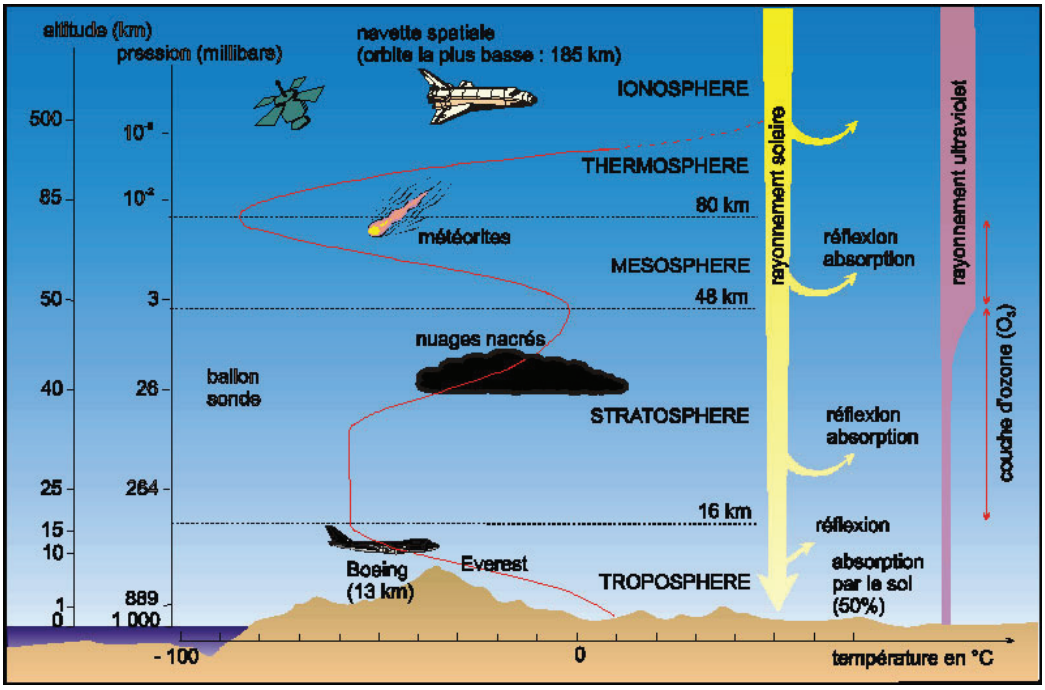


Figure I.2. Structure de l'atmosphère; variation de la température et de la pression en fonction de l'altitude. http://www.mrcc.uqam.ca/effet_serre/serre/composition.html

La troposphère est la couche basse de l'atmosphère, elle s'étend entre la surface du globe terrestre et environ 8 à 15 Km d'altitude. Cette couche contient approximativement 80% de la masse totale de l'air et la quasi-totalité de la vapeur d'eau. La température varie en fonction de l'altitude, elle décroît d'environ 6,5°C chaque kilomètre afin d'atteindre - 56°C à la tropopause (la limite supérieure de la troposphère). La tropopause est marquée par une inversion de température. Au-dessus de la tropopause, nous trouvons la stratosphère, qui s'étend jusqu'à 50 km et contient environ 90% de l'ozone atmosphérique, qui absorbe presque la totalité des rayons UV-B et UV-C émis par le soleil. Ensuite, nous trouvons la mésosphère où la température s'élève jusqu'à -10°C à 50 Km et redescend à -90°C à 80 Km d'altitude due à l'appauvrissement de l'ozone. Enfin, la thermosphère qui se trouve à partir de 80 kilomètres jusqu'à 500 Km d'altitude.

La troposphère peut être divisée en deux parties: la troposphère libre au-dessus d'un kilomètre d'altitude et la couche limite qui s'étend du niveau du sol à plusieurs centaines de

mètres d'altitude voire un kilomètre d'altitude. La couche limite est affectée par différents phénomènes localisés en surface comme les émissions de polluants, le relief, les vents. Dans cette couche, le gradient de température peut décroître moins rapidement que le gradient de la masse d'air produisant ainsi une inversion de température et la couche limite est nommée stable. Par conséquent, les polluants vont s'accumuler dans cette couche. Dans le cas inverse, le gradient de température est négatif et la couche limite est dite instable favorisant ainsi la dispersion des polluants. Dans la troposphère libre se produisent la plupart des phénomènes météorologiques (formation des nuages, pluie…). La troposphère contient un mélange de différents gaz et de particules liquides ou solides en suspension. Le Tableau I.1 regroupe certains constituants gazeux de l'atmosphère ainsi que leur rapport volumique et leurs sources.

Tableau I.1. Composition, origine et concentration des gaz dans l'atmosphère [*Sienfeld J.H.*, 1998], http://cdiac.ornl.gov/pns/current_ghg.html

Gaz	Concentration	Sources
Néon	18,18 ppmv	Inerte
Hélium	5,24 ppmv	Inerte
Vapeur d'eau	0,0001-0,01 ppmv	Cycle hydrologique, évaporation des océans
Dioxyde de carbone	388 ppmv	Combustion, destruction des forêts, oxydation du CO
Méthane	1,8 ppmv	Fermentations animales, combustibles fossiles, océans
Hydrogène	0,55 ppmv	Combustions, océans, oxydation/photochimie
Radical hydroxyle	0,01 – 0,1 pptv	Décomposition des hydroperoxides, photolyse de l'acide nitreux, photodissociation de l'ozone
Monoxyde de carbone	50 – 500 ppbv	Combustion incomplète
Ozone	35 ppbv	Stratosphère, photochimie des hydrocarbures
Oxyde nitreux	320 ppbv	Océans, sols et forêts, combustion du pétrole
Oxydes d'azote (NO_x)	10 – 1000 pptv	Sol, combustion des fossiles et du pétrole, émissions routières, feux des forêts,
COVs	5 – 20 ppbv	Océans, plantes, feux de la biomasse, combustion
Chlorofluorocarbures	0,5 ppbv	Réfrigérants, solvants

I.2. La pollution atmosphérique

Au cours de deux derniers siècles l'augmentation de la population et les activités humaines ont modifié la composition de l'atmosphère. Les émissions gazeuses et particulaires, jouent un rôle dans l'équilibre chimique atmosphérique malgré leur présence en très faible quantité. Il y a plusieurs exemples dans l'histoire récente: le trou de l'ozone stratosphérique, le "smog" photochimique et le réchauffement climatique. Une partie de ces émissions peut contribuer à l'altération du pH de l'eau des nuages produisant les pluies acides, c'est le cas du dioxyde de soufre et les oxydes d'azote [*Alfonso and Raga*, 2002; *Andreae and Rosenfeld*, 2008; *Finlayson-Pitts*, 2000]. D'autres gaz sont très toxiques tel le toluène et les HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)[*Harley and Cass*, 1994].

Les gaz à effet de serre, dont principalement la vapeur d'eau (H_2O), le gaz carbonique (CO_2), le méthane (CH_4), l'oxyde nitreux (N_2O) et l'ozone (O_3) sont responsables du réchauffement troposphérique. En effet, une partie du rayonnement infrarouge qui passe à travers l'atmosphère est absorbée puis réfléchie par les gaz à effet de serre. L'effet résultant est le réchauffement de la surface de la terre. Les mesures de la concentration en CO_2, CH_4 et N_2O sont montrées dans la figure I.3.

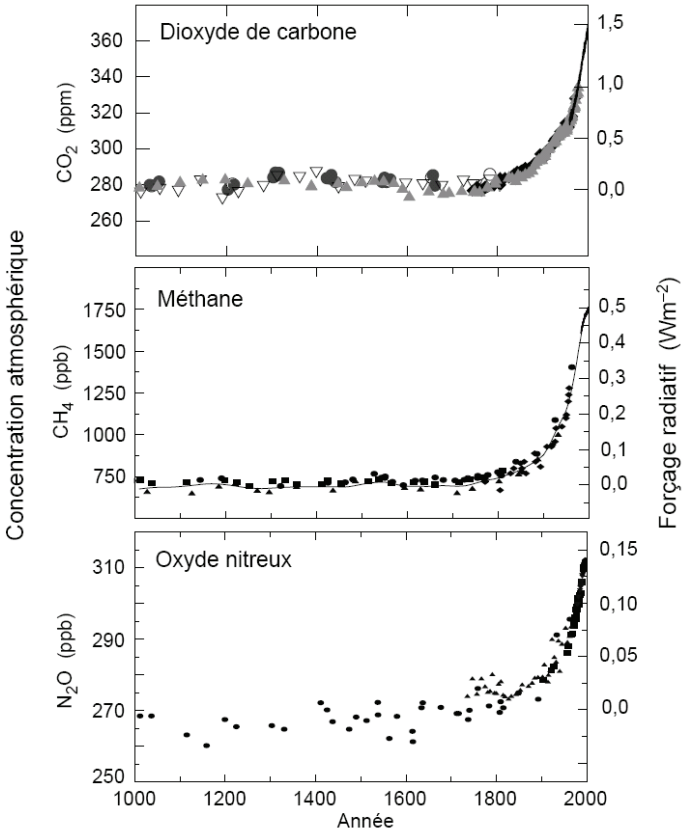


Figure I.3. Teneur atmosphérique en CO_2, CH_4 et N_2O au cours des 1000 dernières années (IPCC 2001).

I.3. Oxydants troposphériques

L'atmosphère possède une capacité à s'auto-nettoyer, c'est-à-dire à dégrader ou oxyder certains polluants. Parmi les composés responsables des réactions d'oxydation dans la troposphère, il y a les radicaux (hydroxyle (OH), nitrate (NO_3), chlorure (Cl), bromure (Br)) et aussi certains oxydants tel que l'ozone (O_3), et les oxydes d'azote. Dans ce mémoire, la chimie des oxydes d'azote sera plus détaillée au cœur de ce travail surtout le dioxyde d'azote comme étant un polluant majeur de l'atmosphère terrestre et responsable de la présence de l'acide nitrique dans les pluies acides.

I.3.1. Radical hydroxyle

Le radical OH domine la chimie d'oxydation de la troposphère et contrôle la durée de vie atmosphérique de la majorité des espèces émises naturellement ou issues de l'activité humaine (composés organiques volatils (COVs) et le méthane (CH_4)). La concentration en OH définit la capacité oxydante de l'atmosphère et la capacité de contrôle des niveaux des espèces qui contribuent à l'échauffement global [*Jockel et al.*, 2003].

La principale source des radicaux OH dans la troposphère libre est la photodissociation de l'ozone aux longueurs d'onde atteignant la surface de la terre, pour former un atome d'oxygène excité (^1D) ou fondamental (^3P) selon les deux équations suivantes:

$$O_3 + h\nu(\lambda \leq 310nm) \rightarrow O(^3P) + O_2 \quad (I.3),$$

$$O_3 + h\nu(\lambda \leq 310nm) \rightarrow O(^1D) + O_2 \quad (I.4)$$

en absence de vapeur d'eau, cet atome retrouvera son niveau énergétique fondamental par désactivation collisionnelle avec les gaz présents (M = N_2, O_2, …) selon:

$$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M \quad (I.5)$$

par contre, et en présence de la vapeur d'eau, l'ozone devient un précurseur de radicaux hydroxyle par la réaction I.6 alors que l'oxygène fondamental se combine avec une molécule d'oxygène pour reformer l'ozone (I.6):

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2^{\bullet}OH \quad (I.6),$$

$$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3 \quad (I.7)$$

D'autres sources peuvent donner lieu à la formation du radical hydroxyle tel que la conversion de HO_2 en présence de NO et la photolyse de l'acide nitreux (HONO) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2):

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow {}^{\bullet}OH + NO_2 \quad \text{(I.8)},$$

$$HONO + h\nu(\lambda < 400nm) \rightarrow {}^{\bullet}OH + NO \quad \text{(I.9)},$$

$$H_2O_2 + h\nu(\lambda < 360nm) \rightarrow 2{}^{\bullet}OH \quad \text{(I.10)}$$

Une fois formé, le radical OH est très réactif, il réagit avec la plupart des espèces oxydables émises comme les composés organiques, le monoxyde de carbone et le méthane (gaz à effet de serre) pour former HO_2 et le radical méthylperoxyle (CH_3O_2); il réagit aussi avec les oxydes d'azote pour former l'acide nitrique et le monoxyde d'azote (IUPAC, 2006). La réaction avec le méthane est représentée ci-dessous:

$$CH_4 + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3 + H_2O \quad \text{(I.11)},$$

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M \quad \text{(I.12)},$$

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2 \quad \text{(I.13)},$$

$$CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^{\bullet} \quad \text{(I.14)},$$

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2 \quad \text{(I.15)}$$

I.3.2. L'ozone

L'ozone est un constituant naturel de l'atmosphère présent essentiellement dans la stratosphère, qui contient 90% de l'ozone atmosphérique: c'est la « couche d'ozone » qui protège la surface terrestre en absorbant une partie du rayonnement ultraviolet émis par le soleil (UV-C: 100 – 280 nm). Pourtant, l'ozone est également un **polluant troposphérique** car il est réactif, toxique et il est aussi considéré un important gaz à effet de serre.

L'ozone est nocif à la vie animale, humaine et végétale (phytotoxique). Une exposition excessive à l'ozone est associée à différents symptômes tels que des affections respiratoires, une diminution de l'activité pulmonaire, des infections et des dommages des voies aériennes, une limitation des performances sportives ainsi que des irritations oculaires [*Frampton et al.*, 1999; *van Zelm et al.*, 2008].

L'ozone se forme principalement dans la troposphère sous l'action conjointe des composés organiques volatils (COVs), émis par les produits domestiques, la biomasse le transport et les industries et des oxydes d'azote issu de la combustion (NO_x = NO + NO_2) en présence de la lumière.

La formation d'ozone se produit à travers une série de réactions, initiée par la réaction des différents COVs avec le radical $^{\bullet}OH$, suivie par la conversion de NO en NO_2 en présence des radicaux HO_2 ou RO_2 comme cela est décrit par les équations I.11 – I.15.

Le dioxyde d'azote formé (NO_2) se photolyse à son tour, pour générer un atome d'oxygène à l'état fondamental, qui se combine avec une molécule de dioxygène en présence d'un troisième corps M (N_2 ou O_2) pour former l'ozone (I.16, I.17).

$$NO_2 + h\nu(\lambda \leq 420nm) \rightarrow NO + O(^3P) \quad \text{(I.16)},$$

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{(I.17)}$$

La figure I.4 résume les principales réactions impliquées dans la formation de l'ozone troposphérique.

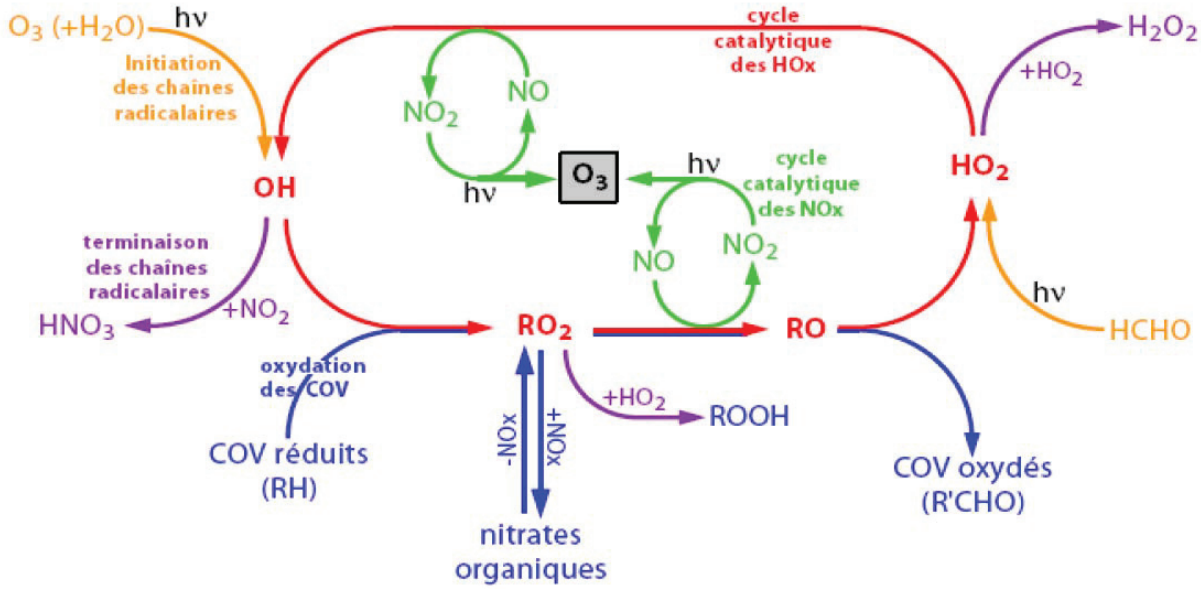


Figure I.4. Principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique.
http://lisa.univ-paris12.fr

L'ozone troposphérique réagit également avec les composés organiques insaturés [*Atkinson et al.*, 2000; *Fenske et al.*, 2000] en formant l'ozonide primaire comme produit intermédiaire instable, l'une des liaisons O-O ou C-C va se rompre pour donner un aldéhyde ou une cétone [*Chan and Hamilton*, 2003]. En phase multiphasique et hétérogène il peut

aussi réagir avec les composés organiques en milieu aqueux conduisant à la formation du radical ozonide ($O_3^{\bullet -}$), qui est stable à pH basique, suivi par la formation du radical superoxygène ($O^{\bullet -}$) et le radical hydroxyl ($^{\bullet}OH$) [*Hoigne and Bader*, 1983]. Ce type de mécanisme peut être pertinent pour tous les environnements contenant de la matière organique et de l'eau, comme les lacs, les rivières, le sol et les aérosols atmosphériques.

I.3.3. Le radical NO_3

Le radical nitrate est facilement dissocié en présence de la lumière comme il possède une énergie de liaison de 81 kJ.mol^{-1}. Il est l'oxydant dominant durant la nuit. Il provient de la réaction entre l'ozone et le dioxyde d'azote avec une constante de vitesse égale à 3,5 × 10^{-17} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} et ΔH° = -102,2 kJ mol^{-1}.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (I.18)$$

Le radical nitrate peut se trouver en équilibre avec le dioxyde d'azote pour former le pentaoxyde d'azote selon l'équilibre suivant:

$$NO_3 + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_5 \qquad (I.19)$$

I.3.4. Les oxydes d'azote (NO_x)

Les oxydes d'azote comprennent le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Ils sont générés principalement pendant la combustion de carburant fossile, les feux de forêts, les feux de bois (résidentiel), les éclairs, le transport, lors de la décomposition des végétaux et finalement en cultivant le sol (fertilisation). Ils sont néfastes à la santé car ils peuvent altérer la fonction pulmonaire et augmenter les risques de troubles respiratoires, ils pénètrent dans les voies respiratoires et provoquent une hyperréactivité bronchique chez les asthmatiques [*Anyanwu*, 1999; *Berglund et al.*, 1993]. Les principales sources d'émissions des oxydes d'azotes sont présentées dans la figure I.5.

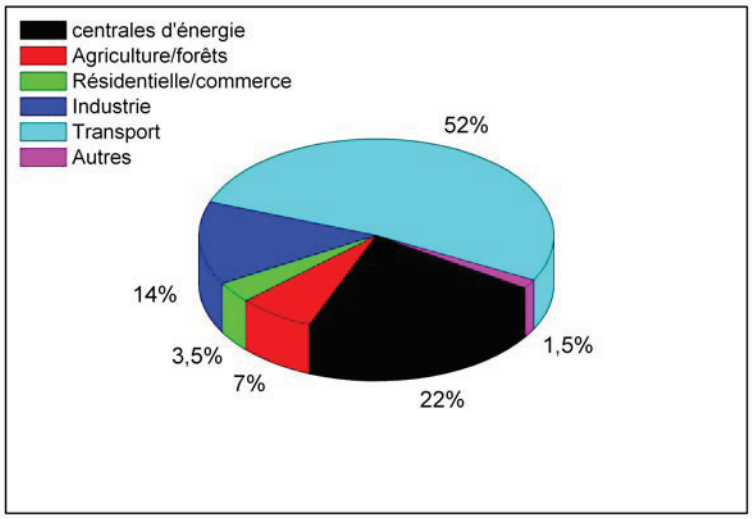


Figure I.5. Principales sources d'émissions de NOx dans l'atmosphère en 2008.
http://www.epa.ie/environment/air/emissions/nitrogenoxides/

Le dioxyde d'azote peut être à l'origine de la formation de l'ozone comme l'indique les équations I.15 et I.16 décrites avant. Il peut également réagir avec les radicaux hydroxyles pour former l'acide nitrique selon la réaction suivante:

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3 \qquad (I.20)$$

L'acide nitrique peut également régénérer les oxydes d'azote (NO, NO_2 et NO_3) soit par photolyse, soit par réaction avec le radical hydroxyle:

$$HNO_3 + h\nu(\lambda < 320nm) \rightarrow NO_2 + OH \qquad (I.21),$$

$$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O \qquad (I.22),$$

$$NO_3 + h\nu(\lambda < 670nm) \rightarrow NO_2 + O(^3P) \qquad (I.23)$$

I.3.5. L'acide nitreux (HONO)

L'acide nitreux a été mesuré pour la première fois par Perner et Platt [*Perner and Platt*, 1979]. Depuis, de nombreuses mesures ont montré que l'acide nitreux accélère les processus de photooxydation tôt le matin en produisant lors de sa photodécomposition des radicaux OH comme déjà montré dans l'équation I.9.

L'acide nitreux se forme pendant la nuit par des réactions hétérogènes de NO_2 sur des surfaces humides [*Allegrini et al.*, 1994] ou par l'oxydation des hydrocarbures par adsorption de NO_2 selon les deux réactions suivantes [*Ammann et al.*, 2005; *Gutzwiller et al.*, 2002]:

$$2NO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{"surface"}} HONO + HNO_3 \quad \text{(I.23)},$$

$$NO_2 + HC_{red} \rightarrow HONO + HC_{ox} \quad \text{(I.24)}$$

Deux autres réactions hétérogènes ont également été suggérées pour expliquer des corrélations observées la nuit entre HONO et NO dans l'atmosphère (I.25 et I.26)

$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HONO \quad \text{(I.25)},$$

$$HNO_3 + NO \rightarrow HONO + NO_2 \quad \text{(I.26)}$$

Des études récentes sur le terrain ont montré des concentrations de HONO élevées même la journée (500 pptv h^{-1}) (Kleffman et al 2007). Ainsi, il devient légitime de s'interroger sur la provenance diurne de l'acide nitreux d'autant que les réactions d'hydrolyse de NO_2 ne peuvent expliquer que sa formation nocturne.

Cependant, le mécanisme de formation de l'acide nitreux dans l'atmosphère peut avoir différentes sources tels les processus hétérogènes, ou la conversion du NO_2 sur les particules de suies à l'obscurité [*Arens et al.*, 2001; *Kalberer et al.*, 1999; *Khalizov et al.*, 2010] à défauts des autres sources très connues comme les processus de combustions et la chimie de la phase gaz des oxydes d'azote, des études récentes ont confirmé que l'acide nitreux pourrait effectivement provenir de la photoréduction de NO_2 sur des surfaces réactives contenant la suie, les acides humiques et les HAPs) [*Brigante et al.*, 2008; *George et al.*, 2005; *Jammoul et al.*, 2008; *Monge et al.*, 2010a; *Monge et al.*, 2010b; *Stemmler et al.*, 2006].

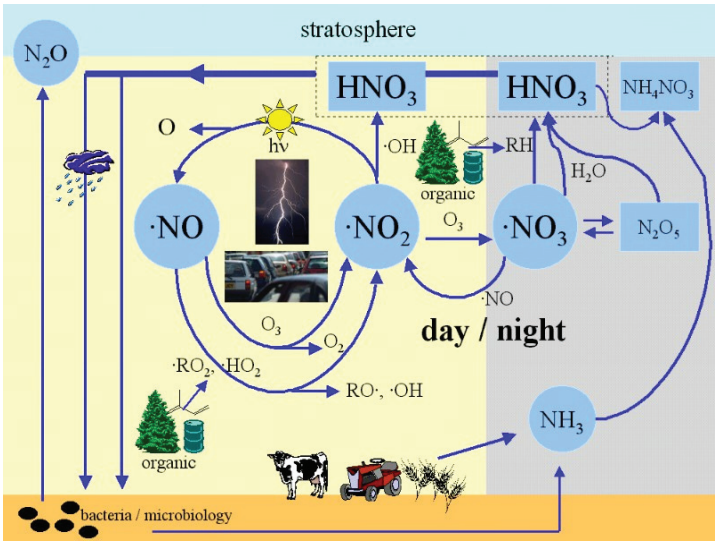


Figure I.6. Représentation schématique des différentes interactions entre les différents oxydes d'azote atmosphériques. http://www.atmosphere.mpg.de.

I.4. La matière troposphérique condensée

L'atmosphère est constituée majoritairement de composés gazeux, seulement une petite fraction contient de la matière condensée. Cette dernière a un impact très important sur l'atmosphère puisque certaines réactions peuvent avoir lieu plus rapidement dans la matière condensée que dans la phase gazeuse, ces réactions peuvent aussi produire des produits rarement formés en phase gazeuse. La composition et la phase de la matière troposphérique condensée peuvent varier en fonction de l'espace et du temps. Cette matière joue aussi un rôle très important dans la détermination de la variation de la composition de l'atmosphère [*Ravishankara and Longfellow*, 1999].

Il est possible de distinguer deux principaux groupes de phases condensées: les aérosols et les surfaces urbaines. Les particules solides et liquides proviennent des tempêtes de sables, des éruptions volcaniques, des nuages et des brouillards. Les surfaces urbaines se trouvent principalement dans les rues, les bâtiments, les fenêtres. La chimie de ces surfaces urbaines n'est pas largement explorée même si sa composition chimique ressemble à celle des aérosols.

I.4.1. Aérosols Atmosphériques

L'atmosphère contient des toutes petites particules solides ou liquides en suspension, nommées aérosols. Leurs tailles varient de quelques nanomètres à presque une dizaine de microns (figure I.7)[*Lodge*, 1991]. Ce faisant, les aérosols atmosphériques constituent des milieux complexes dont la composition peut varier notablement d'un endroit à l'autre.

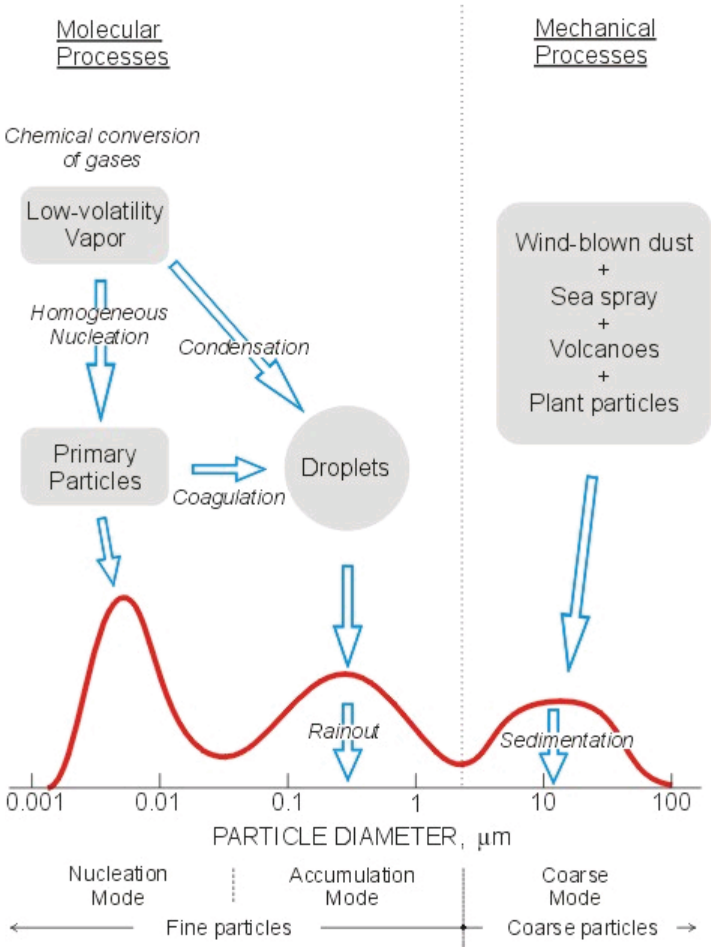


Figure I.7. Schéma de la distribution en taille des aérosols atmosphériques [*Cantrell and Whitby*, 1978].

La taille des aérosols varie considérablement en fonction de leurs sources et des transformations physico-chimiques qu'ils subissent dans l'atmosphère. Suivant leurs dimensions, les particules atmosphériques sont classées en trois catégories:

- particules ultrafines de diamètre inférieur à 100 nm, ces particules sont formées par mode de nucléation ou sont directement émises dans l'atmosphère; la majorité des particules est présente sous cette forme ultrafine;
- particules moyennes dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 µm: se forment dans l'atmosphère suite à des modes d'accumulation (condensation du gaz sur la surface d'aérosols existants et par coagulation des particules);
- particules grossières (diamètre > 1µm), cette catégorie regroupe les poussières désertiques et volcaniques, les particules de sels marins ont un diamètre supérieur à 0,05 µm [*O'Dowd et al.*, 1997]. Les particules dont le diamètre est supérieur à 5 µm sont présentes en très faible quantité dans l'atmosphère en raison de leur aptitude à s'éliminer par sédimentation sous l'effet de l'attraction terrestre ou bien par la pluie.

I.4.1.1. Origine des aérosols atmosphériques

Il est possible de classifier les aérosols selon leurs origines: les particules émises naturellement appelées aérosols **naturels** et les particules émises par les activités humaines appelées aérosols **anthropiques**. Leurs principales sources sont la combustion des fossiles et de la biomasse.

Les aérosols naturels ont quatre sources principales:

- les aérosols terrigènes sont générés par l'érosion éolienne des sols. Ils sont principalement constitués d'oxydes métalliques (aluminosilicate, oxyde de fer, oxyde de manganèse), des autres composés organiques sont présents provenant des débris de plantes et de l'humus;
- les aérosols marins sont émis par les océans sous l'action des vents, des grosses gouttelettes d'eau sont projetées dans l'atmosphère. Après évaporation de l'eau, les organiques et les sels marins (ions chlorure, nitrate, sulfate …) constituent dans l'atmosphère les ˝aérosols marins˝;
- les éruptions volcaniques injectent des aérosols volcaniques dans l'atmosphère. Ceux-ci sont constitués de métaux et des ions sulfates et se retrouvent généralement dans la stratosphère en raison de la force de propulsion verticale des volcans.
- les particules émises par les êtres vivants et surtout par la végétation sont appelées particules biogéniques. Comme les pollens, les moisissures, les bactéries, les virus…

Toutefois, il existe des sources anthropiques qui regroupent majoritairement les émissions d'aérosols au travers des processus de combustion (combustion des combustibles fossiles, gaz naturel ainsi que le charbon), ou encore émises par les usines (extraction minière, cimenteries, usure des pneus et plaquettes de freins) et les transports (automobiles, avions, etc).

La production des aérosols naturels et anthropiques dans l'atmosphère peut former deux types: Les aérosols primaires et secondaires. Les particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère: elles représentent de 20 à 30 % des émissions anthropiques et sont constituées essentiellement des composés carbonés, les Hydrocarbures Aromatiques

Polycycliques (HAPs), la suie et les particules émises par combustion font aussi partie des particules primaires.

Les aérosols secondaires sont produits par la nucléation des composés primaires organiques et inorganiques et par condensation des vapeurs émises qui s'accompagne généralement par une oxydation photochimique.

La nucléation est un processus qui permet de générer, à partir d'une phase thermodynamiquement instable, des composés d'une nouvelle phase plus stable. Ce terme s'applique à tout changement de phase telle que les transformations gaz – liquide (condensation), liquide – solide (solidification) et solide – gaz (sublimation). Il existe deux sortes de nucléation: la nucléation homogène qui s'effectue en absence de toutes particules étrangères, un passage de la phase mère à une nouvelle phase stable est observé par dépense d'énergie importante liée à la création d'une interface. La nucléation hétérogène fait intervenir des particules étrangères préexistantes dont la nature est diverse. Ces particules qui se distinguent par leur nature et leur forme, jouent le rôle du noyau de condensation, favorisant ainsi le processus de nucléation.

La composition des aérosols, leurs propriétés microphysiques, leurs textures et leurs morphologies peuvent évoluer au cours des transformations physico-chimiques qu'ils subissent dans l'atmosphère. Les aérosols sont retirés de l'atmosphère par dépôt sec et dépôt humide.

I.4.1.2. Impacts des aérosols

L'augmentation de la quantité des polluants émis par les activités humaines, qu'ils soient à l'état de gaz ou sous forme de fines particules solides ou liquides en suspension dans l'air, peut avoir des impacts sur le bilan radiatif, la santé, les cycles biogéochimiques et la chimie atmosphérique. Cinq effets sont à prendre en compte pour évaluer l'impact des aérosols sur l'environnement.

- effet radiatif direct il concerne directement le bilan radiatif planétaire (bilan énergétique calculée à la tropopause), la présence des aérosols diffusant dans l'atmosphère peut entraîner un refroidissement local (forçage radiatif négatif). D'autres particulesparticipent au réchauffement climatique en absorbant la lumière solaire (forçage radiatif positif),

- effet semi direct comme les aérosols peuvent absorber de façon plus ou moins importante le rayonnement solaire, ils modifient les profils de température et, par conséquent, ont un impact sur les conditions de formation des nuages, entraînant leur disparition ou une réduction de leur couverture [*Ackerman et al.*, 2000],
- effet indirect le forçage de type indirect vient du fait des interactions aérosols/nuages. Dans un environnement pollué, une forte charge en aérosol détermine un grand nombre de gouttelettes d'eau par le phénomène de condensation. Ensuite, ils donnent lieu à la formation des nuages réfléchissants favorisant ainsi un effet refroidissant. De plus, les gouttelettes étant plus petites, elles n'atteignent pas la taille critique ouvrant lieu à la précipitation ce qui augmente donc la durée de vie des nuages. Ce processus constitue le deuxième effet indirect des aérosols sur le climat, qui peut être refroidissant ou réchauffant selon l'altitude des nuages,
- effet sur la santé ces effets sont liés à la taille et à la composition chimique des aérosols. Celui-ci est dit « inhalable » car cet effet concerne seulement les particules dont la taille est inférieure à 2,5 μm qui pénètrent profondément dans le système respiratoire humain jusqu'aux alvéoles pulmonaires. Il est également avéré que certaines composés acides détériorent les tissus cellulaires [*Donaldson et al.*, 1998] et d'autres particules organiques, comme le benzo[a]pyrène (famille HAP), sont cancérigènes [*Finlayson-Pitts*, 2000],
- effet sur les cycles biogéochimiques les éléments se trouvant dans l'atmosphère, sont en échange continu avec les autres compartiments de la terre comme le sol, la mer et les océans. Les particules peuvent agir sur le transport global des aérosols, leur dépôt et leur sédimentation. Les sols et les cours d'eau où elles seront déposées, s'enrichissent en nutriments qui n'étaient pas présents initialement [*Kurtz et al.*, 2001]. Comme ces particules sont une source de nutriments pour les écosystèmes terrestres et marins, des changements dans les émissions et les concentrations influencent la productivité. Une modification sur la productivité induit réciproquement une modification sur les émissions et par conséquent sur la composition chimique de l'atmosphère et le climat [*Harrison et al.*, 2001].

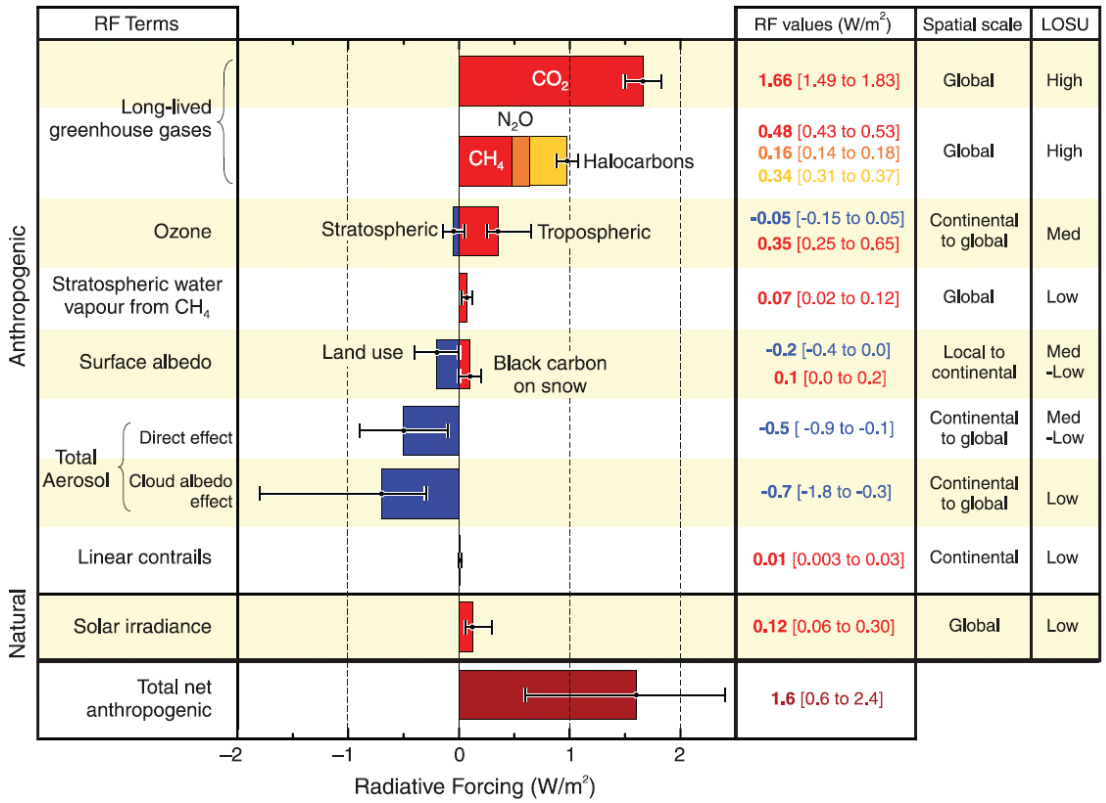


Figure I.8. Forçage radiatif des gaz et particules atmosphériques. (IPCC 2007)

I.4.1.3. Nature des aérosols atmosphériques

La composition chimique des aérosols est généralement liée à la source d'émission et à certains différents processus physicochimiques tels la condensation, la coagulation, les réactions chimiques, etc. D'une manière générale, les composés chimiques les plus dominants sont les ions sulfate, nitrate, ammonium, les sels marins, les poussières minérales, les composés organiques, les suies et les métaux. La contribution de chaque composé à la masse totale de l'aérosol a beaucoup changé depuis l'ère préindustrielle.

Les ions sulfate et nitrate sont des sels d'origine naturelle et anthropique. Leur augmentation est attribuée à celle de leurs précurseurs (dioxyde de soufre et oxydes d'azote) dont les quantités actuelles dans la troposphère sont beaucoup plus importantes que lors de l'ère préindustrielle (figure I.9).

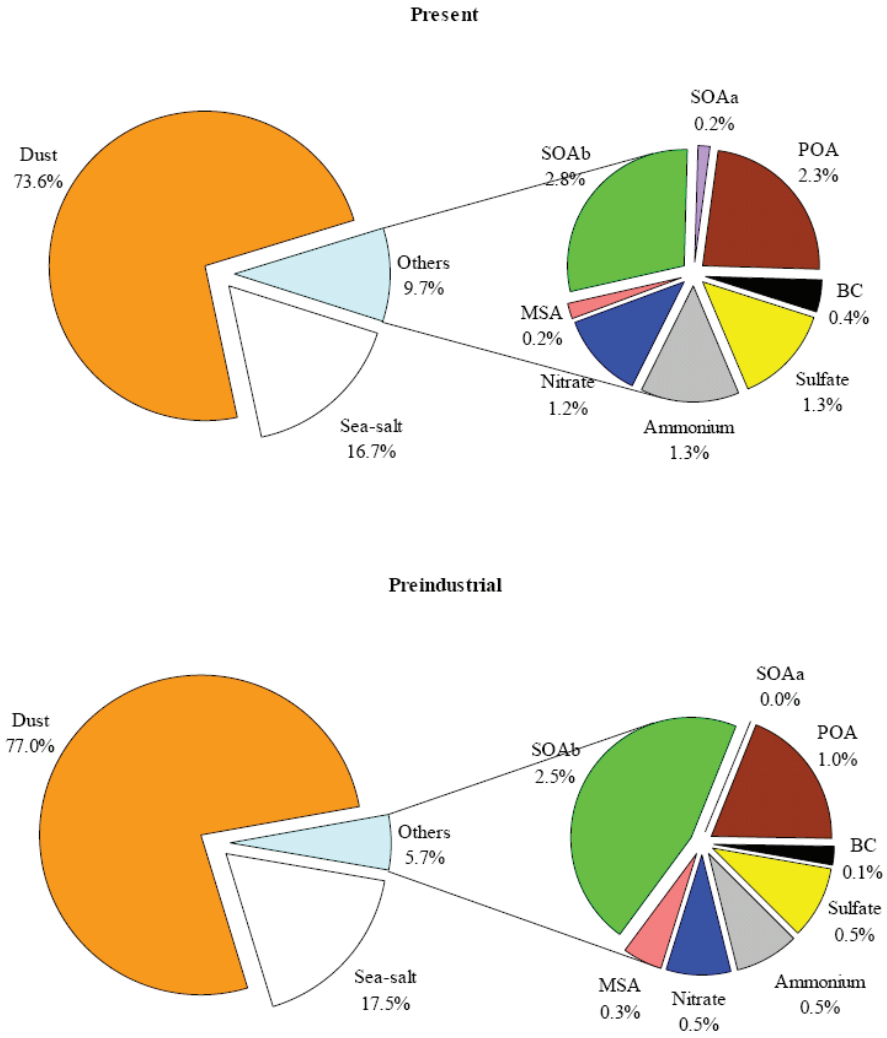


Figure I.9. Comparaison entre la composition de l'aérosol au temps préindustriel (en bas) et celle de l'aérosol en 2006 (en haut) [*Tsigaridis et al.*, 2006].

La contribution de la fraction organique à la masse moyenne de l'aérosol montre également une augmentation. La masse moyenne totale des AOP et des BC « Black Carbon », est aussi plus importante en comparaison à l'ère préindustrielle, surtout à cause de l'augmentation de leurs émissions.

L'aérosol minéral et marin

L'émission totale annuelle d'aérosols minéraux dans l'atmosphère est estimée à 1 – 2 Pg.année^{-1} (1 Pétagramme = 10^{12} Kg) ce qui représente approximativement la moitié de la production totale d'aérosols dans la troposphère (IPCC 2007).

Les principales sources naturelles des aérosols minéraux sont l'érosion éolienne et le pétillement des océans. En effet, 30 % de la totalité des continents sont des sources de poussières minérales [*Harrison et al.*, 2001]. Il existe également d'autres sources

anthropiques, tels que les aérosols secondaires obtenus par oxydation de certaines espèces gazeuses comme NO_2, SO_2 ou encore les COV biogéniques [*Kai et al.*, 2007].

La composition chimique des particules minérales est pareille à celle de la source, comme dans le cas de l'érosion [*Goudie and Middleton*, 2001]. Un autre exemple est celui des poussières minérales provenant de l'Afrique, où le pourcentage de fer est élevé, ayant une couleur marron, jaune et/ou rouge, différente de ceux de l'Asie qui sont plutôt gris [*Usher et al.*, 2003]. Une partie non négligeable de l'aérosol minéral est celle des sulfates, des nitrates et des ammoniums. Leur concentration dans les aérosols dépend de la pollution de l'environnement où elles se trouvent.

L'aérosol organique

Le terme "aérosol organique" est couramment utilisé pour décrire les aérosols qui ont une forte composante organique (C, H, O). La matière organique est une composante importante des aérosols atmosphériques et omniprésente dans l'atmosphère [*Seidl*, 2000; *Simoneit*, 1989]. L'aérosol organique est émis directement dans l'atmosphère par la végétation, la combustion de la biomasse et par érosion du sol ou de la surface de la mer [*Simoneit*, 1989]. Il peut se former aussi *in situ* suite à des réactions photochimiques ou par oxydation en phase gazeuse par les gaz atmosphériques [*O'Dowd et al.*, 2002].

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont formés suite à des processus de conversion chimique gaz/COVs démontrés par des simulations numériques comme étant la principale source de la fraction organique particulaire [*Kanakidou et al.*, 2000; *Tsigaridis and Kanakidou*, 2003]. Ces processus transforment les composés organiques volatils en des produits à faible pression de vapeur saturante qui seront ensuite condensés et/ou nucléés en formant ainsi des aérosols organiques secondaires.

I.4.1.4. Hygroscopicité des aérosols

L'hygroscopicité désigne la capacité des aérosols d'absorber de l'eau par condensation, en fonction de leur composition chimique, de leur structure physique et de leur caractère hydrophile/hydrophobe. La granulométrie des aérosols est importante pour déterminer leurs propriétés hygroscopiques. Celles-ci influencent principalement le processus de formation des nuages et exercent ainsi une influence sur la taille et la distribution des

gouttelettes d'eau, ce qui affecte l'albédo des nuages (c'est le rapport de l'énergie solaire réfléchie par les nuages sur l'énergie solaire incidente).

Il a été observé que les aérosols organiques jouent un rôle important dans la formation de noyaux de condensation des nuages (CCN), leur capacité est comparable à celle des aérosols sulfatés et marins. Plusieurs acides mono et di carboxyliques ont été identifiés comme étant les principales sources primaires de CCN atmosphérique [*Yu*, 2000]. Les particules d'acide oléique, par exemple, sont initialement inactives dans la formation de CCN. Après une longue oxydation avec l'ozone, ces particules deviennent plus actives dans la formation de CCN. Ce qui prouve donc que l'oxydation active la formation de CCN [*Katrib et al.*, 2005; *Thornberry and Abbatt*, 2004]. Il faut noter que l'oxydation de la suie [*Zelenay et al.*, 2011] ou les films organiques [*Net et al.*, 2009] par l'ozone rend sa surface plus hydrophobe ainsi une désactivation de la formation du CCN.

I.4.2. Dépôts urbains

Comme nous avons brièvement décrit que la matière troposphérique condensée est constituée des aérosols minérales et organiques, elle peut être aussi présentes au niveau urbain par dépôt de ces particules sur les fenêtres, les rues, les bâtiments et autres.

Les surfaces urbaines sont émettrices d'un très grand nombre de composés chimiques en fonction de la large gamme et de l'intensité des activités humaines. Les composés chimiques sont émis soit directement (processus de combustion) soit indirectement (évaporation) dans les aires urbaines. Une partie de ces composés est émis de leur origine tels les centrales, les industries, tandis que d'autres sont concentrés, par exemple, les émissions du transport. Il existe aussi d'autres sources comme l'élimination des déchets solides, le traitement des eaux usées, les entreprises d'infrastructures électriques et de communication, les ventilations des bâtiments vers l'extérieur, les matériels de construction, les industries pharmaceutiques [*Diamond and Hodge*, 2007].

Dans toutes les villes, une haute concentration de contaminants a été mesurée dans l'air urbain et/ou rural tels que les produits de combustion des fines particules, les PCBs (PolyChloro Biphenyl), PCNs (PolyChoro Naphtalène) [*Cotham and Bidleman*, 1995; *Helm and Bidleman*, 2003], HAPs, nitro- et oxy-HAPs et les métaux [*Bolte et al.*, 2004].

Dans le but de connaître la composition des surfaces et salissures urbaines provenant des dépôts sur les rues, les bâtiments et les fenêtres, une équipe de recherche à l'université de Toronto (Canada) cherchait désormais à déterminer la composition de ces dépôts sur les verres des fenêtres de la ville [*Butt et al.*, 2004; *Diamond et al.*, 2000; *Gingrich et al.*, 2001; *Law and Diamond*, 1998]. Ces recherches signalent le rôle potentiel des dépôts urbains dans le contrôle de la qualité de l'air.

Ces films sont composés d'un mélange complexe de composés organiques et inorganiques [*Butt et al.*, 2004; *Hodge et al.*, 2003; *Lam et al.*, 2005; *Liu et al.*, 2003b; *Simpson et al.*, 2006]. La fraction organique représentant 5 à 10 % de la masse totale, contient une variété de composés naturels ou anthropiques tels que les carbohydrates, les composés aliphatiques et les composés aromatiques [*Butt et al.*, 2004; *Hodge et al.*, 2003; *Lam et al.*, 2005; *Liu et al.*, 2003a; *Liu et al.*, 2003b; *Simpson et al.*, 2006]. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) comptent approximativement pour 20% de la masse totale des composés organiques présents dans les films urbains. 90 à 95 % du dépôt urbain [*Lam et al.*, 2005] contiennent une variété des composés inorganiques contenant respectivement 18 % des métaux, 8 % de sulfates et 7 % de nitrates. La figure I.10 montre la composition massique des surfaces urbaines dans la ville de Toronto.

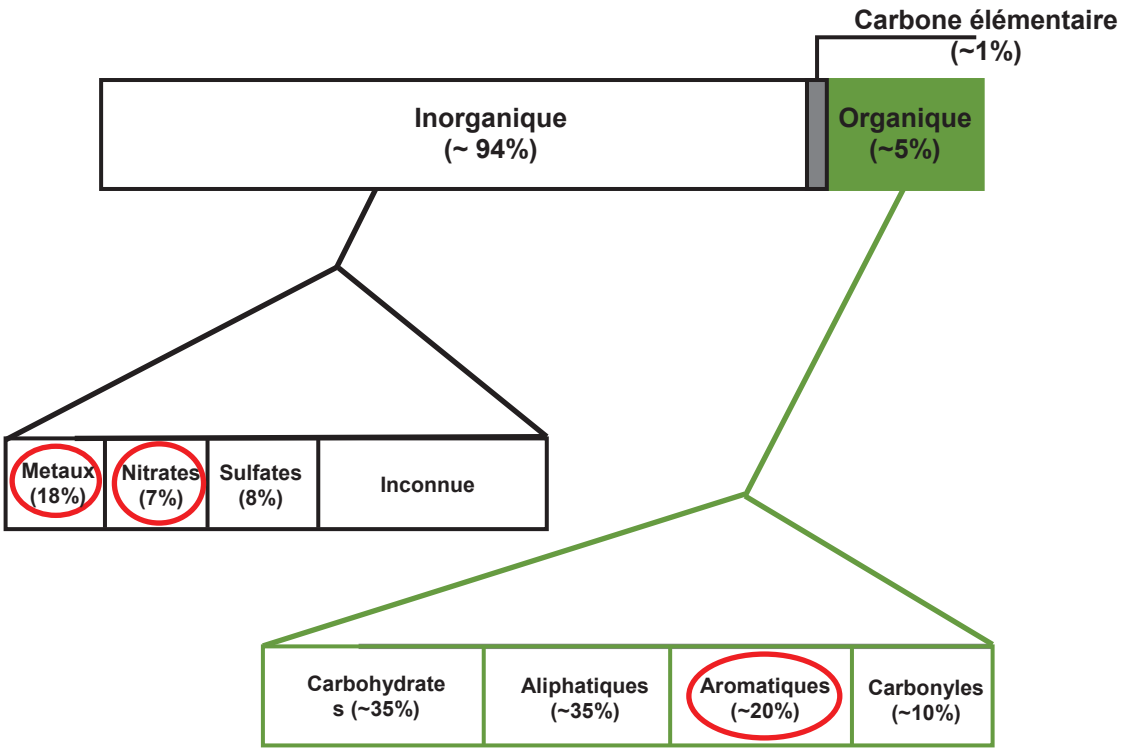


Figure I.10. Balance de masse des surfaces urbaines à Toronto [*Lam et al.*, 2005].

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'influence de la lumière sur les réactions hétérogènes des gaz atmosphériques (le dioxyde d'azote) sur des surfaces simulant les salissures urbaines, contenant des composés organiques (tels le pyrène), des composés inorganiques (représentés par le nitrate) et simulant la présence des métaux (en utilisant l'oxyde de fer). La réaction hétérogène du NO_2 sera aussi étudiée sur des surfaces urbaines collectés des fenêtres et comparant les résultats à ceux simulés. Les résultats obtenus seront détaillés dans les chapitres IV et V.

Chapitre II. Réactivité Photochimique et Réactions Hétérogènes

II.1. Réactions photochimiques

La présence des radiations solaires (constitue ce que nous appelons une radiation actinique) dans l'atmosphère peut induire des réactions photochimiques. Cependant, en raison de la présence d'espèces absorbantes dans la haute atmosphère, seulement la lumière ayant une longueur d'onde supérieure à 290 nm est disponible pour des réactions photochimiques dans la troposphère, ces réactions dépendent de l'altitude, de la saison et de l'heure de la journée. Le rayonnement solaire à la surface de la terre a suffisamment d'énergie pour conduire à des processus chimiques. Ainsi, il est important d'évaluer son rôle pour mieux comprendre la chimie atmosphérique. L'énergie des photons dans l'UV à 300 nm et dans le visible à 600 nm est respectivement 380 $kJ.mol^{-1}$ et 190 $kJ.mol^{-1}$. En présence de la radiation solaire, les liaisons O-O, C-O, O-H, Cl-Cl, C-H, N-O sont facilement rompues parce que leur énergie est inférieure ou égale à celles des photons. Par exemple, l'énergie de liaison Cl-Cl est de 243 $kJ.mol^{-1}$, alors que celle de OH et CO est de 400 $kJ.mol^{-1}$. La photolyse de ces molécules peut avoir des effets sur la chimie troposphérique.

La région de l'ultraviolet ($\lambda < 400$ nm) est souvent divisée en UV-A avec un domaine allant de 315 à 400 nm, UV-B de 280 à 315 nm et UV-C de 200 à 280 nm. À faible altitude, la quasi-totalité des hautes énergies du rayonnement solaire est atténuée. Les photons dans le visible ($\lambda > 400$ nm) sont beaucoup plus abondants que ceux dans l'ultraviolet. Bien que le rayonnement visible peut avoir suffisamment d'énergie pour la rupture des faibles liaisons chimiques, il n'a généralement pas beaucoup d'importance dans la photochimie de l'atmosphère puisque ces énergies ne correspondent pas, dans la plupart des cas, aux énergies d'excitation des molécules présentes dans l'atmosphère.

Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée; un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé. Cet état est caractérisé par une réactivité majeure et ces propriétés sont différentes de l'état fondamental.

Avant excitation, une molécule se trouve à son niveau d'énergie minimum, ce qui correspond à son état fondamental caractérisé par une distribution des électrons dans les orbitales moléculaires (OM) de plus basses énergies. Pour créer un état électroniquement

excité d'une molécule, celle-ci doit absorber un photon dont l'énergie est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale moléculaire occupée HO et la plus basse orbitale moléculaire vacante BV de la molécule. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie, un électron est transféré de la HO à la BV, cette transition électronique conduit de l'état fondamental à un état excité de la molécule (singulet ou triplet). Une transition électronique n'implique pas obligatoirement la HO et la BV, dans une même molécule plusieurs transitions électroniques sont possibles.

En photochimie, on distingue deux principaux types de transitions, les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Une transition $n \rightarrow \pi^*$ est présente dans le cas des composés carbonyles et des amines aromatiques dont les hétéroatomes (oxygène ou azote) ont une paire d'électrons non liés. La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se produit dans le cas des composés éthyléniques et aromatiques. L'ordre d'énergie croissante des transitions électroniques est en général le suivant:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Le diagramme de Jablonski-Perrin permet la visualisation de l'ensemble des processus de désexcitation possibles après absorption d'un photon (figure II.1). Une molécule dans un état excité peut se désactiver à travers des processus radiatifs, c'est-à-dire accompagnés par l'émission d'un photon, ou non radiatifs. Au cours du processus de *fluorescence*, l'émission se produit à partir d'un état singulet. Sa durée de vie de luminescence est très courte, 10^{-9} à 10^{-5} s. Si l'émission se produit à partir d'un état triplet, elle est appelée *phosphorescence*. La désactivation par phosphorescence est interdite par les règles de sélection et est donc relativement lente (de l'ordre de 106 s^{-1} à 1 s^{-1}).

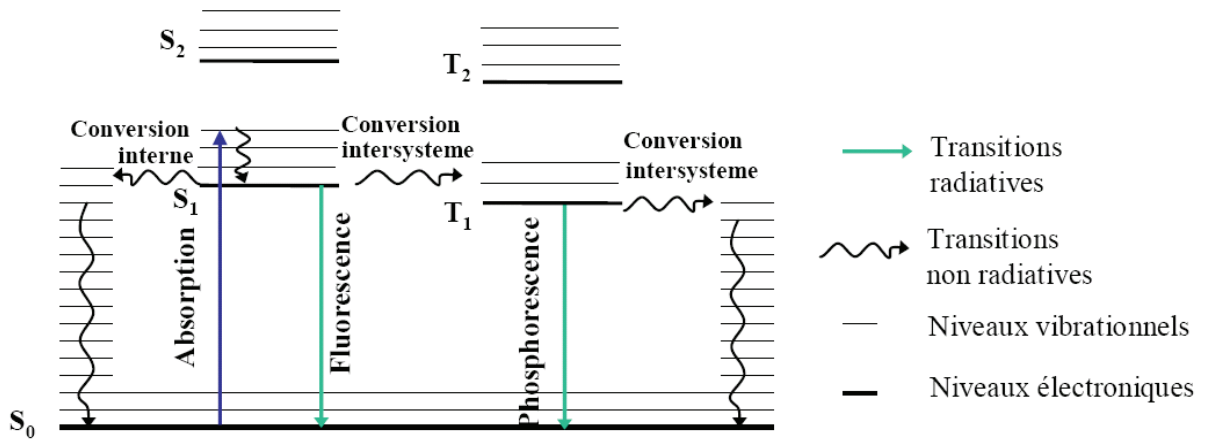


Figure II.1. Diagramme de Jablonski-Perrin illustrant les différentes voies de désexcitation d'un composé organique ou inorganique.

Quand une molécule se désactive vers l'état fondamental S_0 à partir d'un état singulet excité S_1, sans émettre de photon, toute l'énergie d'excitation est transformée en chaleur. Ce processus est appelé *conversion interne* et est favorisé par une faible différence énergétique entre l'état fondamental et l'état excité. Le mécanisme du *croisement intersystème* fait intervenir tout d'abord un couplage entre l'état excité S_1 et un état vibrationnel isoénergétique de l'état triplet, puis une relaxation vibrationnelle jusqu'à l'état triplet T_1. Cette transition est plus lente que la conversion interne.

II.2. Réactions Photosensibilisées

Une réaction photosensibilisée est la conséquence de l'interaction entre une molécule photoexcitée instable et son environnement. Une fois la molécule photoexcitée passe à son état électroniquement excité, le composé peut être appliqué comme photosensibilisateur ou un accepteur dans les études photochimiques [*Herkstroeter et al.*, 1964]. Un photosensibilisateur (S) excité peut transférer son énergie d'excitation à une deuxième molécule qui subit le processus photochimique, même si celle-ci n'était pas elle-même directement excitée. La séquence suivante décrit un tel processus typique photosensibilisé [*Yamashit.S et al.*, 1970].

$$S \xrightarrow{h\nu} S^{*1} \qquad \text{(II.1)},$$

$$S^{*1} \xrightarrow{\text{conversion intersystème}} S^{*3} \qquad \text{(II.2)},$$

$$S^{*3} + A \xrightarrow{\text{Transfert}} S + A^{*3} \qquad \text{(II.3)}$$

Le sensibilisateur à l'état fondamental reçoit de l'énergie lumineuse (photons) et passe très rapidement à l'état singulet (S^{*1}) puis à l'état triplet (S^{*3}) par une conversion intersystème. Cet état triplet possède une plus longue durée de vie c'est pourquoi les réactions photosensibilisées ont lieu à partir de cet état. Par exemple, le temps de vie du phénanthrène à l'état singulet est de 19 ns [*Cundal*, 1970] alors qu'à l'état triplet il est égal à 22 secondes [*Calvert*, 1967].

A priori, tout composé pouvant absorber la lumière peut agir comme un photosensibilisateur. Pour que cette réaction soit efficace, le sensibilisateur doit satisfaire aux différents conditions: le rendement de la conversion intersystème doit être élevé et en

cas de transfert d'énergie, l'énergie de l'état triplet de l'espèce donneuse doit être supérieure à celle de l'espèce accepteuse.

D'autres processus non radiatifs compétitifs à la conversion interne et la conversion intersystème peuvent intervenir comme les transferts d'électron ou d'énergie.

II.2.1 Transfert d'électrons

Cette section donnera simplement un aperçu des diverses théories sur le transfert d'électron photoinduit largement approfondi dans plusieurs écrits [*Fox*, 1988; *Kavarnos*, 1993] ou revues scientifiques [*Kavarnos*, 1990; *Suppan*, 1992].

Une réaction de transfert d'électron peut être décrite par le déplacement d'un électron du donneur S vers l'accepteur A montré par l'équation II.4, mais lors d'une réaction de transfert d'électron photoinduit, l'une des deux espèces se trouve dans un état électroniquement excité et donc ses propriétés électrochimiques (énergie d'ionisation et affinité électronique) changent. Ainsi, cette dernière sera plus réactive en devenant un meilleur donneur d'électron et en même temps un meilleur accepteur d'électron.

$$S + A \rightarrow S^{\bullet +} + A^{\bullet -} \qquad \text{(II.4)}$$

En négligeant l'interaction électrostatique, l'énergie libre de cette réaction est donnée par:

$$\Delta G = -nF\left(E_{ox}(S) - E_{red}(A)\right) \qquad \text{(II.5)}$$

où $E_{ox}(S)$ est le potentiel d'oxydation du donneur et $E_{red}(A)$ est le potentiel de réduction de l'accepteur.

Une fois excité, le photosensibilisateur (S) dans son état triplet réagit avec une autre molécule (X) *via* un transfert d'électrons pour produire des espèces réactives (Equation II.6). Ce mécanisme dépend de la concentration du photosensibilisateur et du substrat. S'il est efficace, le transfert d'électrons conduit à la forme réduite ou oxydée du photosensibilisateur et du réactif.

$$^3S^* + X \rightarrow S^{\bullet -} + X^{\bullet +} \text{ou } ^3S^* + X \rightarrow S^{\bullet +} + X^{\bullet -} \qquad \text{(II.6)}$$

Deux théories ont été développée pour évaluer l'enthalpie libre du transfert d'électrons: la théorie de Marcus et la théorie de Rehm-Weller.

II.2.1.1. Théorie de Marcus

La théorie de Marcus prévoit que la vitesse de transfert d'électron varie en fonction de la valeur standard de l'énergie de Gibbs de réaction (ΔG^0). Cette théorie est donc utilisée pour modéliser la cinétique de transfert d'électron entre un donneur (D) et un accepteur (A). Soit A, soit D peuvent être dans un état excité. Dans ce modèle, l'énergie potentielle des réactifs R (complexe A···D) et des produits P (complexe $A^-\cdots D^+$) est représentée par des paraboles (figure II.2). La réaction a lieu lorsque le système se trouve au point d'intersection I, ou les deux courbes se croisent. À cet endroit, les réactifs et le solvant ont la même énergie potentielle que les produits et la première couche de solvatation. L'électron est transféré alors que les noyaux restent figés selon le principe de Franck-Condon [*Braun*, 1983]. D'une manière classique, le principe Franck-Condon est l'approximation stipulant qu'une transition électronique est plus susceptible de se produire sans modification des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement (IUPAC, 1997).

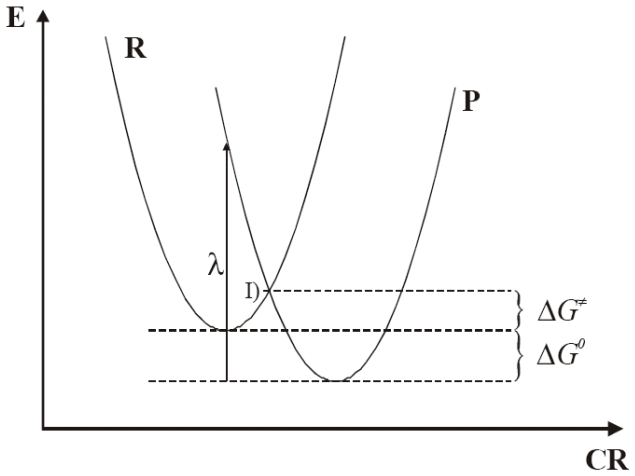


Figure II.2. Courbes de l'énergie d'ionisation entre les réactifs et les produits [*Marcus*, 1965].

ΔG^0 est l'énergie standard du système, tandis que $\Delta G^{\neq}$ est l'énergie d'activation (E_a). Cette dernière peut être décrite à l'aide de l'énergie libre du système et à l'aide de l'énergie de réorganisation λ:

$$\Delta G^{\neq} = \frac{\left(\Delta G^0 + \lambda\right)^2}{4\lambda} \qquad \text{(II.7)},$$

L'énergie de réorganisation λ est donnée par la somme de l'énergie de réorganisation des molécules (λ_v) qui tient compte de la géométrie entre les réactifs, et de l'énergie de réorganisation du solvant (λ_s):

$$\lambda = \lambda_v + \lambda_s$$

Les vitesses de transfert (depuis les états fondamentaux ou excités) selon la théorie de Marcus (1965) du transfert d'électron, [*Marcus*, 1965; *Marcus*, 1997] dépendent des facteurs suivants :

- La distance entre le donneur et l'accepteur: le transfert est d'autant plus facile que la distance entre le donneur et l'accepteur diminue;
- L'énergie de Gibbs (ΔG^0): la vitesse du transfert d'électron est corrélée au caractère endo ou exothermique de la réaction;
- Une énergie de réorganisation du donneur, de l'accepteur et du milieu.

II.2.1.2. Théorie de Rehm-Meller

En 1969, Rehm et Weller [*Rehm and Weller*, 1969] ont décrit le "*quenching*" de fluorescence, basé sur des systèmes de donneurs – accepteurs d'électron dans un solvant polaire. Après l'excitation de l'accepteur A, les espèces A* et S diffusent l'une vers l'autre et donnent naissance à un complexe de rencontre, dans lequel chaque entité garde sa propre identité. Des réajustements de la configuration relative des noyaux et des sphères de solvatation conduisent le système à un complexe activé. Si le transfert d'électron a lieu, le complexe activé se relaxe vers le complexe successeur, c'est-à-dire une paire d'ions radicalaires, qui sont encore à une distance de rencontre.



Figure II.3. Chemins réactionnels pour le transfert d'électron selon Rehm-Weller.

Afin de savoir si la séparation de charge est thermodynamiquement favorable ($\Delta G < 0$), L'énergie libre du transfert d'électron doit être calculée selon l'équation suivante:

$$\Delta G = nF\left(E_{1/2}(S) - E_{1/2}(A)\right) - E_T + C \qquad \text{(II.9)},$$

où $E_{1/2}(S)$ est le potentiel redox du donneur (en Volt), $E_{1/2}(A)$ le potentiel redox de l'accepteur (en Volt), E_T est l'énergie de l'état triplet excité (en eV) et C est l'énergie coulombienne en eV.

II.2.2. Transfert d'énergie

Trois types de transfert d'énergie interviennent en phase liquide : le transfert singulet-singulet, le transfert triplet-singulet et le transfert triplet-triplet. Ce dernier est le plus courant et le plus important en photochimie organique. Il n'est efficace que s'il est exothermique c'est-à-dire que la différence d'énergie entre l'état triplet du donneur et de l'accepteur soit supérieure à 12 – 20 $kJ.mole^{-1}$ [*Braun*, 1983].

Il est nécessaire de distinguer entre le transfert radiatif et le transfert non radiatif. Le transfert radiatif est un processus à deux étapes (équations II.10, II.11), un photon émis par un donneur S est absorbé par un accepteur chimiquement différent A:

$$S^* \rightarrow S + hv \qquad \text{(II.10)},$$

$$hv + A \rightarrow A^* \qquad \text{(II.11)}$$

Le transfert non radiatif se produit sans émission de photon; il résulte de l'interaction à courte ou longue distance entre les molécules. C'est un processus photophysique de désactivation des états excités qui joue un rôle très important dans la photochimie des composés organiques en solution. Une molécule S (donneur), dans un état électroniquement excité peut transférer son énergie à une molécule A (accepteur) chimiquement différente selon le schéma général suivant:

$$S^* + A \rightarrow S + A^* \qquad \text{(II.12)}$$

L'excitation de A par transfert d'énergie s'appelle photosensibilisation où S est le photosensibilisateur. Un transfert d'énergie peut se produire quelles que soient la nature et la multiplicité des états S^* et A, à condition toutefois que l'énergie de S^* soit supérieure à celle de A^* et que le transfert d'énergie soit plus rapide que la durée de vie de S^*. Après le transfert, le photosensibilisateur retournera toujours à l'état fondamental. L'accepteur A peut être soit une molécule à l'état fondamental (cas général), soit une molécule déjà excitée.

II.2.3. Formation des excimères

Il arrive que le "*quenching*" par transfert d'électron en solution donne initialement naissance à un complexe entre une molécule dans son état excité et le "*quencher*" à l'état fondamental. Ce complexe est aussi appelé exciplexe ("***exci**ted com**plex***"). Les espèces restent associées grâce à des interactions électrostatiques et orbitalaires. Les exciplexes possèdent la propriété d'émettre une fluorescence qui se situe toujours à des longueurs d'onde plus grandes que la fluorescence de l'état excité non complexé.

$$S^* + A \Leftrightarrow (SA)^* \quad \text{(II.13)},$$

$$S + A^* \Leftrightarrow (SA)^* \quad \text{(II.14)}$$

Un exemple bien connu d'exciplexe est le complexe à l'état excité de l'anthracène et de la N,N-diéthylaniline [*Weller*, 1968]. La nature des exciplexes dépend fortement des partenaires et leur formation est spécialement favorisée lorsque les molécules sont planes. Dans ce cas, ces dernières peuvent prendre une géométrie face-à-face, à une distance entre 3 et 4 A°. Ils peuvent aussi être rencontrés dans des solvants polaires, lorsque ΔG > - 0,4 eV [*Kikuchi et al.*, 1990].

Les excimères ("***exci**ted di**mer***") sont des dimères à l'état excité. Ils sont formés par collision d'une molécule excitée et d'une molécule de même type non excité M.

$$M + M^* \rightarrow (MM)^* \quad \text{(II.15)}$$

Un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques comme le naphtalène ou le pyrène peuvent former des excimères comme montré dans de nombreuses études [*Benniston et al.*, 2007; *East and Lim*, 2000; *Lim*, 2002; *Miller*, 2005].

II.3. Photoréactivité des composés étudiés

II.3.1. Photochimie des HAPs

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sont considérés comme étant des polluants environnementaux importants, ils sont formés principalement par combustion incomplète et par des processus pyrolytiques à des hautes températures [*Finlayson-Pitts*, 2000]. D'autres processus de génération naturelle peuvent former ces hydrocarbures comme les feux de forêts, la combustion industrielle et l'échappement des automobiles. Ces polluants

organiques, qui résultent de la "fusion" de deux cycles aromatiques ou plus, ont des impacts sur le climat, la composition chimique de la troposphère et sur la santé due à leur caractère mutagène et cancérigène [*Bidleman*, 1988; *Finlayson-Pitts*, 2000].

Ces composés sont présents dans l'atmosphère en phase gazeuse ou particulaires. La distribution des HAPs dans ces deux phases dépend de leurs propriétés physico-chimiques (pression de vapeur saturante), de la surface, de la composition de la phase particulaire et des conditions environnementales telles que la température. Les hydrocarbures possédant deux cycles aromatiques comme le naphtalène sont présents en phase gazeuse, alors que ceux ayant cinq à six cycles comme le benzo[a]pyrène sont associés à la phase condensée. Les composés avec trois et quatre cycles comme l'anthracène et le pyrene sont semi volatils, et peuvent être répartis entre les deux phases gazeuse et particulaire.

La plus grande concentration des HAPs se trouve dans les centres urbains [*Fraser et al.*, 1998; *Gingrich et al.*, 2001; *Lam et al.*, 2005]. Bien que les HAPs soient relativement stables, ils vont pouvoir subir, après leur émission dans l'atmosphère, un certain nombre de processus de dégradation, comme par exemple, la dégradation du pyrene dans l'acide acétique par l'oxygène sous irradiation UV [*Kubat et al.*, 2000]. Cependant, les oxydants troposphériques sont connus par réagir avec les HAPs soit par des réactions homogènes en phase gazeuse pour les HAPs les plus volatils, soit par des réactions hétérogènes entre les HAPs en phase condensée ou adsorbés sur des particules [*Donaldson et al.*, 2005; *Raja and Valsaraj*, 2005]. Les HAPs les plus toxiques sont principalement présents sur les surfaces en raison de leur faible volatilité. La transformation des HAPs dans l'atmosphère est importante, en raison de la durée de vie de ces composés et la formation de produits oxygénés (cétones, quinones), et les nitro-HAPs.

Dans les dernières dizaines d'années, des cinétiques des réactions hétérogènes de NO_2 avec des particules contenant des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques étaient le sujet de plusieurs études sur différents supports tels que les surfaces carbonées ou les suies [*Butler and Crossley*, 1981; *Esteve et al.*, 2004; 2006; *Grosjean et al.*, 1983; *Kamens et al.*, 1985], les particules de silice [*Miet et al.*, 2009; *Perraudin et al.*, 2005], les interfaces aqueuses [*Mmereki et al.*, 2004], ou encore sur des surfaces constituées essentiellement de ces HAPs [*Brigante et al.*, 2008; *Gross and Bertram*, 2008; *Styler et al.*, 2009]. Dans la plupart de ces études, les cinétiques étaient du premier ordre pour une concentration bien précise de NO_2.

II.3.2. Photochimie des ions nitrate

Les ions inorganiques comme l'ammonium (NH_4^+), sulfate (SO_4^{2-}) et nitrate (NO_3^-) sont les composés majeurs constituants les particules de l'air ambiant [*Finlayson-Pitts*, 2000; *Harrison and Jones*, 1995]. Le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) est la forme la plus majoritaire du nitrate dans l'atmosphère [*Milford and Davidson*, 1987]. NH_4NO_3 est aussi un des majeurs composés dans les particules fines, plus spécialement dans les milieux urbains pollués.

Plusieurs études ont démontré l'importance de la photolyse de nitrate et nitrite dans la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux naturelles [*Mack and Bolton*, 1999; *Torrents et al.*, 1997; *Warneck*, 1992; *Zafiriou*, 1974; *Zepp et al.*, 1987]; La photolyse du nitrate peut se faire selon deux équations:

$$NO_3^- \xrightarrow{h\nu=305nm} NO_2^- + O(^3P) \qquad \text{(II.16)}$$

$$NO_3^- \xrightarrow{h\nu=254nm} {}^{\bullet}NO_2 + O^{\bullet-} \qquad \text{(II.17)}$$

Le schéma complexe des réactions photochimiques du nitrate dans l'eau est présenté dans la figure II.4.

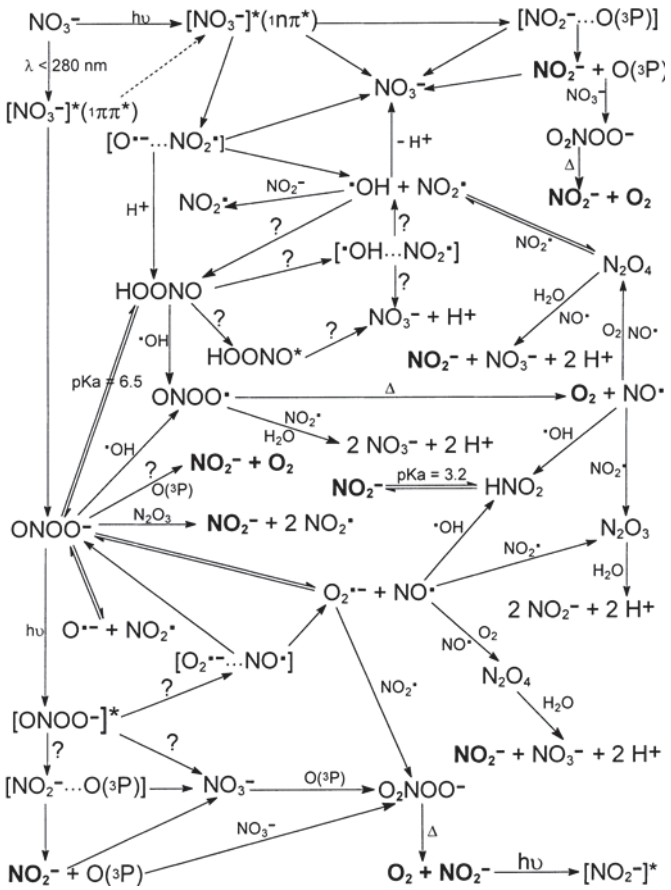


Figure II.4. Réactions de la photolyse du nitrate [*Mack and Bolton*, 1999].

Cette photolyse a un impact sur la composition des surfaces où le dépôt a lieu à travers la formation de composés azotés volatils et réactifs en phase gazeuse [*Honrath et al.*, 1999; *Jacobi and Hilker*, 2007]. D'autres études ont montré que cette photolyse conduit à la formation du radical hydroxyle (OH) en phase aqueuse et dans la glace [*Chu and Anastasio*, 2003; *Goldstein and Rabani*, 2007; *Mack and Bolton*, 1999; *Zellner et al.*, 1990]. Ces radicaux sont très réactifs et ont le potentiel d'attaquer les composés organiques présents aboutissant à la formation des produits oxygénés [*Domine and Shepson*, 2002; *Grannas et al.*, 2004; *Sumner and Shepson*, 1999].

II.3.3. Photochimie du Fer

Les métaux sont présents dans les milieux naturels à des concentrations dépendants fortement des sources comme par exemple, les oxydes de fer et d'aluminium (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Al_2O_3) [*Sienfeld J.H.*, 1998]. De plus, selon la source, ces éléments sont trouvés dans les fines ou les grosses particules.

Le tableau II.1 montre les concentrations et la distribution en tailles des métaux présents dans les particules atmosphériques. Le plomb, le fer, le zinc sont présents à des hautes concentrations.

Tableau II.1. Concentrations et distributions en taille des métaux présents dans les particules atmosphériques [*Schroeder et al.*, 1987].

Elément	Particules (Fines ou grosses)	Concentrations ($ng.m^{-3}$)	
		Rurale	Urbaine
Fe	fines et grosses	55 – 14500	130 – 13800
Pb	Fines	2 – 1700	30 – 90000
Zn	Fines	10 – 400	15 – 8000
Cd	Fines	0,4 – 1000	0,2 – 7000
Cu	fines et grosses	3 – 300	3 – 5000
Mn	fines et grosses	4 – 100	4 – 500
Hg	_	0,05 – 160	1 – 500
Ni	fines et grosses	1 – 80	1 – 300
Sb	Fines	0,5 – 7	0,5 – 150
Co	fines et grosses	0,1 – 10	0,2 – 100
Se	fines et grosses	0,01 – 30	0,2 – 30

L'important rôle chimique du fer dans l'atmosphère est détaillé largement dans la littérature [*Cornell*, 1996; *Hoffmann et al.*, 1996; *Sedlak et al.*, 1997]. Il est introduit dans l'atmosphère à travers des cendres et des poussières provenant de l'échappement des moteurs à combustion et des opérations industrielles [*Sedlak et al.*, 1997; *Sienfeld J.H.*, 1998]. Il est présent dans l'atmosphère sous formes de plusieurs composés chimiques.

Le fer est généralement abondant dans l'atmosphère sous sa forme oxydante: l'hématite (α-Fe_2O_3) qui possède un spectre d'absorption dans le visible entre 295 et 600 nm (cf l'annexe). De plus, l'oxyde de fer (III) joue un rôle très important dans la photochimie des aérosols atmosphériques (particulaires ou gouttelettes). Le Fe(III) est capable de produire des espèces réactives sous irradiation surtout dans le domaine visible et peut induire le processus de transfert de charge par la production d'un couple trou/électron et par le processus de la réaction Fenton [*Vione et al.*, 2006]. L'interaction entre l'hématite et les ions nitrate peut résulter dans la nitration des aromatiques *via* la formation de HOONO [*Vione et al.*, 2005]. Des études ont démontré que l'oxyde de fer peut agir comme photocalayseur dans la dégradation des polluants organiques dans l'atmosphère [*Leland and Bard*, 1987; *Li et al.*, 2007].

Certains travaux ont étudié les réactions hétérogènes du fer avec les oxydants atmosphériques [*Chen et al.*, 2011a; *Fendel et al.*, 1995; *Mogili et al.*, 2006; *Ndour et al.*, 2008]. Par contre, l'étude des réactions hétérogènes en présence de la lumière sur des surfaces contenant un mélange de fer et de composés organiques n'est pas explorée pour le moment.

II.4. Réactions hétérogènes

Dans le contexte de l'atmosphère, les réactions hétérogènes à la surface ont lieu entre les oxydants gazeux atmosphériques et les particules solides ou liquides. Ces réactions reçoivent beaucoup d'intérêt, puisqu'elles peuvent jouer un rôle majeur dans la variation de la composition gazeuse de l'atmosphère et le vieillissement de ces particules [*Ravishankara*, 1997].

Dans la troposphère, ces processus hétérogènes ont un impact qui n'est pas aussi bien défini du fait de la complexité de la composition chimique troposphérique. À ce jour, les

données cinétiques obtenues peuvent expliquer certains processus atmosphériques sur les gouttes liquides, sur la glace et sur des particules solides (sels marins).

Les réactions hétérogènes concernent l'interaction des gaz oxydants tels que NO_x, HO_x et O_3 et les surfaces atmosphériques. Il est évident que la chimie de surface de l'ozone et des oxydes d'azote affecte les particules organiques et inorganiques [*Ammann et al.*, 1998; *Jacob*, 2000].

Plusieurs travaux s'intéressent à l'étude de l'interaction de l'ozone avec des surfaces organiques et inorganiques [*Gross and Bertram*, 2008; *Hearn and Smith*, 2004; *King et al.*, 2008; *Kwamena et al.*, 2006; *Lelievre et al.*, 2004; *Michel et al.*, 2002; 2003; *Moise and Rudich*, 2002] et avec le dioxyde d'azote [*Arens et al.*, 2001; *Bashkova and Bandosz*, 2009; *Bertram et al.*, 2001; *Donaldson et al.*, 2005; *Donaldson and Vaida*, 2006; *Donaldson and Valsaraj*, 2010; *Esteve et al.*, 2004; 2006; *Grassian*, 2002; *Gross and Bertram*, 2008; *Kleffmann et al.*, 1999; *Kwamena and Abbatt*, 2008; *Longfellow et al.*, 1999; *Pryor et al.*, 1984; *Reichert et al.*, 2008; *Underwood et al.*, 1999; *Underwood et al.*, 2000; *Underwood et al.*, 2001b]. La plupart de ces études ont été publiées sous forme de données cinétiques en reportant la perte ou la capture d'ozone sur la surface par un coefficient de capture γ (probabilité pour qu'une molécule gazeuse entre en réaction avec une surface solide). Il existe un certain nombre de techniques pour l'étude de la cinétique des réactions hétérogènes tels que le tube à écoulement aux parois enduites, le tube à écoulement à aérosol, le tube à écoulement à film tombant, le tube à écoulement à goutte tombant, les cellules de Knudsen. Les dispositifs des tubes à écoulement aux parois enduites et les tubes à écoulement aux aérosols ont été utilisées durant ce travail de thèse et seront détaillées dans le chapitre III.

Toutes les réactions hétérogènes des oxydants troposphériques avec les particules organiques et inorganiques dans la troposphère ou à l'interface eau /gaz citées ci-dessus ont été étudiées dans l'obscurité. Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons à l'étude des réactions hétérogènes sur les surfaces représentant le dépôt urbain (contenant un mélange de composés organiques, inorganiques et des métaux) et l'impact de la lumière sur ces réactions. Nous avons abordé dans cette thèse les questions suivantes:

1. Quelle est la dépendance de ces réactions dans les conditions atmosphériques, avec la lumière?

2. S'agit-il de réactions catalytiques ou celles-ci se désactivent-elles en fonction du temps d'exposition?
3. Ces réactions de surface contribuent-elles à la conversion de la phase gazeuse de NO_2 ?

Chapitre III. Méthodologies expérimentales

Dans ce chapitre seront décrits tous les outils techniques et analytiques utilisés au cours de cette thèse. Tout d'abord, à travers une description détaillée des outils expérimentaux utilisés pour l'étude des réactions hétérogènes entre le dépôt urbain et le dioxyde d'azote. Ensuite la deuxième partie portera sur les techniques de caractérisation et d'analyse expérimentales utilisées.

III.1. Tubes à écoulements

Les tubes à écoulements sont des dispositifs expérimentaux servant à étudier les cinétiques de réactions des surfaces organiques ou inorganiques avec les oxydants troposphériques. Ces dispositifs permettent l'étude de la dépendance des cinétiques chimiques avec différents paramètres, sur des interfaces gaz/liquide ou gaz/solide. Ils présentent de nombreux avantages: ils permettent de mesurer une large gamme de coefficient de capture $10^{-7} < \gamma < 4\times10^{-5}$, il est aussi possible de travailler à pression atmosphérique ainsi qu'à faible pression, enfin, ils sont faciles à mettre en œuvre.

Deux dispositifs de tubes à écoulement ont été utilisés dans cette thèse. Le premier a été conçu pour l'étude des surfaces macroscopiques et le deuxième a été utilisé pour l'étude des particules en suspension.

III.1.1 Tube à écoulement aux parois enduites

Le système du tube à écoulement (figure III.1) est constitué de cinq parties; le système d'introduction des gaz, le contrôle des paramètres (humidité et température), le réacteur à écoulement et son système d'irradiation, la détection de la phase gaz et enfin le système de préparation de la surface organique. Ces différentes parties des dispositifs seront détaillées ci-dessous.

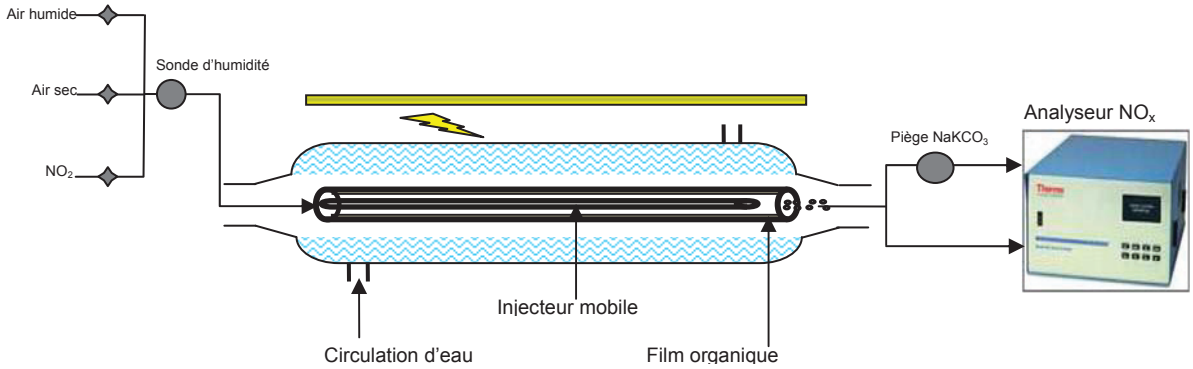


Figure III.1. Dispositif expérimental permettant l'étude cinétique des réactions hétérogènes

Les débits gazeux du système expérimental sont contrôlés par des débitmètres massiques (différentes gammes) pilotés par un boîtier électronique (Brooks Instrument). Le débit total du gaz ($NO_2/O_2/N_2$) à l'intérieur du réacteur était typiquement de l'ordre de 190 – 200 $mL.min^{-1}$ assurant un écoulement laminaire (Re ≈ 100). La valeur du nombre de Reynold's est calculée par la formule suivante :

$$R_e = \frac{2vr\rho}{\eta} \qquad \text{(III.1)}$$

où *r* est le rayon du tube d'interaction (0,55 cm), ρ est la densité de l'air (1,29 $Kg.m^3$), η est la viscosité du gaz (1,8 $Pa.s^{-1}$) et *v* est la vélocité du gaz (0,12 $m.s^{-1}$).

La température à l'intérieur du réacteur est contrôlée par une circulation d'eau dans une enveloppe extérieure. La température de l'eau est réglée par un cryostat (modèle CC230, Huber). La température choisie varie entre 288 et 293 K. Cette gamme restreinte de température est utilisée afin d'éviter toute désorption des composés organiques (HAPs) et de simuler les conditions atmosphériques.

L'humidité relative est contrôlée grâce à un système de saturation en vapeur d'eau de la phase gazeuse. L'air passe dans un flacon bulleur contenant de l'eau pure (Milli-Q, 18 mΩ) placée dans un bain thermostaté à la même température que le réacteur. Un flacon de garde est inséré afin de protéger le débitmètre d'un retour lors d'une éventuelle perturbation de la pression du système. L'humidité dans le système est modifiée en variant le débit du gaz dans le flacon bulleur ou par dilution avec un air sec. Elle est mesurée grâce à un capteur d'humidité (modèle SP UFT75 de la marque Sensor Partners BV) placé juste avant l'entrée des gaz dans le réacteur.

Ainsi dans le réacteur, la surface organique est exposée à un flux gazeux contenant de l'air et du dioxyde d'azote et dont l'humidité relative a été variée entre 10 et 80 %, cette dernière est calculée à travers la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du réacteur représenté par la formule suivante:

$$RH_{réacteur} = RH_{mes} \times \frac{P_{1sat}}{P_{2sat}} \qquad \text{(III.2)}$$

où RH_{mes} est l'humidité relative mesurée avec le capteur à la température T_1, P_{1sat} et P_{2sat} sont respectivement les pressions de vapeurs saturantes aux températures T_1 et celle du réacteur T_2.

Le réacteur aux parois enduites est en Pyrex ayant une longueur de 24 cm et d'un diamètre interne de 1,44 cm. Il est équipé d'une double paroi permettant une circulation d'eau. Une surface macroscopique (film organique) est déposée uniformément à l'intérieur d'un tube en Pyrex de diamètre interne de 1,1 cm, de longueur 20 cm et de surface 69 cm^2. Le tube Pyrex contenant le film organique est ensuite inséré dans le réacteur à écoulement. Le gaz est introduit dans le tube de Pyrex via un injecteur fritté mobile de 25 cm de longueur et 0,3 cm de diamètre permettant de varier la surface de réaction entre le NO_2 et le substrat organique.

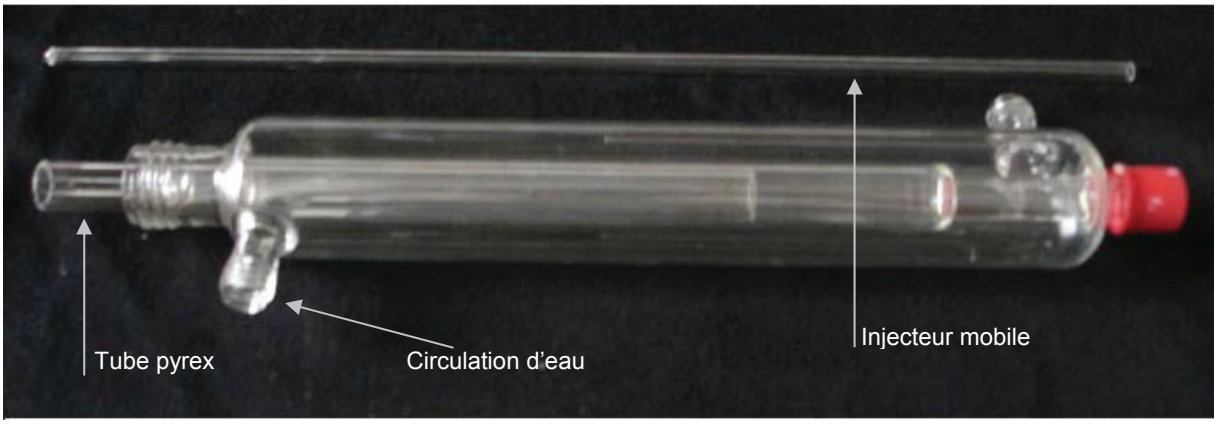


Figure III.2. Réacteur à écoulement à parois induites et l'injecteur mobile

Le réacteur à écoulement décrit ci-dessus est entouré de sept tubes fluorescents permettant une irradiation homogène de la surface dans le but d'étudier le vieillissement photochimique des surfaces exposées. Différents types de lampes ont été utilisés permettant une irradiation de la surface; les lampes émettant dans l'ultraviolet proche (Philips 20W CLEO), ayant un domaine spectral allant de 300 à 420 nm avec un maximum à

369 nm, et les lampes d'irradiation dans le visible (de la marque PHILIPS TLD 15W/54, de 15W) possédant une distribution spectrale de 390 à 690 nm.

L'irradiance des lampes a été quantifiée à l'intérieur du réacteur entre 355 et 375 nm par un radiomètre étalonné (VLX – 3 W). La mesure de l'irradiance dans la portion 355 – 375 nm du spectre brut permet de faire une déconvolution et d'obtenir la distribution spectrale de l'irradiance sur le domaine d'émission de ces lampes. Une règle de proportionnalité est ensuite effectuée pour déterminer la distribution spectrale sur toute la gamme des lampes. Les spectres obtenus sont illustrés dans la figure III.3 en comparaison avec le spectre de la lumière solaire.

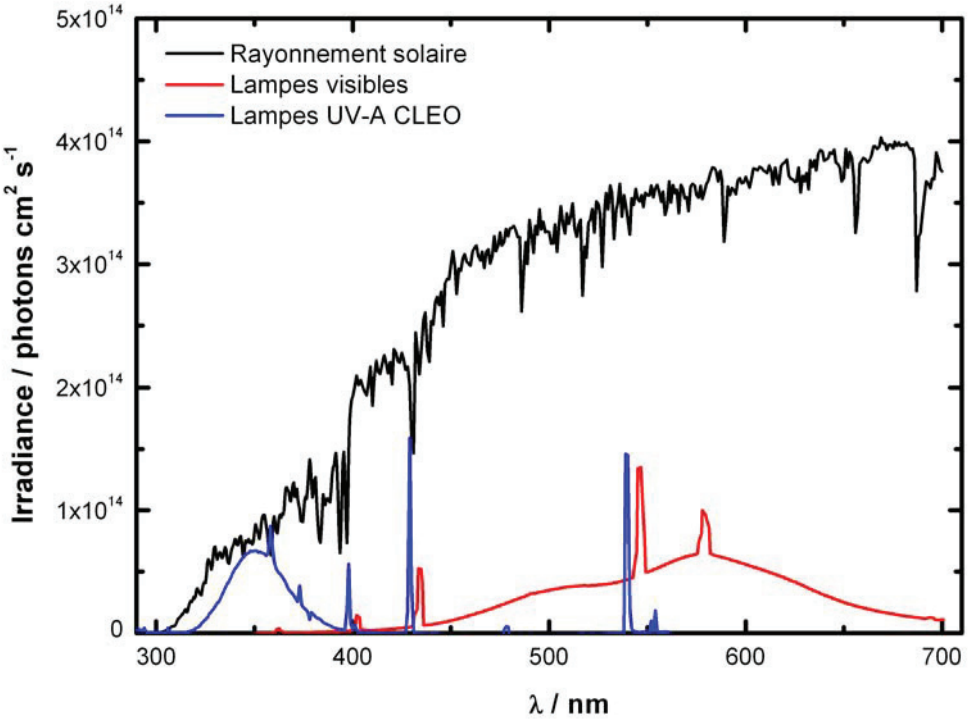


Figure III.3. Irradiance spectrale des différentes sources de lumière utilisées dans les tubes à écoulement. Ligne noire: spectre de rayonnement solaire déterminé à 48° zénith "standard spectrum of the american society for testing and materials (ASTM)" avec ≈ 1,14×10^{17} photons cm^2 s^{-1} dans le domaine 300 – 700 nm. Ligne rouge: les lampes visibles avec un 'irradiance totale de 2,6 × 10^{15} photons cm^2 s^{-1}. Ligne bleue: lampes UV-A CLEO avec une irradiance de 2,78 × 10^{15} photons cm^2 s^{-1}.

La figure III.4 montre la variation de l'irradiance avec le nombre de lampes utilisées entourant le tube à écoulement. Il est possible d'observer une dépendance linéaire du flux photonique avec le nombre de lampes UV (300 – 420 nm).

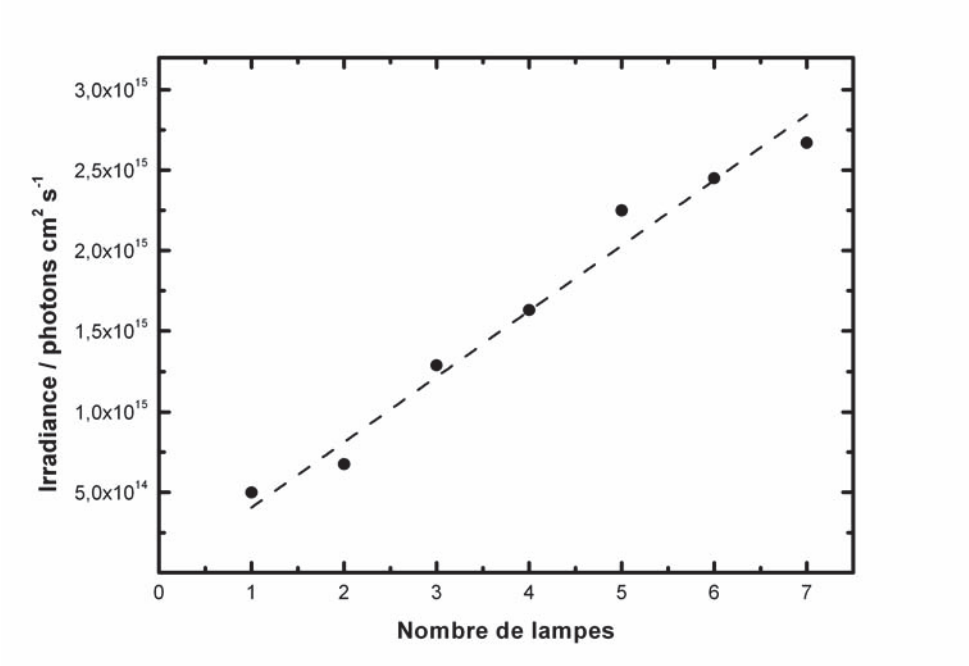


Figure III.4. Variation du flux photonique avec le nombre de lampes UV.

III.1.1.1. Analyseur de gaz

III.1.1.1.1. Analyseur NO_x

Le modèle THERMO ENVIRONMENTAL 42C est un appareil à chimiluminescence pour la mesure en continu et en temps réel des oxydes d'azote de l'air ambiant. Il est basé sur le principe de la réaction du monoxyde d'azote (NO) sur l'ozone (O_3). Cette réaction produit une radiation dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de NO contenu dans le gaz injecté qui est sélectionnée par un filtre optique puis convertie en un signal électrique grâce à un photomultiplicateur.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \qquad \text{(III.3)}$$

L'échantillon entre dans une chambre de réaction ou il est mélangé à l'ozone produit par un générateur interne. Afin de mesurer la concentration en NO_x ($NO + NO_2$), NO_2 est tout d'abord converti en NO grâce à un convertisseur de molybdène chauffé à 325°C environ. L'échantillon arrive dans la chambre de réaction avec le NO initial et réagit avec l'ozone. Ceci représente la concentration en NO_x. La concentration en NO_2 est déterminée en retranchant le signal en mode NO (sans réduction par le molybdène) du signal obtenu en mode NO_x. Cette mesure est effectuée en mode cyclique. L'analyseur 42C affiche les valeurs de concentration de NO, NO_2 et NO_x en sorties analogiques et numérique avec une limite de détection de 0,4 ppb.

L'acide nitreux (HONO) formé dans la phase gazeuse, peut causer des interférences dans les mesures. Dans le cas de cette étude, la formation de l'acide nitrique est négligée dans la phase gazeuse. L'acide nitreux formé est considéré par le détecteur comme NO_2. Pour estimer cette quantité d'acide nitreux, un piège alcalin contenant $KNaCO_3$ (Aldrich) est ajouté à la sortie du réacteur avant l'entrée du détecteur NO_x permettant la capture des traces d'acides (dans notre cas l'acide nitreux est l'acide le plus probable). Une vanne en T, placée en amont du piège permet de basculer ou non la ligne du flux de NO_2. La différence de NO_2 observée avec ou sans utilisation du filtre conduit à la mesure de l'acide nitreux formé.

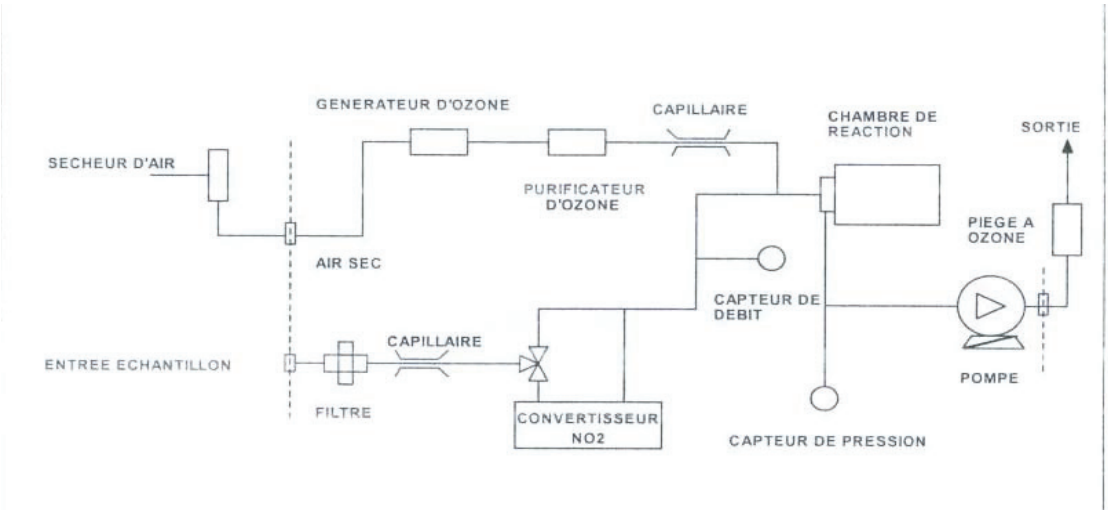


Figure III.5. Schéma de fonctionnement du détecteur NOx 42C

III.1.1.1.2. Analyseur O_3

Le modèle THERMO ENVIRONMENTAL 49C est un appareil à double banc optique: il a deux cellules de mesure optique, A et B, chacune d'une longueur de 37,8 cm et deux capteurs identiques (figure III.5). Le rayonnement UV est émis par une lampe à vapeur de mercure à basse pression. L'échantillon est introduit par l'entrée et séparé en deux flux identiques. Le prélèvement est effectué par une pompe interne. L'un passe à travers un piège à ozone en oxyde de manganèse (appelé aussi convertisseur ou scrubber) pour devenir le blanc de mesure (I_0), celui-ci passe ensuite par l'électrovanne de « référence ». L'autre flux est directement envoyé sur l'électrovanne « échantillon ». Les deux électrovannes envoient le gaz de référence et de l'échantillon alternativement dans la cellule A et B par commutation des deux électrovannes, avec une périodicité de 10 s. Ainsi, lorsque la cellule A contient le gaz de « référence », la cellule B contient le gaz « échantillon » et vice versa.

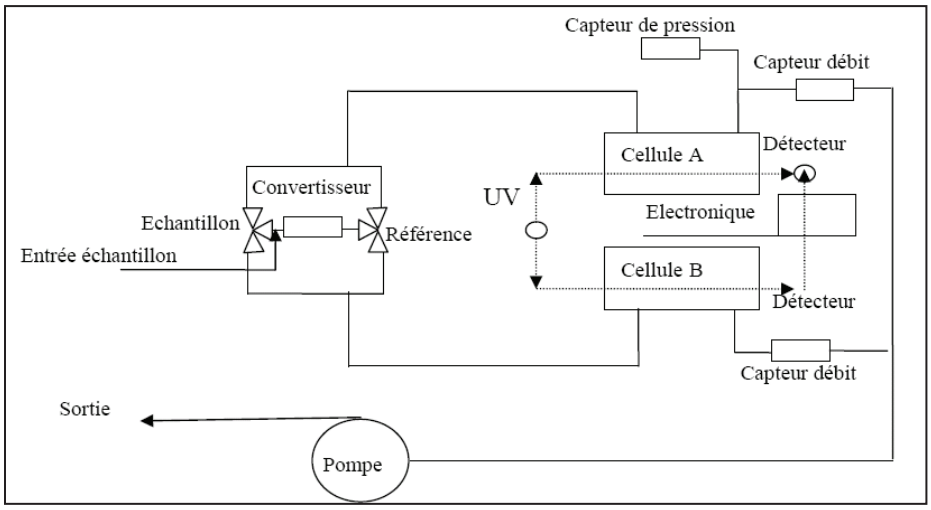


Figure III.6. Schéma de fonctionnement du détecteur d'ozone 49C Thermo.

III.1.1.2. Traitement des données

III.1.1.2.1. Coefficient de capture

Le coefficient de capture est fréquemment utilisé en chimie atmosphérique pour décrire la cinétique de processus hétérogènes. Cette approche relie les processus à l'interface liquide/gaz ou solide/gaz. En contact avec une surface solide, les molécules de gaz subissent de nombreuses collisions. Le flux des molécules de gaz entrant en collisions avec un substrat solide est donné par l'équation suivante:

$$\varphi = \frac{1}{4}\langle c \rangle [X]_g \qquad \text{(III.4)}$$

où φ est le flux du gaz dans la chambre d'interaction par unité de temps et unité de surface, $[X]_g$ est la concentration du gaz et <c> représente la vitesse moléculaire du gaz exprimée en $cm.s^{-1}$ et donnée par la formule suivante:

$$\langle c \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III.5)}$$

où M désigne la masse molaire du gaz ($g.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T est la température (K).

Les molécules de gaz entrant en collision avec la surface ne vont pas toutes réagir. Le coefficient de capture γ représente la probabilité qu'une molécule entre en réaction avec une surface solide

$$\gamma = \frac{\text{nombre de molécules ayant réagis à la surface par unité de temps et par unité de surface}}{\text{nombre de colisions des molécules par unité de temps et de surface}} \qquad \text{(III.6)}$$

La variation de la concentration du gaz trace à étudier en fonction du temps est défini alors selon un flux gazeux effectif φ_{eff}. Ce dernier est plus faible que celui défini dans l'équation III.4, puisqu'il tient compte de toutes les limitations à la réactivité représentées par γ.

$$\frac{d[X]_g}{dt} = -\varphi_{eff}\frac{S}{V} = -\frac{1}{4}[X]_g\langle c\rangle\gamma\frac{S}{V} \qquad \text{(III.7)}$$

où S est la surface du solide exposée au gaz (cm^2), V est le volume d'interaction (cm^3), Nous pouvons ainsi écrire la formule (III.7) de la façon suivante :

$$\frac{d[X]_g}{[X]_g} = -\frac{1}{4}\langle c\rangle\gamma\frac{S}{V}dt \qquad \text{(III.8)}$$

en intégrant l'équation (III.9) en fonction du temps de séjour, on obtient la relation avec une cinétique de premier ordre qui nous permet de déterminer le coefficient de capture.

$$Ln\frac{[X]_i}{[X]_f} = \gamma\frac{1}{4}\langle c\rangle\frac{S}{V}t \qquad \text{(III.9)}$$

où $[X]_i$ et $[X]_f$ désignent respectivement la concentration du gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur. Le temps de séjour du gaz sur la surface solide est donné par $t = x/v$, avec x est la longueur d'interaction (déterminée à partir de la position de l'injecteur) et *v* est la vitesse du gaz donnée par $v = F_g/S$, où F_g est le flux du gaz dans le réacteur et S est la section du tube d'interaction.

Ainsi, en effectuant un ajustement linéaire, en traçant Ln ($[X]_i/[X]_f$) en fonction du temps de séjour t, il est possible de déterminer la pente de la fonction linéaire obtenue représentant la constante cinétique, et par suite le coefficient de capture γ grâce à l'équation suivante:

$$k = \frac{1}{4}\langle c\rangle\frac{S}{V}\gamma \Rightarrow \gamma = \frac{4}{\langle c\rangle}\frac{V}{S}k \qquad \text{(III.10)}$$

Le rapport S/V est calculé pour un cylindre selon l'équation suivante:

$$\frac{S}{V} = \frac{2\pi rL}{\pi r^2 L} = \frac{2}{r} \qquad \text{(III.11)}$$

où r est le rayon du tube d'interaction. En mettant S/V par sa valeur pour un cylindre dans l'équation III.10, nous obtenons la formule suivante:

$$k = \frac{\gamma\langle c\rangle}{2r} \qquad \text{(III.12)}$$

III.1.1.2.2. Mesure expérimentale

En déplaçant l'injecteur mobile à des différentes positions à l'intérieur du réacteur, nous faisons varier le temps de contact entre la surface organique et le gaz en traces. Ceci peut être traduit par les courbes suivantes:

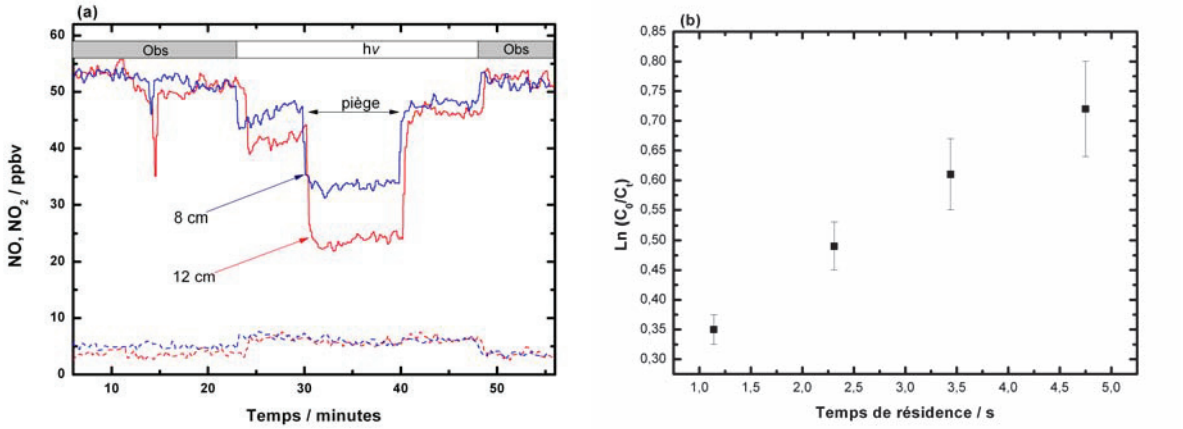


Figure III.7. Exemple de courbe typique pour la capture de NO_2 sur un film de pyrene/KNO_3 à deux positions de l'injecteur (a), cinétique de capture du NO_2 après traitement des données figurées en à gauche (b).

Les courbes ci-dessus représentent la perte de NO_2 en fonction de la position de l'injecteur mobile. Le principe de base est d'effectuer des mesures en exposant le substrat solide au flux gazeux afin de mesurer la cinétique de disparition de dioxyde d'azote sous irradiation. La disparition du NO_2 dans le réacteur a été mesurée en fonction de la position de l'injecteur et par suite du temps d'interaction. Chaque point a été mesuré sur un nouveau film organique comme ce film organique est vieilli au cours de la réaction tout en exposant à la lumière et NO_2.

Dans la figure III.7a, nous présentons deux profils de variation du signal NO, NO_2 à deux distances de l'injecteur mobile, 8 et 12 cm. Une fois la concentration initiale de NO_2 établie (l'injecteur est à zéro et by-pass la surface organique), l'injecteur est donc déplacé à une certaine distance permettant ainsi l'exposition d'une fraction du substrat au dioxyde d'azote dans l'obscurité montrant une faible capture de NO_2 sur cette surface à l'obscurité due au phénomène physique d'adsorption du NO_2 sur la surface. Ensuite, les lampes sont allumées et une diminution du signal du NO_2 est observée simultanément à une légère augmentation de NO. Pour estimer la quantité d'acide nitreux formé sous irradiation, un piège alcalin est ajouté dans la ligne montrée dans la figure III.7a. Ce piège permet de retenir les espèces acides (plus principalement l'acide nitreux) formés lors de la réaction hétérogène. La quantité d'acide nitreux calculée tient en compte des calibrations

périodiques de ce piège où seulement 5 à 10 % du signal total du NO_2 était retenu. Cette valeur est considérée après dans les calculs des coefficients de capture et des rendements des produits gazeux. Un exemple de calibration du piège est montré dans la figure III.8.

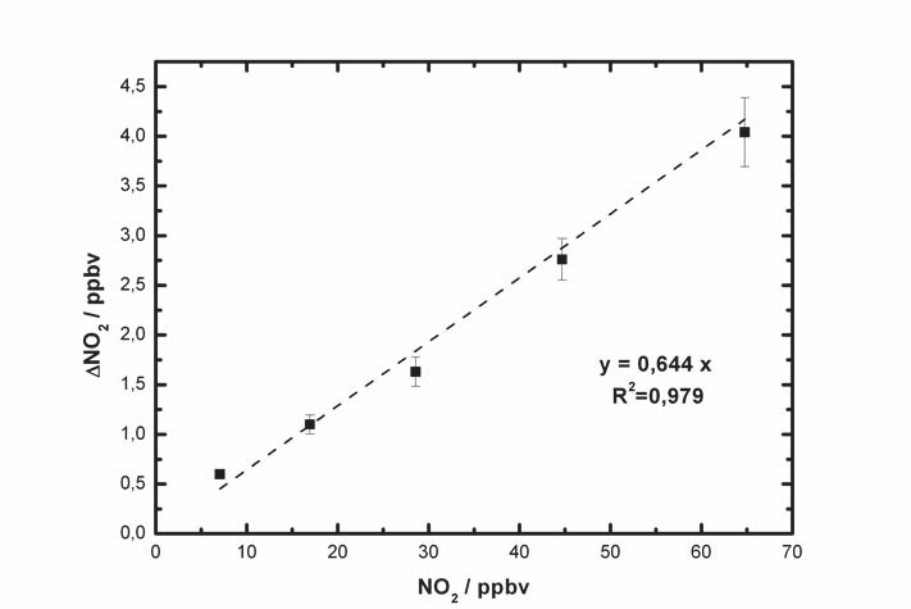


Figure III.8. Quantité du NO_2 retenue par utilisation du piège par rapport à la concentration initiale utilisé à 30 – 35 % d'humidité relative.

Le logarithme népérien du rapport de la concentration de NO_2: Ln ($[NO_2]_0/[NO_2]_t$) est tracé en fonction du temps de séjour comme la montre la figure III.7.b. Cette variation est ensuite ajustée à une fonction linéaire montrant ainsi que cette réaction est bien une cinétique du pseudo premier ordre. La pente de la droite obtenue après traitement informatique permet d'obtenir le coefficient de capture selon l'équation III.12.

Le coefficient de capture géométrique (γ_{geo}), est obtenu en ne tenant pas compte du gradient radial de concentration, qui apparaît en cas d'importantes captures et de la limitation due à la diffusion. Les mesures du coefficient de capture sont effectuées en utilisant les conditions expérimentales suivantes :

- Surface du réacteur: 68 cm^2,
- Volume du réacteur: 17,3 cm^3,
- Pression totale: 1 atm,
- Température: 288 – 293 K,
- Flux gazeux: 180 – 200 mL min^{-1},
- Temps de séjour: 1 – 5 secondes
- $[NO_2]_0$ = 20 – 120 ppbv

Les incertitudes expérimentales sont estimées pour chaque coefficient de capture calculé, ce sont les incertitudes statistiques correspondant à 1σ précis. L'incertitude total sur γ est alors de prendre en compte toutes les combinaisons d'erreurs estimées pour les différentes variables selon l'équation suivante:

$$d\gamma = \left|\frac{\partial\gamma}{\partial r}\right|\Delta r + \left|\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right|\Delta T + \left|\frac{\partial\gamma}{\partial k}\right|\Delta k + \left|\frac{\partial\gamma}{\partial F_{NO_2}}\right|\Delta F_{NO_2} + \left|\frac{\partial\gamma}{\partial F_T}\right|\Delta F_T \qquad \text{(III.13)},$$

F_{NO2} et F_T sont respectivement le flux de NO_2 et le flux total, T est la température en Kelvin, r est le rayon du tube et k est la constante de cinétique du premier ordre. Des estimations raisonnables ont été estimées pour ces paramètres tels que $\Delta T/T = 0{,}01$, $\Delta R/R = 0{,}001$ et une moyenne $\Delta k/k = 0{,}01$, $\Delta F_{NO2}/F_{NO2} = 0{,}04$, $\Delta F_T/F_T$ l'incertitude totale est d'environ 10 à 15% pour les données expérimentales obtenues.

Le coefficient de capture γ obtenu dans des conditions de flux laminaire peut être parfois sous-estimé, en cas de vitesses de capture très élevées. En effet, la formation d'un gradient radial de concentration du gaz trace à étudier dans la phase gazeuse peut empêcher une partie des molécules du gaz trace d'entrer en contact avec le substrat. Le coefficient de capture doit dans ce cas-là être corrigé pour la limitation qui est due précisément à une vitesse de diffusion du gaz trace relativement lente.

Ce coefficient est essentiel pour corriger le coefficient de capture en cas de vitesse de capture élevée. Au cours de cette étude, nous avons utilisé une méthode semi-empirique développée par Fuller et al [*Fuller et al.*, 1969] et présentée par Reid et al [*Reid et al.*, 1987]. La méthode utilisée a été confirmée par Massman et al [*Massman*, 1998] qui a déterminé le coefficient de diffusion de H_2O, CO_2, CH_4, CO, O_3, SO_2, NH_3, N_2O, NO et NO_2 dans l'air, l'oxygène (O_2) et le diazote (N_2). Ainsi le coefficient de diffusion est calculé par l'équation suivante:

$$D_g = \frac{0{,}00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2}\left[\left(\sum v_A\right)^{1/3} + \left(\sum v_B\right)^{1/3}\right]^2} \text{ avec } \frac{1}{M_{AB}} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \qquad \text{(III.14)}$$

où T représente la température (K), P la pression totale (atm), M_{AB} la masse moléculaire moyenne (g mol^{-1}) des espèces A, B et Σv_A, Σv_B les volumes de diffusion moléculaire (cm^{-3} mol^{-1}). Ce coefficient de diffusion est indispensable pour corriger les coefficients de capture en cas de vitesses de capture élevées. La méthode utilisée est celle de Cooney-Kim-Davis (CKD) [*Cooney et al.*, 1974].

La limitation de diffusion due au gradient du dioxyde d'azote dans le réacteur à écoulement a été prise en compte et les coefficients de capture ont été corrigés par la méthode proposée par Cooney-Kim-Davis [*Cooney et al.*, 1974]. Cette méthode n'est appliquée que sous un flux laminaire et elle consiste à corriger le coefficient de capture d'un gaz sur un substrat par la vitesse de diffusion du gaz en tenant compte de la formation d'un gradient axial et radial de la concentration par l'équation suivante :

$$\frac{\partial[X]}{\partial r} = N_{Shw}[X] \qquad \text{(III.15)}$$

ou r est la position radiale, [X] est la concentration du gaz, N_{Shw} est le nombre de Sherwood donné par l'équation III.16 dans laquelle γ représente le coefficient de capture corrigé.

$$N_{Shw} = \frac{r_{tube}\langle c\rangle}{4D_g}\left(\frac{\gamma}{1-\gamma/2}\right) \qquad \text{(III.16)}$$

Une modélisation des équations de CKD a été faite, et il suffit juste d'introduire la valeur des concentrations observées pour la plus petite et la plus grande longueur d'interaction, la température, le coefficient de diffusion binaire à cette même température et les paramètres spécifiques au gaz tels que le flux, la vitesse et la masse molaire. Dans nos conditions expérimentales, la correction a été négligeable (0 – 5% de la valeur expérimentale pour les coefficients de capture inférieurs à 2×10^{-6} et elle augmente progressivement avec l'augmentation du coefficient de capture. Une limite de diffusion est atteinte pour des coefficients de capture supérieure à 4×10^{-5}).

III.1.2. Tube à écoulement aux aérosols

Le tube à écoulement est un réacteur cylindrique de 150 cm de longueur et de 8 cm de diamètre interne. Le système est opéré à pression atmosphérique et à une température de 288 – 293 K. Ce réacteur est équipé de deux bouchons mobiles en Téflon® de 12 cm de longueur et de 7 cm de diamètre interne. Il est équipé d'une double paroi afin d'assurer la circulation de l'eau. La figure III.9 montre le schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude des aérosols, la figure III.10 montre le réacteur à aérosol utilisé au cours de ce travail.

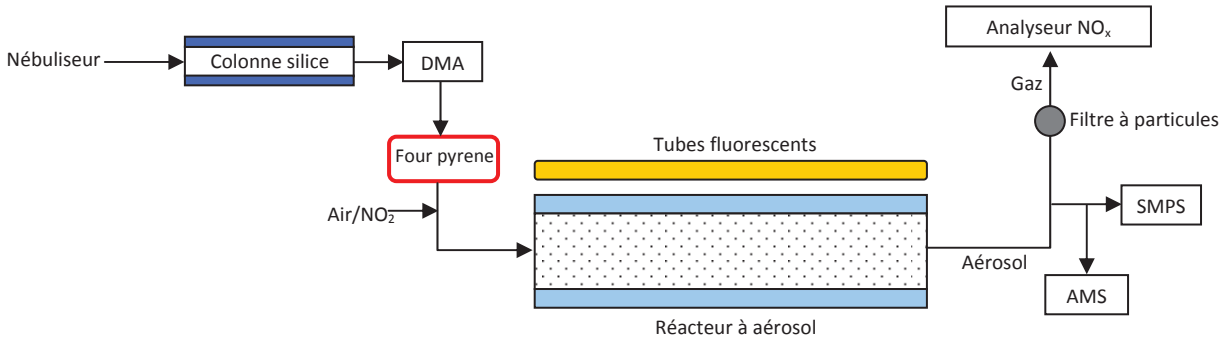


Figure III.9. Schéma du montage expérimental utilisé pour les études hétérogènes gaz/aérosol



Figure III.10. Le réacteur à aérosol utilisé dans cette étude.

Les débits gazeux dans cette partie sont contrôlés par des débitmètres massiques. Ainsi, le mélange gaz/aérosol est introduit dans le réacteur avec un débit total variant entre 500 et 800 mL.min^{-1}. Des tubes fluorescents UV (Philips CLEO, 70W 300 – 420 nm) ont été mis autour du réacteur permettant une irradiation homogène du mélange gaz/aérosols. La distribution spectrale est illustrée dans la figure III.3 comparée à celle de l'irradiation solaire. L'irradiance dans le domaine de 300 à 420 nm est de 7,4 × 10^{15} photons.cm^{2}.s^{-1}.

III.1.2.1. Génération des particules

Les particules sont produites par un nébuliseur (TSI 3076) à partir de 1,4 mM d'une solution du sulfate d'ammonium dans un circuit d'air. Dans un premier temps, les gouttelettes sont

séchées dans une colonne de silice de 70 cm de longueur. Après, ces particules sont envoyées vers une colonne DMA avant d'atteindre à la fin le réacteur à aérosol.

Dans le mélange gaz /aérosol, un faible débit des aérosols (400 $mL.min^{-1}$) passe à travers un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer – modèle 3080) composé d'une colonne DMA (Differential Mobility Analyzer – modèle 3081) et d'un CPC (Condensation Particle Counter – modèle 3776). Ensuite les particules en suspension passent dans le réacteur à aérosols et seront exposées à NO_2. Pour tester la réactivité des aérosols organiques tels le pyrène, ces aérosols de sulfate d'ammonium passent dans un four contenant du pyrène solide dans un tube pyrex chauffé à 60°C, arrivent à une colonne contenant du charbon actif dans le but d'éliminer le pyrène formé en phase gazeuse avant d'atteindre le réacteur à aérosols à la fin. La concentration de pyrène à la sortie du four en phase gazeuse peut être calculée en utilisant la méthode détaillée dans l'annexe [*Myrdal and Yalkowsky*, 1997].

À la sortie du réacteur, un autre SMPS composé d'un DMA (figure III.11) est relié à un CPC (figure III.12) afin de caractériser la distribution et la concentration de l'aérosol après traitement.

III.1.2.2. Fonctionnement d'une colonne DMA

L'aérosol entre dans la colonne du DMA, un débit d'air propre est ajouté afin d'assurer un flux laminaire et de protéger l'électrode sélective centrale. L'état de charge de chaque aérosol étant connu et dépend directement de sa taille, ainsi, la mobilité électrique de chaque particule est déterminée puisque celle-ci dépend notamment de la charge et de diamètre des particules. À chaque valeur de tension correspond une certaine mobilité électrique de particules et donc un certain diamètre. Un prélèvement est donc assuré par un orifice calibré une taille de particules unique correspondant à une tension donnée de l'électrode centrale. Il ne reste plus qu'à mesurer la concentration de particules d'une même taille avec un CPC.

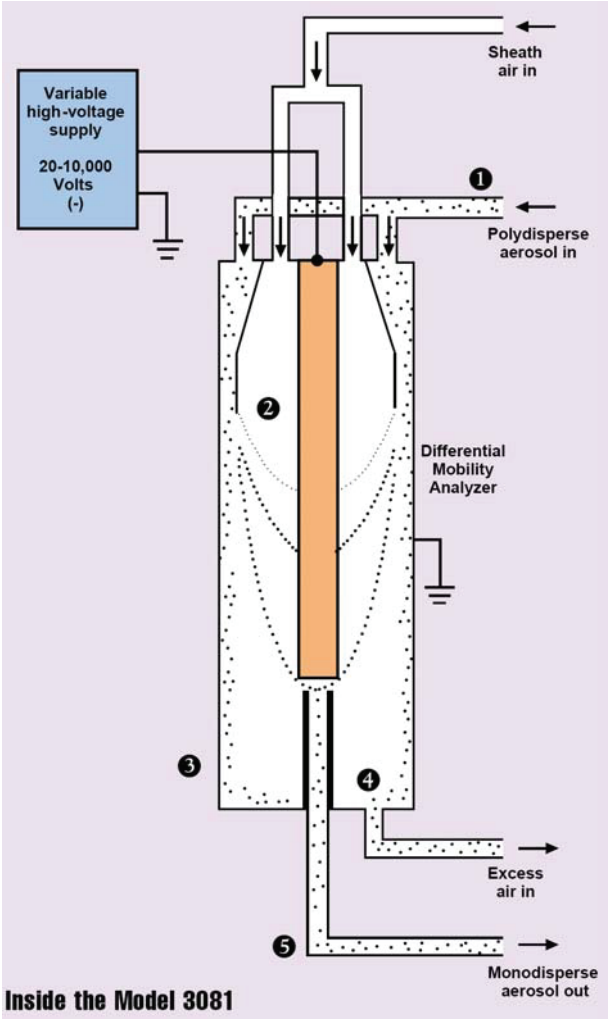


Figure III.11. Diagramme schématique de la colonne DMA (Modèle 3081), TSI

III.1.2.3. Fonctionnement du CPC

Le compteur de noyaux de condensation (CPC) est un analyseur qui compte en continu et en temps réel les particules de 10 à 3000 nm de diamètre. L'aérosol passe à travers le compteur où il est exposé à une vapeur saturante de butanol à 35°C. Cet aérosol et la vapeur du butanol traversent un condensateur où la vapeur du butanol devient supersaturante et prêt à se condenser. Ce phénomène augmente la taille des particules qui seront ensuite détectées par un compteur optique. Les gouttelettes traversent un faisceau laser qui collecte la lumière diffusée. Ces pics d'intensité de lumière diffusée sont comptées en continu et exprimées en nombre de particules.cm^{-3}. Les informations sont ensuite enregistrées et transmises à un système d'acquisition.

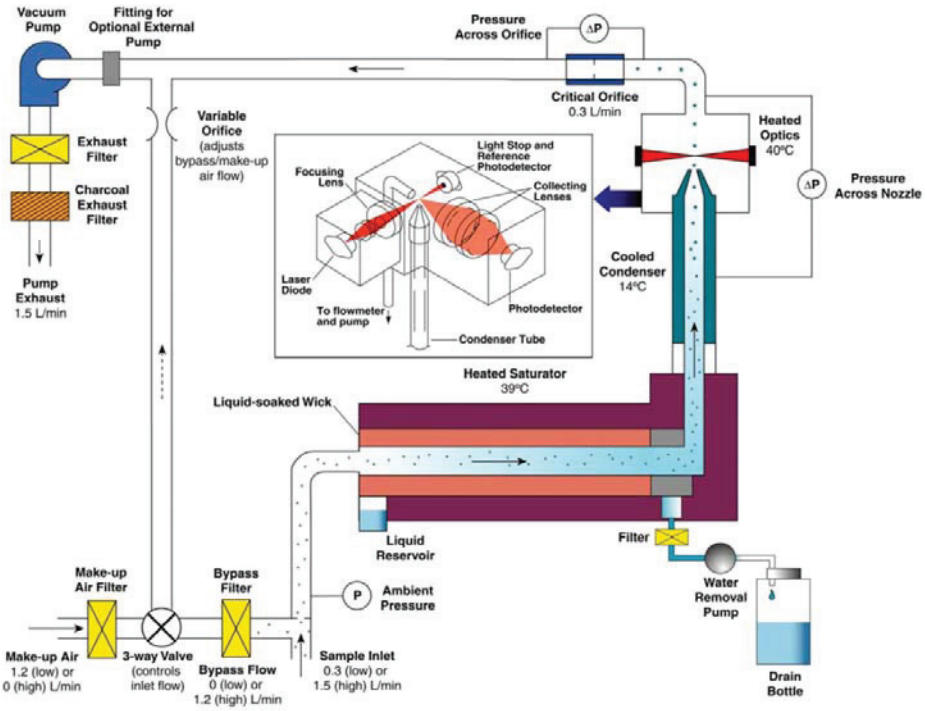


Figure III.12. Schéma du CPC modèle 3776, TSI

III.2. Préparation des films organiques

Les tubes en Pyrex sont nettoyés avant chaque utilisation par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 1M), une solution d'acide sulfurique (0,5M), et par l'eau ultra pure (Milli Q, 18MΩ).

Le film du pyrène est préparé en prélevant 500 µL d'une solution 25 mM de pyrène dissoute dans le méthanol et le déposant dans le tube pyrex, ce volume de pyrène avec une masse de 125 µg.cm^{-2} qui correspond à 1400 couches de pyrène. Le film de pyrène/KNO_3 est préparé en déposant à l'intérieur du tube pyrex 500 µL d'une solution contenant du pyrène (24,7 mM) et de KNO_3 (148,3 mM) dissous dans du méthanol. Ensuite, le solvant est évaporé en utilisant un sécheur. Pour les films contenant de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), une quantité connue allant de 1 à 3 g est maintenue en suspension dans 30 ml d'eau pure. 1 mL de la solution préparée est ensuite enduit sur les parois du tube, ce dernier est placé ensuite une nuit dans un four à 100°C. Enfin, le pyrène ou le pyrène/nitrate préparé dans le méthanol est ajouté à ce dépôt. Dans tous les cas, le solvant est évaporé par le séchoir tout en tournant le tube pyrex pour assurer l'homogénéité du film. La figure III.13 montre un exemple de tube après dépôt. La quantité de dépôt est réglée en pesant avant et après dépôt le tube Pyrex.

Des masses de 1 à 50 mg a été mesuré avec une balance Mettler Toledo, AG 204 Delta range.



Figure III.13. Image d'un tube de pyrex enduit de pyrène (en bas) et de l'oxyde de fer (en haut).

III.2.1. Mesure de la surface spécifique BET

Dans le cas des films préparés en présence de l'oxyde de fer et comme ce composé possède une surface poreuse, il est nécessaire de calculer sa surface spécifique par l'isotherme d'adsorption physique BET.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datent de 1938. Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement en utilisant l'appareillage TriStar 3000 V6.04 A. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

$$\frac{P}{v(P_a - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\frac{P}{P_0} \qquad \text{(III.17)}$$

v est le volume adsorbé à une pression P (atm) et une température T (K); P_0 est la pression de vapeur du gaz à la température T et v_m est le volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche; c est la constante BET représenté dans l'équation III.18.

$$c = \mathbf{exp}\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \qquad \text{(III.18)}$$

E_1 est la chaleur d'adsorption du gaz pour la première couche et E_2 est sa chaleur de liquéfaction. En portant $P/v(P_0-P)$ en fonction de P/P_0, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer v_m (P/P_0 doit être compris entre 0,05 et 0,35). La valeur v_m est directement proportionnelle à la surface spécifique:

$$S = \sigma \frac{v_m N}{V_M} \quad \text{(III.19)}$$

S : la surface spécifique, *N* **:** le nombre d'Avogadro, v_M: le volume molaire de l'adsorbant (l'oxyde de fer), σ : la surface occupée par une molécule.

III.3. Techniques d'analyse

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées dans cette étude pour pouvoir identifier les produits formés après les réactions hétérogènes du NO_2 avec le dépôt solide. Les produits organiques ont été identifiés par GC-MS alors que les produits inorganiques sont identifiés par Chromatographie Ionique. La spectroscopie Mossbauer a été utilisée dans le cas des films contenant de l'oxyde de fer afin de déterminer l'état d'oxydation de Fe. L'ICP, la CI et la GC-MS ont permis l'identification des composés présents dans le dépôt urbain collecté sur la surface des fenêtres des bâtiments. L'AMS a été utilisé pour observer l'évolution des particules organiques lors de la réaction avec NO_2 et sous illumination. Ces techniques seront détaillées ci-dessous.

III.3.1. Chromatographie Ionique

La chromatographie ionique est utilisée pour la séparation des espèces ioniques organiques ou inorganiques. Elle se repose sur un principe de différence de taille et de charge des ions d'un échantillon et du système de mesure comprenant une phase stationnaire et une phase mobile. Une mesure de la conductivité électrique permet une détection des entités ioniques. La phase stationnaire contenue dans la colonne de séparation est un échangeur d'ions. L'éluant contient des ions de charges opposées à celle des groupes fixés à la phase stationnaire. La rétention des ions dans la phase mobile est en relation avec les répulsions électrostatiques qui dépendent de la charge et de la taille de l'ion, du pH, de la force ionique de l'éluant et de la nature de la résine échangeuse d'ions.

La chromatographie 881 compact IC pro (METROHM) est équipée d'une colonne Metrosep A supp 7 – 250 et d'un conductimètre, Cette colonne de 4 mm × 250 mm de dimensions contient l'alcool polyvinilique avec des groupes d'ammonium quaternaires de 5 µm de diamètre; une phase mobile contenant un mélange de Na_2CO_3 (1,8mM, 18mM) avec

un débit de 0,8 mL min^{-1} est utilisée en mode isocratique (12% de la concentration 1,8mM et le reste est celui de la concentration de 18mM).

III.3.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est une méthode qui combine les fonctionnalités de la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse pour identifier les substances différentes dans l'échantillon. Les applications de la GC/MS incluent les analyses de l'environnement et l'identification des échantillons inconnus. Tout d'abord, cette technique consiste à séparer les composés présents dans l'échantillon selon leur temps de rétention dans la colonne qui dépend de leur volatilité et à les analyser ensuite par un spectromètre de masse. Celui-ci est un système composé de trois parties. L'échantillon est ionisé dans la première partie du spectromètre de masse appelée source. Cette source est couplée à un analyseur qui est un système de triage des ions en fonctions de leur rapport masse sur charge (m/z). Un système informatique est nécessaire pour collecter toutes les informations et permettre le traitement du signal et la visualisation du spectre. Les conditions analytiques de la GC-MS (Agilent J&W) utilisée sont :

- Colonne capillaire DB-5MS (50m × 0,25mm d.i. × 0,25µm),
- Gaz vecteur : He avec un débit de 1,5 mL min^{-1},
- Température d'injection : 260 °C,
- Programme de température du four : température de départ de 150 °C, elle augmente de 20 °C par minute pour atteindre 270 °C au bout de 25 minutes.

III.3.3. Spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer consiste dans l'absorption résonnante de rayonnement gamma par des noyaux d'atomes liés d'un réseau solide. L'énergie apportée par un photon à un noyau du même isotope que celui de la source, porte ce noyau de l'état fondamental à un état excité. Le ^{57}Fe est un des rares isotopes auquel la spectroscopie Mössbauer peut être appliquée à température ambiante. Les photons gamma émis lors de la transition nucléaire présentent une définition en énergie remarquable. En effet, par exemple, la largeur relative de la distribution énergétique des photons pour la valeur typique de transition de 14,4 keV est de

l'ordre de 10-12 eV. L'échantillon est mis sous forme de pastille cylindrique de 16 mm de diamètre. L'élément résonnant est souvent présent en très faibles quantités (2,19% de ^{57}Fe dans le fer naturel) aussi il est nécessaire qu'il y ait au moins 3 à 4 % en poids de fer dans l'échantillon pour obtenir un spectre exploitable. L'acquisition des spectres Mössbauer est réalisée à l'aide du dispositif de spectrométrie (figure III.14) comprenant :

- Une source radioactive montée sur un vibreur NUMELEC couplé à un générateur de mouvement, est constituée de ^{57}Co inséré dans une matrice de rhodium. Le mouvement du vibreur est basé sur le principe des hauts parleurs avec un mode triangulaire.
- Une porte échantillon aligné entre le vibreur et le détecteur. L'échantillon est mis sous forme de pastille cylindrique de 16 mm de diamètre.
- Un détecteur couplé à un amplificateur qui recueille les impulsions électriques et les amplifient avant d'être traitées par l'analyseur.
- Un analyseur monocanal qui permet de régler la fenêtre d'encadrement sélectionnant le pic de 14,4 Kev.
- un analyseur ARIES (TMCA) associé à une horloge qui a pour rôle d'ordonner l'ouverture successive des 512 canaux de mémoire au cours de l'aller-retour de la source.
- Un micro-ordinateur PC.

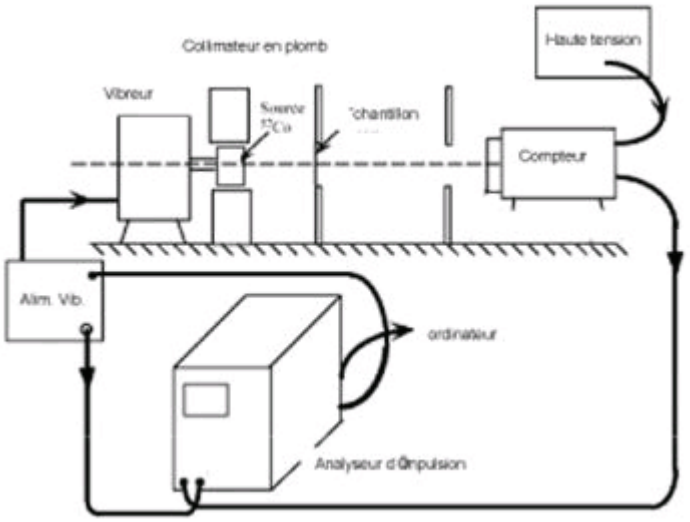


Figure III.14. Schéma de la spectroscopie Mossbauer.

III.3.4. Spectrométrie de masse des aérosols

De nos jours, le spectromètre de masse à aérosols (Aerosol Mass Spectrometry – AMS) est l'instrument le plus communément utilisé pour une caractérisation en temps réel de la masse, de la taille et de la composition chimique des aérosols. Le C-ToF-MS utilisé dans ce travail est composé de cinq chambres (figure III.15): un système d'introduction des aérosols, une chambre de dimensionnement des particules, les systèmes d'évaporation et d'ionisation et finalement la chambre ToF-MS.

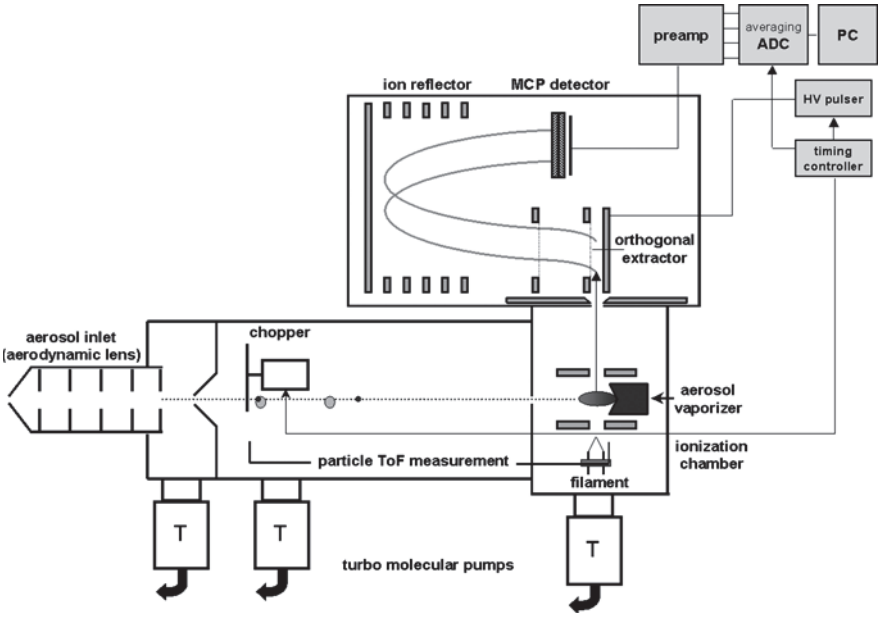


Figure III.15. Schéma du TOF-AMS montrant tous les composantes de l'instrument. ref

Les particules sont échantillonnées à 80 $cm^3.min^{-1}$ dès leur entrée dans l'instrument à travers un orifice critique (de diamètre 100 µm) et d'un système de lentilles aérodynamiques. Ces lentilles aérodynamiques vont permettre de focaliser le faisceau de particules introduites (avec une efficacité de 100 %). Le faisceau de particules passe ensuite au travers d'un écumoire ("skimmer") de 1 mm de diamètre dans le but d'évacuer la phase gazeuse (avec une pompe turbo-moléculaire de 280 L/s) entourant le faisceau de particules avant leur transmission dans la chambre de dimensionnement.

À la sortie du système de lentilles, l'expansion des gaz sous vide va avoir pour effet une accélération des particules qui obtiendront dès lors une vitesse caractéristique qui est inversement proportionnelle à leur taille aérodynamique. En connaissant la vitesse des particules il est donc possible d'avoir une information sur la taille. Pour ce faire, la technique consiste à mesurer le temps de vol des particules entre le "hachoir" ("chopper"), localisé à la

sortie de la chambre de dimensionnement et est composé de deux fentes radiales coupant chacune 0,5% de sa circonférence pilotant ainsi le passage des particules, et le détecteur de masse, qui mesure un spectre de masse complet (en fonction du temps de vol de la particule). Par conséquent, pour une tension accélératrice U à l'entrée de la chambre, la vitesse *v* d'une particule de masse *m* sera donnée par le théorème de l'énergie cinétique: $v = (2qU/m)^{1/2}$ avec q = ze la charge de la particule considérée.

Les particules entrent ensuite dans la chambre d'évaporation et d'ionisation *via* un orifice d'environ 3,8 mm de diamètre. Cette chambre est composée de deux parties distinctes : une partie extérieure dont le volume est pompé à l'aide d'une pompe turbo moléculaire de 70 $L.s^{-1}$ et une partie intérieure qui est pompée à une pression de 2×10^5 Pa par une pompe turbo moléculaire de 280 $L.s^{-1}$. Les particules sont vaporisées par impact sur une plaque chauffée à environ 600 °C puis ionisées par impact électronique de 70 eV *via* un filament de Tungstène. Les ions vont ensuite être séparés par un extracteur TOF orthogonal en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) grâce à un système de lentilles électrostatiques corrigeant l'énergie cinétique des ions. Finalement, leur détection est effectuée par un réseau de capteurs MCP (Microchannel Plates) qui va permettre la conversion du signal reçu par impact des ions sur une plaque. Ce signal électrique est finalement amplifié pour être traité par ordinateur.

Ce spectromètre de masse à temps de vol s'avère être un instrument innovateur qui permet une analyse *in situ* en temps réel des particules fines et ultrafines. Il permet d'obtenir des informations sur la distribution en taille et la composition chimique des particules entre 0,03 nm et 1 µm sur une base d'une minute. La méthodologie utilisée a été intégralement décrite plus en détail par Steiner et al [*Steiner et al.*, 2001].

III.3.4. Spectroscopie par torche à plasma

La spectroscopie par torche à plasma (figure III.16) ou Inductively Coupled Plasma (ICP) utilise l'ablation de l'échantillon par un faisceau laser, l'ionisation pulvérisée par torche à plasma et l'analyse chimique proprement dite des ions par spectrométrie d'émission optique (OES). À l'aide d'un plasma, il y a production de vapeur atomique et mesure de l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser. Le traitement des métaux précieux supportés (Pt/ZrO_2, Rh/Al_2O_3…) et des métaux dans des oxydes mixtes est assuré.

L'ICP permet le dosage d'environ 70 éléments en solution, ne renseigne pas sur le degré d'oxydation.

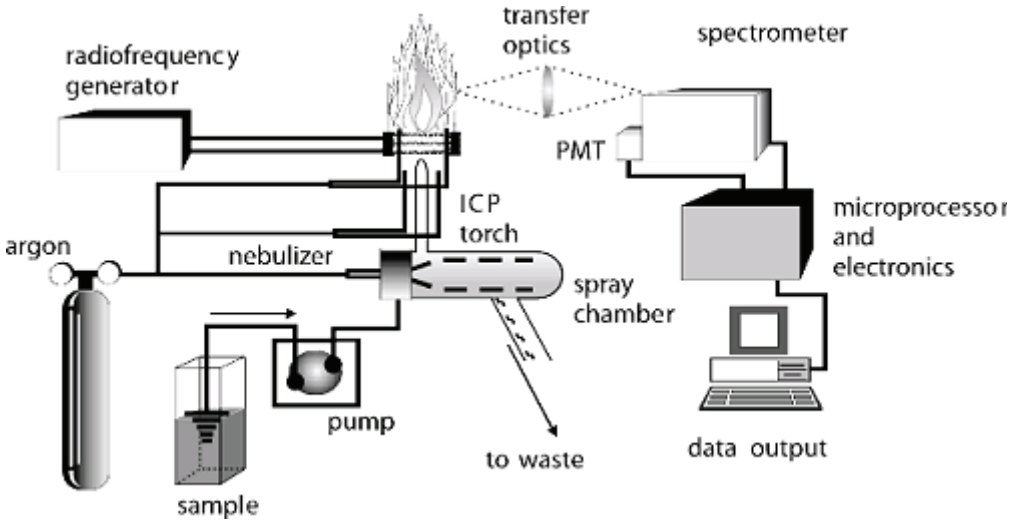


Figure III.16. Spectroscopie par torche à plasma – Spectrométrie d'émission optique.

L'aérosol généré, comprenant tous les éléments constituant l'échantillon, est dirigé sur une torche à plasma généré par un champ magnétique induit par une bobine parcourue d'un courant alternatif de haute fréquence. Les particules à analyser sont atomisées et ionisées dans ce plasma de haute température (6000 à 10000 K). Ces ions sont entraînés vers le spectromètre de masse, sensible aux différentes masses des éléments et même aux différences de masse des isotopes d'un même élément. Ensuite l'échantillon entre dans le spectromètre d'émission optique permettant d'identifier les composés présents dans l'échantillon à travers leur longueur d'onde d'émission.

Cette méthode nous a permis de doser une série de métaux qui peuvent être présents dans le dépôt urbain tels que: Ca, Fe, Na, Mg, Al, K, Mn, Zn, Ti, Cu, P et Mo.

III.4. Produits Chimiques

Les produits utilisés au cours de cette thèse sont listés dans le tableau ci-dessous

Tableau III.1. Liste des produits chimiques utilisés

Produits	Pureté	Fournisseur
Air	80/20	Linde
N_2	99.9%	Linde
NO_2	99%	Linde
KNO_3	99%	Aldrich
$NaNO_2$	97%	Aldrich
$(NH_4)_2SO_4$	99%	Aldrich
Pyrene	98%	Aldrich
Fluorantene	99%	Aldrich
Phénanthrène	98%	Aldrich
1-nitropyrene	99%	Aldrich
Benzophenone-4-acide carboxylique	99%	Aldrich
Fe_2O_3	99%	Aldrich

L'eau utilisée durant ces expériences provient d'un système de purification permettant d'avoir une résistivité supérieure à 18 MΩ.

Chapitre IV. Cinétique des réactions hétérogènes de NO_2 sur les films de pyrène et pyrène/KNO_3

Ce chapitre détaille l'étude cinétique de la capture du dioxyde d'azote (NO_2) sur les films organiques et mixtes (organique/nitrate de potassium) dans la tentative de simuler les dépôts urbains (fenêtres, bâtiments) avant d'étudier le vrai dépôt urbain avec sa complexité chimique dans le chapitre suivant. La réactivité de ces systèmes avec le NO_2 a été étudiée vis-à-vis de la lumière solaire sous rayonnement UV-A et visible.

Deux principaux objectifs ont été fixés pour cette étude, le premier était d'évaluer le rôle de la lumière sur les réactions hétérogènes dans l'atmosphère. Le deuxième était de mieux comprendre le mécanisme de réaction des processus photoinduits. Ces études ont été faites à travers l'étude de la cinétique de capture de NO_2 en fonction de plusieurs paramètres tels:

- le flux photonique,
- la concentration initiale du NO_2,
- l'humidité relative,

Dans un premier temps, nous présenterons les cinétiques de captures de NO_2 sur la surface organique contenant du pyrène avant de détailler la cinétique de capture sur le film pyrène/KNO_3.

IV.1.Cinétique de la capture de NO_2 sur le pyrène

Nous présentons dans cette section la cinétique de capture du NO_2 sur des films solides de pyrène en simulant les conditions atmosphériques (1 atm, 30 – 35 % RH, 288 K) en utilisant le tube à écoulement aux parois enduites entouré des lampes UV-A (émettant de la lumière dans l'intervalle 300 – 420 nm).

La figure IV.1 montre deux expériences typiques de l'exposition d'un film de pyrène à un flux de NO_2 (environ 50 ppbv) à l'obscurité et à la lumière UV-A. Après avoir stabilisé la concentration initiale de NO_2, l'injecteur mobile est déplacé pour permettre l'interaction entre NO_2 et le film organique. Dans l'obscurité la concentration du NO_2 décroît puis

augmente rapidement pour atteindre un plateau très proche à celui de la concentration initiale.

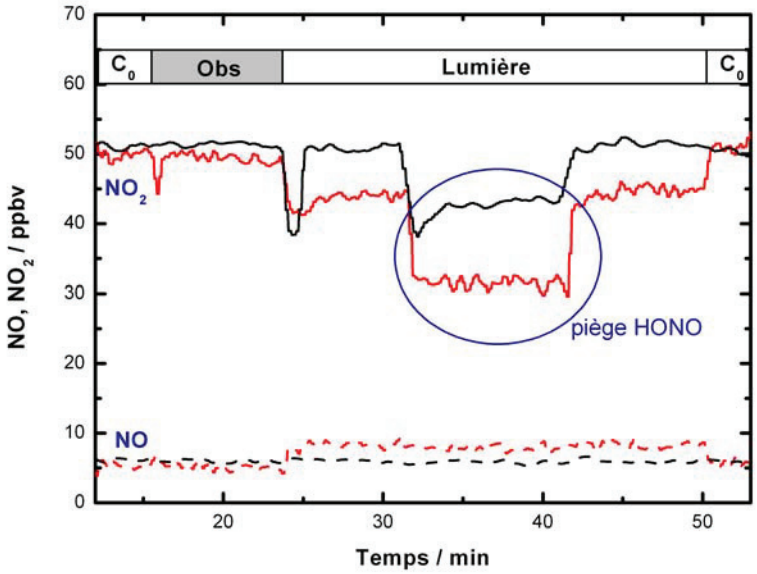


Figure IV.1. Capture du NO_2 sur un film de pyrène à l'obscurité (noir) et à la lumière (rouge). Trait continu: signal du NO_2; en pointillé: celui de NO.

Sous irradiation UV-A (spectre d'irradiance présenté dans la figure III.3), la situation est sensiblement différente puisque la réaction entre le dioxyde d'azote et le film de pyrène est plus importante. Quand le flux gazeux passe par le piège alcalin de carbonate avant de passer à l'analyseur NO_x, le signal de NO_2 diminue, montrant que le signal de NO_2 "lu" par l'analyseur ne tient pas compte des espèces acides probablement formé lors de cette réaction, d'où on pourrait conclure la formation d'acide nitreux pendant cette réaction.

La photolyse de NO_2 [*Hall and Blacet*, 1952; *Harker et al.*, 1977] peut avoir lieu sous l'irradiation UV-A (300 – 420 nm). Cette voie de dégradation est cependant négligeable pour un temps de résidence de 5 s typique de nos conditions expérimentales. Une estimation de la constante de photolyse $J = 1{,}24 \times 10^{-3}$ s^{-1} aboutit à une perte de 0,7 % de NO_2 dans nos conditions expérimentales.

Puisque la photolyse de NO_2 dans nos conditions est négligeable, nous pourrons alors supposer que les sites actifs sur la surface de pyrène changent chimiquement au cours de la réaction en devenant probablement moins réactifs. Et puisque la passivation de la surface n'a pas lieu de la même manière dans le cas de l'obscurité et de l'illumination (figure IV.1),

nous pouvons supposer que sous irradiation UV-A, les produits formés au cours de la réaction sont également réactifs ou photoréactifs vis-à-vis du NO_2.

Le calcul du coefficient de capture de 50 ppbv de NO_2 sur le pyrène à l'obscurité, et sous illumination visible et UV-A donne des valeurs respectives égales à $3{,}15\pm0{,}42 \times 10^{-7}$, $3{,}10\pm0{,}30 \times 10^{-7}$ et $3{,}20\pm0{,}40 \times 10^{-6}$. D'après ces observations, le coefficient de capture sous illumination UV-A est 10 fois plus important que celui sous illumination visible et dans l'obscurité. Le pyrène absorbe la lumière jusqu'à 335 nm, ceci justifie la différence de coefficient de capture géométrique. La figure IV.2.a illustre l'effet de la lumière UV-A sur la cinétique de capture de NO_2 sur un film de pyrène. Quant à elle, la figure IV.2.b illustre le spectre d'absorption du pyrène dissous dans le méthanol et celui d'émission des lampes UV-A soulignant le domaine de longueur d'onde dans lequel une photochimie est possible.

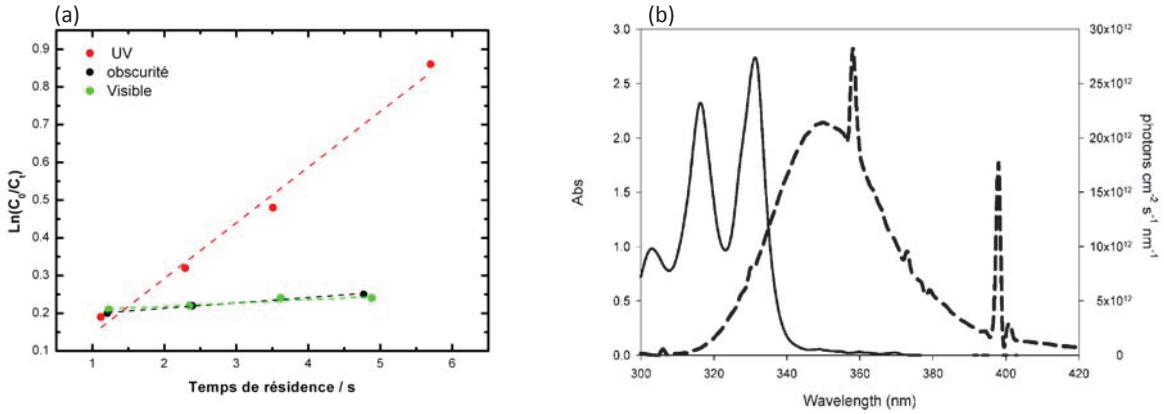


Figure IV.2. (a) Cinétique de la capture du NO_2 sur les films de pyrène exposé à 50 ppbv de NO_2 pour une humidité relative de 30-35% en fonction du temps de résidence du dioxyde d'azote. **(b)** Spectre d'absorbance du pyrène dissous dans le méthanol (ligne solide) et le spectre d'irradiance des quatre lampes UV-A dans le domaine 300 – 420 nm (ligne en pointillées) [*Brigante et al.*, 2008].

Une dépendance linéaire du coefficient de capture en fonction du nombre de photons est observée (figure IV.3), ceci permet de confirmer la nature photochimique du processus en question. Une fois que le pyrène absorbe les photons, un état excité (singulet ou triplet) est formé qui va ensuite réagir avec les autres espèces présentes (NO_2, O_2, H_2O).

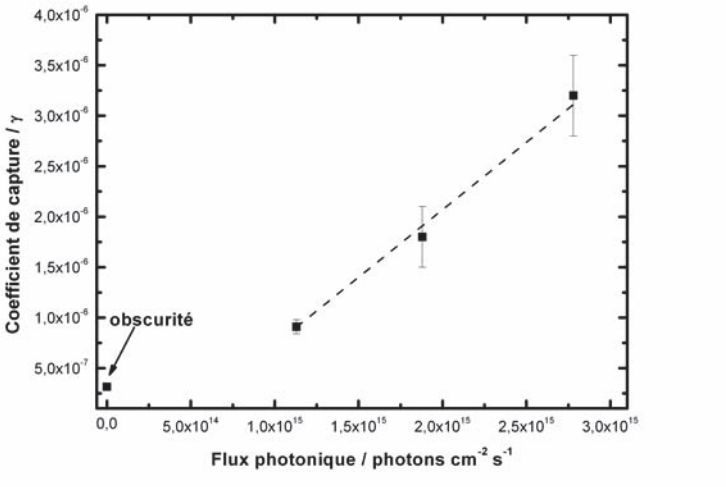


Figure IV.3. Effet de l'intensité d'irradiation sur la capture de NO_2 (≈ 50 ppbv) sur un film de pyrène. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Une étude récente au sein de notre équipe [*Brigante et al.*, 2008] a montré une indépendance du coefficient de capture en fonction de la quantité de pyrène déposée. Un autre exemple de l'indépendance du coefficient de capture en fonction de la masse du film a été observé dans une étude de la réaction de l'ozone sur une surface contenant des agrégats de HAPs ou sur des HAPs dispersés sur des plaques de silice [*Wu et al.*, 1984]. D'autres travaux ont montré la différence entre la vitesse de réaction de la dégradation d'ozone qui était beaucoup plus rapide sur une monocouche de HAP que sur plusieurs couches. Ce comportement a été aussi observé lors des études plus récentes sur l'anthracène [*Kwamena et al.*, 2006]. Ces auteurs proposent que si plusieurs couches de HAPs sont présentes, une grande fraction de celles-ci (75 %) ne soit pas accessible à l'ozone. Ils ont ainsi suggéré que seules les molécules d'anthracène déposées à la surface réagissaient avec l'ozone. Il est donc envisageable que la même situation se reproduit dans le cas de notre film de pyrène.

De plus, en variant l'humidité relative entre 10 et 90 %, la variation du coefficient de capture n'est pas significative soit à l'obscurité, soit sous illumination UV-A. Ceci a été également observé dans d'autres études portant sur différents composés organiques comme la benzophénone et les mélanges benzophénone/phénol et les acides humiques [*Jammoul et al.*, 2008].

La réactivité de ce film de pyrène vis-à-vis de NO_2 et de la lumière UV-A a été testée pour une durée de 3 heures, tel que montrée dans la figure IV.4. Une stabilité remarquable

est donc observée permettant de conclure que la photoréactivité de ce film à NO_2 est soutenue dans le temps.

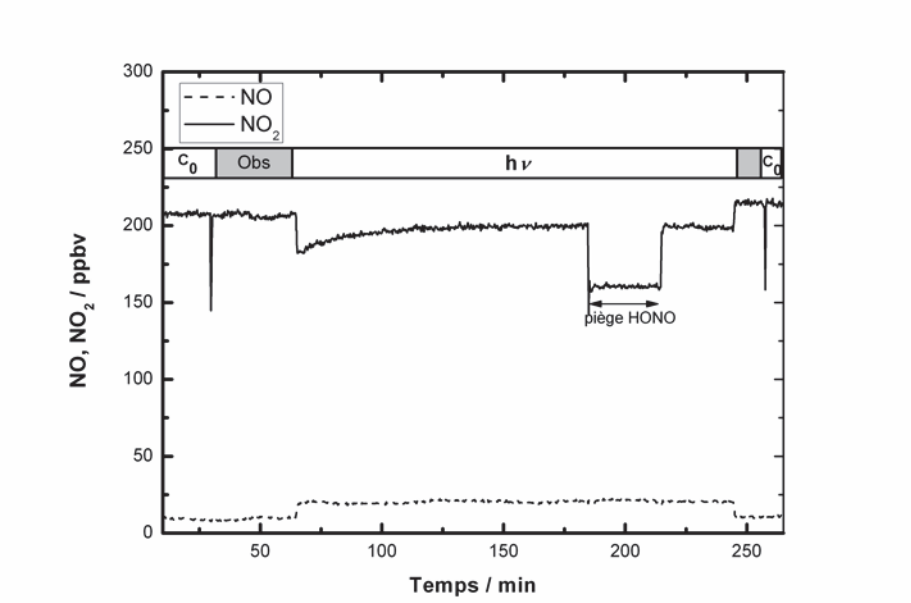


Figure IV.4. Signal de NO_2 et NO lors d'une exposition du pyrène à NO_2 pendant 3 heures d'irradiation UV-A.

La figure IV.5 illustre les coefficients de capture en fonction de la concentration du dioxyde d'azote sur un film de pyrène sous irradiation (300 – 420 nm).

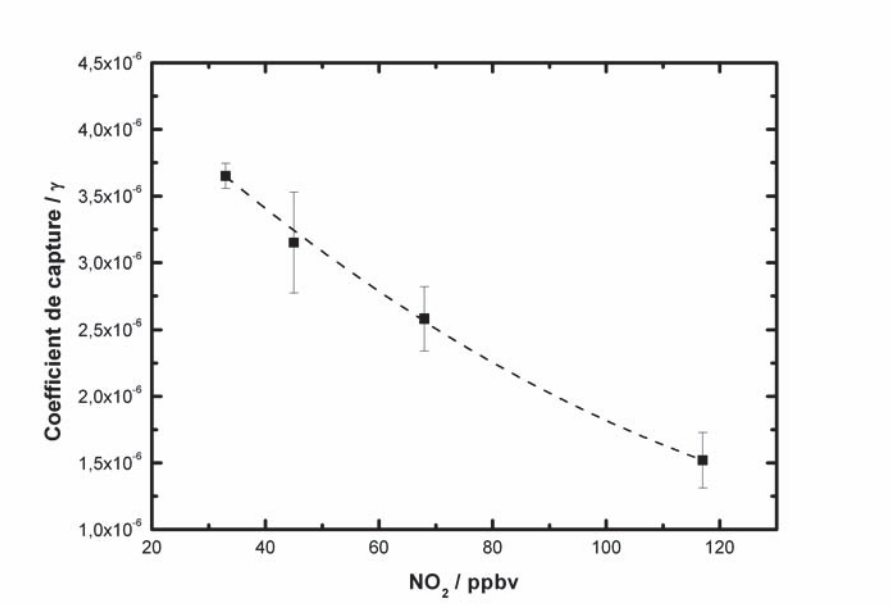


Figure IV.5. Evolution du coefficient de capture de NO_2 sur le film de pyrène sous illumination en fonction de la concentration initiale de NO_2. Humidité relative 35%, température 288 K. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Il est évident qu'il existe une dépendance entre ces deux paramètres et que la cinétique s'accélère lorsque la concentration de NO_2 décroît. Ce type de dépendance a été observé dans de nombreuses études hétérogènes sur différentes surfaces organiques solides

et liquides et a été formalisé par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood [*Ammann et al.*, 2003; *Brigante et al.*, 2008; *Jammoul et al.*, 2008; *Kwamena and Abbatt*, 2008]. Quand un gaz entre en contact avec une surface, une partie des atomes et des molécules du gaz tendent à se fixer sur la surface. Ce phénomène s'appelle l'adsorption. La recombinaison selon Langmuir-Hinshelwood est donc le fait que deux molécules adsorbées à une surface réagissent entre elles pour former une troisième molécule. En effet, la réactivité dépend des molécules du gaz adsorbées. Lorsque la concentration du gaz augmente, tous les sites actifs se saturent. Ce qui explique la diminution du coefficient de capture.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est habituellement utilisé dans les cinétiques de dégradation photocatalytique pour expliquer cette corrélation. En effet, d'après ce modèle, la vitesse de disparition r du gaz est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface θ selon l'équation suivante:

$$r = K\theta \tag{IV.1}$$

avec le taux de recouvrement des sites à la surface égal à:

$$\theta = \frac{K_{LH}[X]_g}{1 + K_{LH}[X]_g} \tag{IV.2}$$

où [X] est la concentration du gaz adsorbé et K_{LH} est la constante de Langmuir-Hinshelwood représentée par:

$$K_{LH} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \tag{IV.3}$$

Pour établir que l'influence de la concentration initiale sur le coefficient de capture suit une relation de type Langmuir-Hinshelwood, nous allons montrer que les résultats expérimentaux peuvent être ajustés avec ce modèle. Pour cela, les constantes de vitesse de réaction de (K et K_{LH}) peuvent être déterminées en utilisant la forme linéaire de Langmuir-Hinshelwood, qui est déduite de l'équation IV.I.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{K\left(\frac{K_{LH}[X]_g}{1 + K_{LH}[X]_g}\right)} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1}{K} + \frac{1}{KK_{LH}}\frac{1}{[X]_g} \tag{IV.4}$$

La droite obtenue en traçant la courbe $1/[NO_2]$ en fonction de 1/r (figure IV.6), permet de déterminer dans un premier temps K**,** qui correspond à l'inverse de l'ordonnée à l'origine. La constante K_{LH} est ensuite déduite de la pente de la courbe, qui correspond à $1/K.K_{LH}$. La corrélation de 0,913 obtenue nous permet alors de dire que ce mécanisme suit de façon

remarquable celui de Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs déduites sont 33,63 ppbv.s^{-1} et 0,009 $ppbv^{-1}$ pour K et K_{LH}.

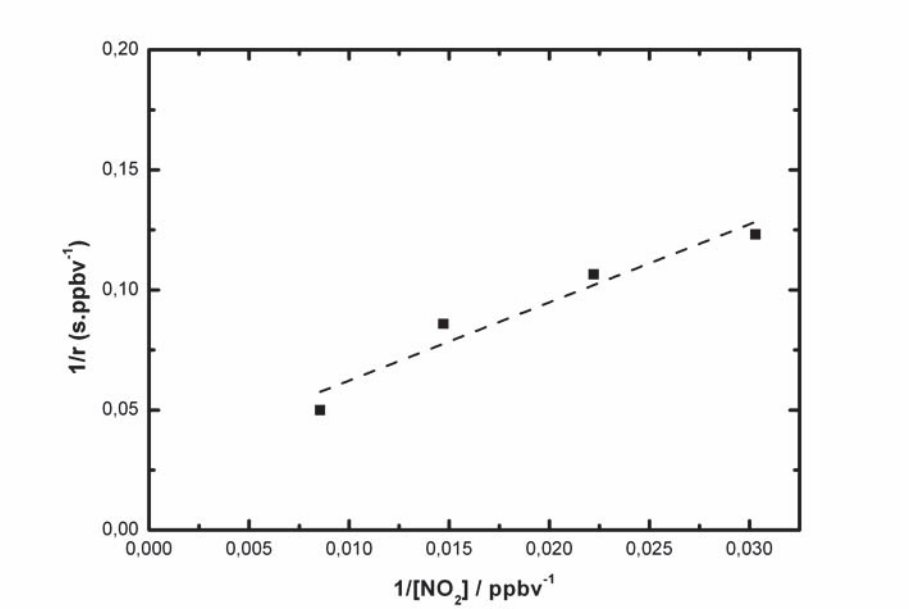


Figure IV.6. Modèle de Langmuir-Hinshelwood, la dépendance de l'inverse de la vitesse en fonction de l'inverse de la concentration de NO_2. RH=35%, T=288K.

Pour récapituler, la capture de NO_2 est faible sur une surface macroscopique de pyrène dans l'obscurité et sous irradiation visible. Par contre, sous irradiation UV-A, le coefficient de capture est relativement important et montre une dépendance inversement proportionnelle à la pression partielle de NO_2 conformément avec une formulation de type Langmuir-Hinshelwood et une dépendance linéaire avec le flux photonique. La masse du film de pyrène et la variation d'humidité entre 10 et 90 % n'ont pas un effet significatif sur le coefficient de capture du NO_2 [*Brigante et al.*, 2008].

La formation de l'acide nitreux et de monoxyde d'azote sous illumination n'excède pas 50 % tel que montré dans le tableau IV.1. Pour cela, le film de pyrène a été exposé à NO_2 sous illumination UV-A pour environ 3 heures puis dissous dans du méthanol et analysé ensuite par chromatographie ionique et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans le but de savoir si des produits solides sont formés à côté de ces produits gazeux pendant cette réaction hétérogène. Les analyses donnent lieu à la formation de 1-nitropyrène et des ions nitrite détecté en traces respectivement par GC-MS et par chromatographie ionique. Le 1-nitropyrène est observé par l'application du mode SIM – SCAN en sélectionnant les pics essentiels du 1-nitropyrène (m/z=217 et m/z=247). Cette observation est similaire à des travaux précédents dans lesquelles la détection du 1-

nitropyrène est obtenue après réaction du pyrène excité avec le NO_2 adsorbé sur la surface [*Pitts et al.*, 1978; *Pitts et al.*, 1985].

Il est nécessaire de noter qu'il y a toujours une possibilité de formation d'excimères de pyrène à l'état excité formés par la combinaison d'un monomère excité avec un autre se trouvant à côté, cet excimère peut ensuite initier ces réactions hétérogènes.

Un mécanisme est proposé par Pryor et al., [*Pryor et al.*, 1984] se basant sur le principe de transfert d'électron dans lequel les HAP sont transformés en ions HAP^+ *via* un électron de transfert vers NO_2, selon les équations suivantes:

$$PAH + NO_2 \xrightarrow{h\nu} PAH^+ + NO_2^- \quad \text{(IV.5)},$$

$$PAH^+ + NO_2^- \rightarrow \left[PAH^+ - NO_2^-\right] \quad \text{(IV.6)},$$

$$\left[PAH^+ - NO_2^-\right] \rightarrow PAHNO_2 \quad \text{(IV.7)}$$

Les résultats obtenus permettent de supposer que le transfert d'électrons d'un état électroniquement excité de pyrène au dioxyde d'azote permet de proposer un mécanisme similaire à celui des réactions (IV.4) – (IV.6) qui justifie la photonitration du pyrene. Le monoxyde d'azote produit peut être formé dans le mécanisme grâce à la photolyse de l'ion nitrite observé en chromatographie ionique.

IV.2. Cinétique de la capture de NO_2 sur un mélange pyrène/KNO_3

Cette section est dédiée à l'étude détaillée de la cinétique de capture du dioxyde d'azote sur un dépôt mixte de pyrène et de nitrate de potassium.

La figure IV.7 présente une comparaison de l'expérience typique de cinétique de capture de NO_2 sur ce mélange avec celle du pyrène tout seul ou la seule différence obtenue est la quantité d'acide nitreux estimée en passant par le piège alcalin de carbonate.

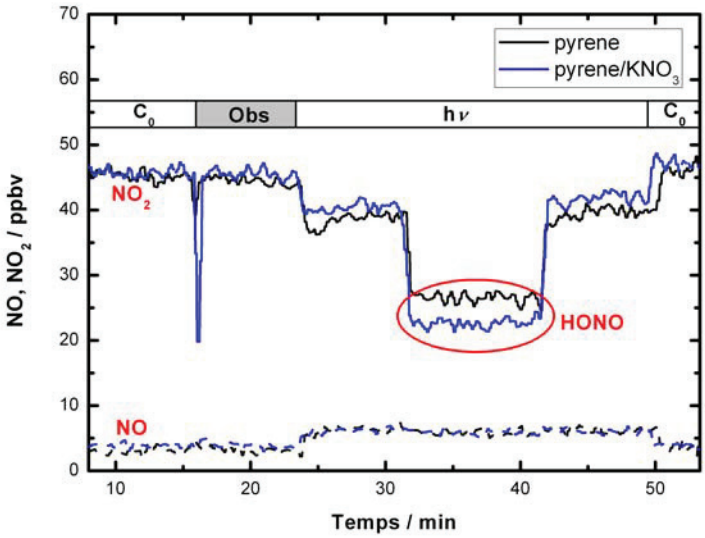


Figure IV.7. Comparaison des signaux de NO_2 et NO pour les dépôt de pyrène (en noir) et celui de pyrène/KNO_3 (en bleu). En haut, le signal de NO_2 et en bas celui de NO.

Comme la présence de la lumière montre un effet remarquable sur la capture de NO_2 sur ce film, il est nécessaire de mettre en évidence la nature photochimique du processus en mesurant le coefficient de capture en fonction du flux photonique. Ces résultats sont représentés dans la figure IV.8 montrant un coefficient de capture de NO_2 qui augmente avec l'irradiance, variant ainsi de $(8{,}0 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ à $(1{,}8 \pm 0.3) \times 10^{-6}$. Ces valeurs de γ varient entre 7 à 15 fois par rapport à la valeur obtenu à l'obscurité.

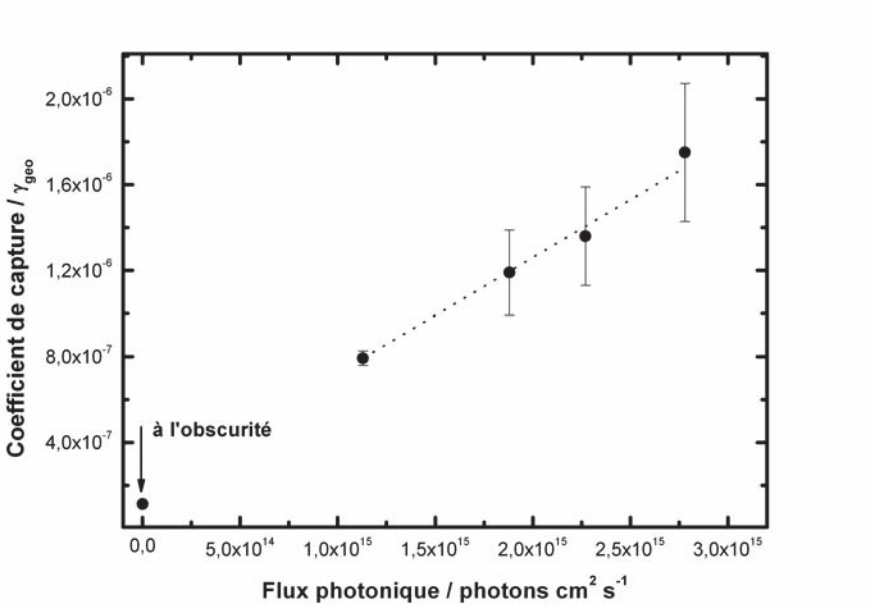


Figure IV.8. Effet de l'intensité d'irradiation sur la capture de NO_2 (~50 ppbv) pour les films de pyrène/KNO_3. Les barres d'erreurs sont à 1 σ près.

Si cette dépendance linéaire observée dans la figure IV.8 est extrapolée à la radiation solaire sur la surface de la terre, le coefficient de capture géométrique pour une concentration de 50 ppbv de NO_2 devient $8,8\pm0,5 \times 10^{-6}$.

Le coefficient de capture de NO_2 sur cette surface pyrène/KNO_3 décroît avec l'augmentation de la concentration de NO_2 (figure IV.9) comme dans le cas du pyrène. Par contre, la capture de NO_2 sur le film de pyrène est plus grande, avec un coefficient de capture 1,7 fois plus que celui en présence du nitrate. De même, le rendement d'acide nitreux obtenu pour ce film est plus que celui obtenu pour le pyrène pur.

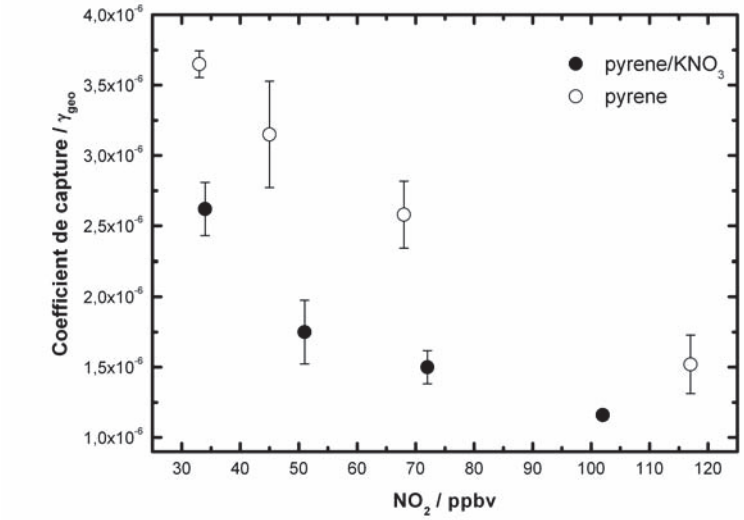


Figure IV.9. Coefficient de capture de la réaction hétérogène de NO_2 avec le film de pyrène et celui de pyrène/nitrate sous illumination en fonction de la concentration initiale de NO_2. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Cette différence du coefficient de capture peut être liée à la diminution des sites actifs du pyrène accessibles en présence du nitrate parce que la capture de NO_2 sur le dépôt de nitrate de potassium est négligeable (figure IV.10.a). De plus, la présence d'ions nitrate peut augmenter la quantité d'eau conservée dans le film [*Zelenyuk et al.*, 2010] diminuant ainsi le coefficient de capture.

La stabilité du nitrate de potassium et sulfate de sodium sous illumination UV-A est testée (figure IV.10.b) montrant ainsi qu'il n'y a pas formation de NO_y dans nos limites de détection suggérant que la photolyse des ions nitrate est négligeable, le même cas est obtenu pour les films de pyrène pur.

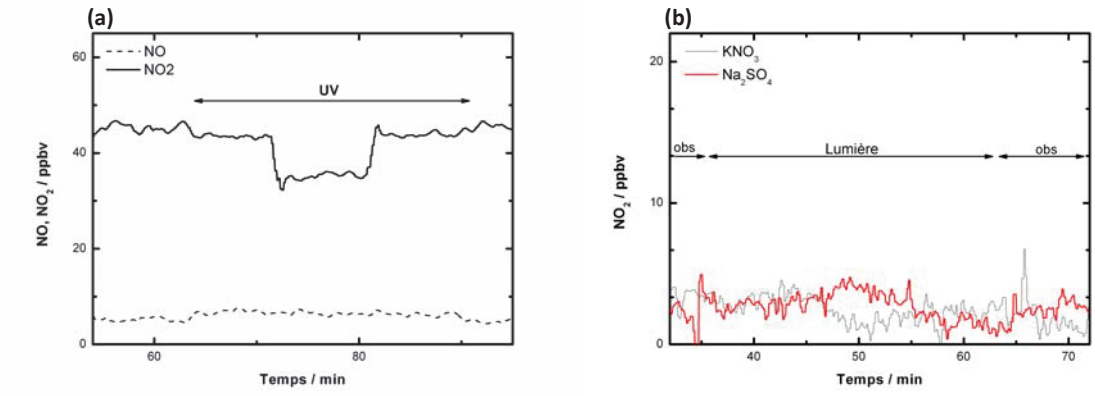


Figure IV.10. (a) Variation du signal de NO_2 et de NO sous illumination d'une surface de nitrate de potassium déposé dans le tube à écoulement. **(b)** Variation du signal du NO_2 au cours de l'exposition à l'air des films de KNO_3 et de Na_2SO_4.

Par contre, une fois le pyrène est présent dans le dépôt, une émission de l'acide nitreux (100 %) est observée lors de l'exposition du complexe à l'air illustré dans la figure IV.11.

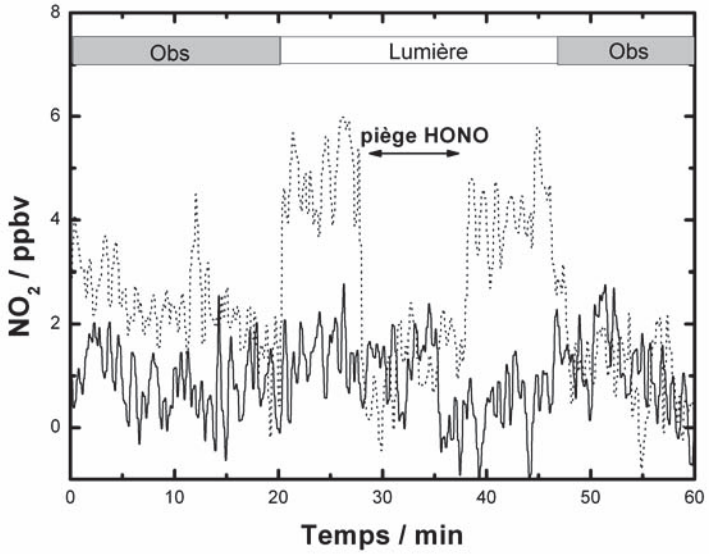


Figure IV.11. Variation du signal du NO_2 lors de l'exposition des films solides pyrène (en trait) et pyrène/KNO_3 (en pointillés) à l'air sous illumination UV-A. L'émission de HONO est observée alors que le film de pyrène montre le bruit du signal de l'analyseur NO_x.

Le tableau IV.1 regroupe le coefficient de capture de NO_2 et les rendements d'acide nitreux et du monoxyde d'azote formés au cours des réactions hétérogènes du NO_2 sur les films de pyrène et pyrène/KNO_3. Dans tous les cas, les erreurs affichées reflètent simplement l'erreur expérimentale 1σ.

Tableau IV.1. Coefficient de capture et rendements d'acide nitreux et du monoxyde d'azote pour la réaction entre le NO_2 et les films de pyrène et pyrène/KNO_3 pour différentes concentrations de NO_2. Les erreurs sont de 1 σ près.

$[NO_2]_0$ [ppbv]	$10^6\ \gamma_{geo}$	HONO [%]	NO [%]
34 (pyrène/KNO_3)	2,6 ± 0,2	28 ± 5	5 ± 2
51 (pyrène/KNO_3)	1,8 ± 0,3	39 ± 8	10 ± 2
75 (pyrène/KNO_3)	1,5 ± 0,1	44 ± 2	8 ± 2
102 (pyrène/KNO_3)	1,16 ± 0,04	34 ± 3	12 ± 2
33 (pyrène)	3,7 ± 0,1	21 ± 6	4 ± 1
45 (pyrène)	3,2 ± 0,4	26 ± 8	12 ± 2
68 (pyrène)	2,58 ± 0,04	20 ± 6	8 ± 2
117 (pyrène)	1,5 ± 0,2	18 ± 5	9 ± 2

La quantité de NO formé au cours de cette réaction pour les deux substrats représente 8 ± 2 % de la conversion du NO_2 alors que celle de l'acide nitreux est égal à 36 ± 10 % et 21 ± 10 % dépendant respectivement de la présence ou de l'absence du nitrate dans le dépôt. Ces valeurs suggèrent la possibilité de formation de composés semi-volatils durant cette réaction hétérogène, supposé dans le cas des suies et des variétés des HAPs [*Brigante et al.*, 2008; *Kirchner et al.*, 2000; *Miet et al.*, 2009; *Monge et al.*, 2010b; *Stadler and Rossi*, 2000]. Ce tableau montre bien que la quantité d'acide nitreux formé est plus grande dans le cas du pyrène/KNO_3. Ceci peut être expliqué par l'émission directe de l'acide nitreux du film pyrène/KNO_3 exposé à l'air pur (sans NO_2 représentant un précurseur de HONO) en irradiant par les lampes UV-A (figure IV.11).

La possibilité de la formation de l'ozone au cours de cette réaction a été testée afin de savoir si ce système possède une réactivité semblable à celui du film contenant de l'oxyde de titane mélangé avec du nitrate [*Monge et al.*, 2010c] en plaçant l'analyseur d'ozone à la sortie du réacteur et en exposant le film pyrene/KNO_3 soit à un flux d'air humide soit à NO_2 (figure IV.12). Ces expériences ne mettent pas en évidence la formation d'ozone pendant cette exposition.

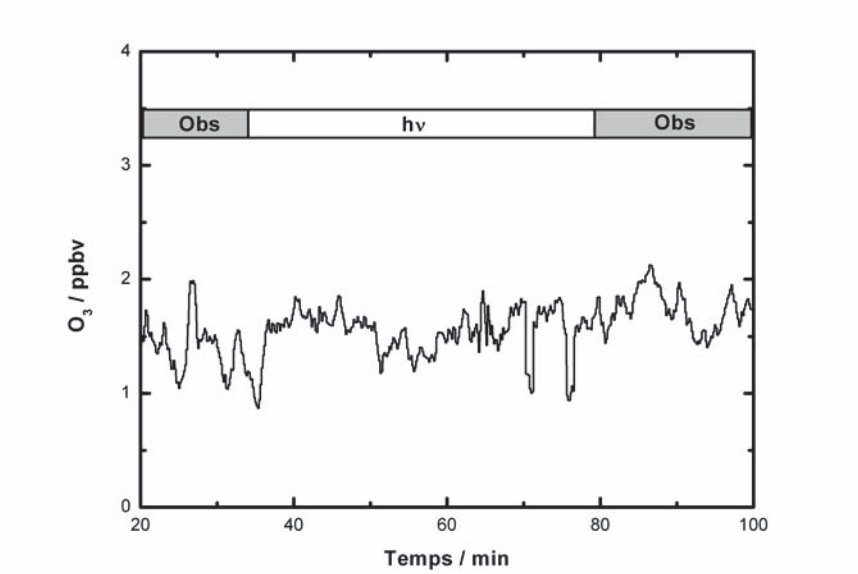


Figure IV.12. Mise en évidence de la formation de l'ozone suite à l'exposition du pyrène/KNO_3 à NO_2 en présence de la lumière.

Comme la somme des rendements des produits obtenus en phase gazeuse ne dépasse pas 50 % de la conversion du NO_2. Nous nous intéressons donc à l'analyse solide des films après réaction. Pour cela, une expérience d'exposition à NO_2 pour environ 6 heures d'irradiation est effectuée et illustrée dans la figure IV.13 ci-dessous.

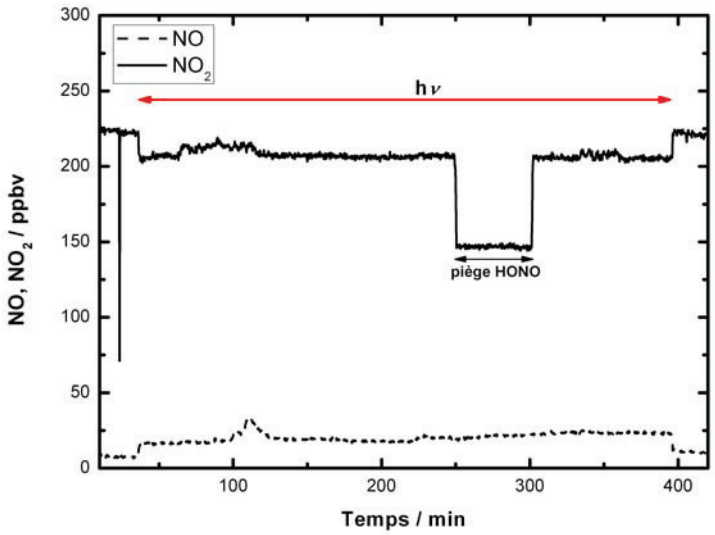


Figure IV.13. Variation du signal de NO_2 et de NO lors d'une exposition du pyrène/KNO_3 à NO_2 pendant 6 heures d'irradiation UV-A.

Ce test montre que 60 % de la quantité de nitrate présent dans le film était convertie en acide nitreux après deux heures d'exposition à la lumière et l'air et que 210±40 µmol de NO_2 était consommé sous irradiation. Ce résultat est en en accord avec un travail sur un film

acridine/HNO_3, pour lequel une perte de nitrate est favorisée en irradiant avec une lampe xénon; les auteurs suggèrent alors un processus de renoxification [*Handley et al.*, 2007]. Le film pyrène/KNO_3 est ensuite dissous dans du méthanol et passé en analyse par Chromatographie Ionique (CI) et Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS) donnant lieu à l'observation de la formation de l'ion nitrite (0,11±0,03 µmol) et du 1-nitropyrène respectivement. La figure IV.14 montre la détection du 1-nitropyrène à l'état de traces par GC-MS. La formation de 1-nitropyrène a été confirmée par l'analyse d'un composé standard de 1-nitropyrène possédant le même temps de rétention dans nos conditions chromatographiques vers 14,2 min. Le spectre de masse du 1-nitropyrène a été observé par application d'un mode SIM/SCAN, qui consiste par l'acquisition de ces principales pics (m/z 247 [M^+] et m/z 217 [$M^{+\cdot}$ - NO]).

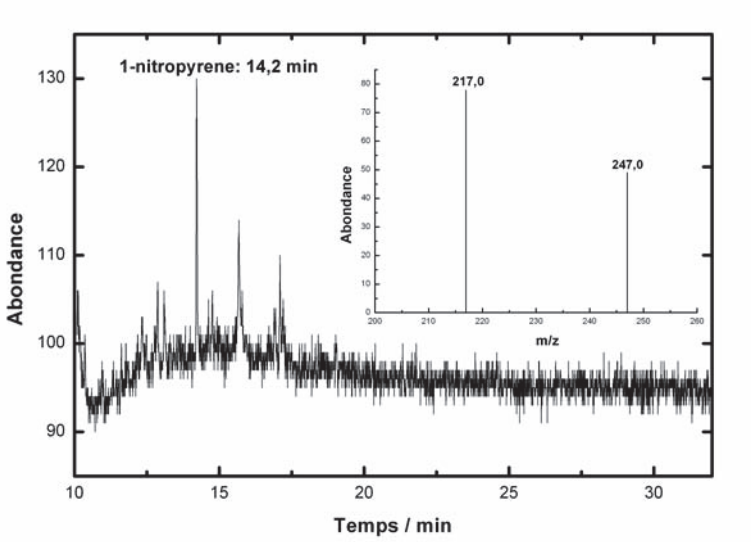


Figure IV.14. Spectre de masse du 1-nitropyrène observé après traitement du film pyrène/KNO_3.

La stabilité photochimique de l'ion nitrite et 1-nitropyrène a été testée en irradiant un dépôt de $NaNO_2$ et de 1-nitropyrene sous un flux d'air humide. La détection de l'acide nitreux et du NO est observée pour le cas de nitrite alors qu'une émission de NO est seulement observée dans le cas du 1-nitropyrène (figure IV.15) comme déjà étudié par Fan et al [*Fan et al.*, 1996].

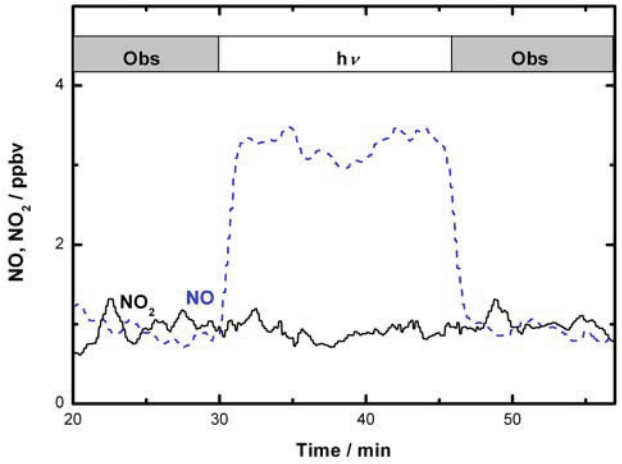


Figure IV.15. Test de stabilité du 1-nitropyrène à l'air. En bleu, le signal de NO. En noir, celui de NO_2.

Pour récapituler, la réaction hétérogène de NO_2 sur le film de pyrène/KNO_3 en présence de la lumière a permis la formation des traces d'ions nitrite et de 1-nitropyrène, du monoxyde d'azote et de l'acide nitreux. En utilisant le coefficient de capture calculé à la radiation solaire, nous pouvons calculer le taux de production d'acide nitreux provenant du dépôt urbain simulé par le film pyrène/KNO_3 qui sera égale à 130 pptv.h^{-1} en supposant que 1 % de la surface d'une rue ayant 10 m de largeur et 20 m de hauteur de bâtiment est couvert d'un film de pyrene/KNO_3. En tenant compte de ses suppositions les HAPs mélangés avec du nitrate peuvent être à l'origine de dépollution de l'air urbain surtout après photolyse de l'acide nitreux en radical hydroxyle considéré comme le détergent de l'atmosphère à cause de sa haute réactivité.

La capture de NO_2 par le mélange nitrate de potassium/organique a été testée en présence d'autres composés organiques tels le phénanthrène, le fluoranthène et le benzophénone-4-acide carboxylique dans le but de tester si cette réactivité observée avec le mélange pyrène/KNO_3 est comparable La figure IV.16 illustre les cinétiques de capture de NO_2 sur ces différents systèmes et celui de KNO_3 seul.

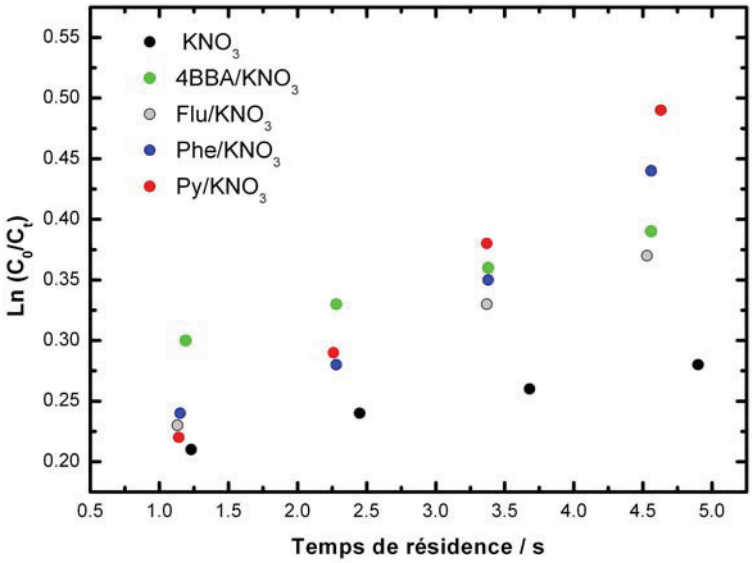


Figure IV.16. Cinétique de la capture du NO_2 sur les films de nitrate de potassium et 4BBA/KNO_3, Fluoranthène/KNO_3, Phénanthrène/KNO_3, Pyrène/KNO_3 exposé à 50 ppbv de NO_2 pour une humidité relative de 30 – 35% en fonction du temps de résidence du dioxyde d'azote.

Nous pouvons conclure de cette figure que la cinétique de capture de NO_2 sur ces surfaces est plus grande en présence du composé organique mélangé avec le nitrate de potassium favorisant la capture de NO_2. Les composés organiques utilisés agissent donc comme des photosensibilisateurs (leurs spectres d'absorption sont dans le même domaine que celui d'émission des lampes UV-A utilisées).

En se basant sur ces résultats obtenus, un mécanisme simplifié est supposé afin d'expliquer la conversion du NO_2 sur les surfaces de pyrene et pyrene/KNO_3 en HONO, NO, ions nitrite (NO_2^-) et 1-nitropyrene (1NPy). Ces réactions sont donc basées sur l'initiation par le transfert d'électrons des états excités tel que montré par des travaux précédents [*Brigante et al.*, 2008; *Monge et al.*, 2010b] et supposent que les réactions hétérogènes sont initiées par le transfert d'électron des états excités des HAPs (P^*) à la molécule de NO_2. Ce mécanisme conduit à la formation de nitrite et de 1-nitropyrène (1NPy), comme indiqué dans les équations IV.8 – IV.11. La réaction acide base du nitrite peut conduire à la formation de l'acide nitreux (Equation IV.12). La production de NO est à l'origine de la décomposition de l'acide nitreux adsorbé sur la surface du film. [*Kleffmann et al.*, 1999; *Stadler and Rossi*, 2000] et aussi par la photolyse du nitrite formé (équation IV.13) justifié par le test de stabilité d'un dépôt de nitrite de sodium.

$$Py \xrightarrow{h\nu} Py^* \qquad \text{(IV.8)},$$

$$Py^* + NO_2 \rightarrow \left[Py^+ - NO_2^-\right] \quad \text{(IV.9)},$$

$$\left[Py^+ - NO_2^-\right] \rightarrow Py^+ + NO_2^- \quad \text{(IV.10)},$$

$$\left[Py^+ - NO_2^-\right] \rightarrow 1NPy \quad \text{(IV.11)},$$

$$NO_2^- + H^+ \Leftrightarrow HONO \quad \text{(IV.12)},$$

$$NO_2^- \xrightarrow{h\nu} NO + O^- \quad \text{(IV.13)},$$

$$Py^+ + H_2O \rightarrow \text{produits} \quad \text{(IV.14)}$$

Pourtant, ces films solides sont caractérisés par leur grande concentration en photosensibilisateur (dans ce cas le pyrène), c'est pour cela que la formation des excimères ne peut pas être exclu. Dans ce cas un pyrène excité (Py^*) sous l'action de l'irradiation se combine avec une autre molécule de pyrene à côté pour former $(Py\text{-}Py)^*$. Ce dernier peut ensuite réagir avec le NO_2 et initier ces réactions hétérogènes.

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction hétérogène est représenté dans la figure IV.15. Les molécules de pyrène excité peuvent réagir avec l'oxygène tel que mentionnée dans les études de la photodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques *via* les états d'excitation singulets ($^1P^*$) et triplets ($^3P^*$) dans la phase aqueuse [*Fasnacht and Blough*, 2003; *Gollnick and Schenck*, 1964].

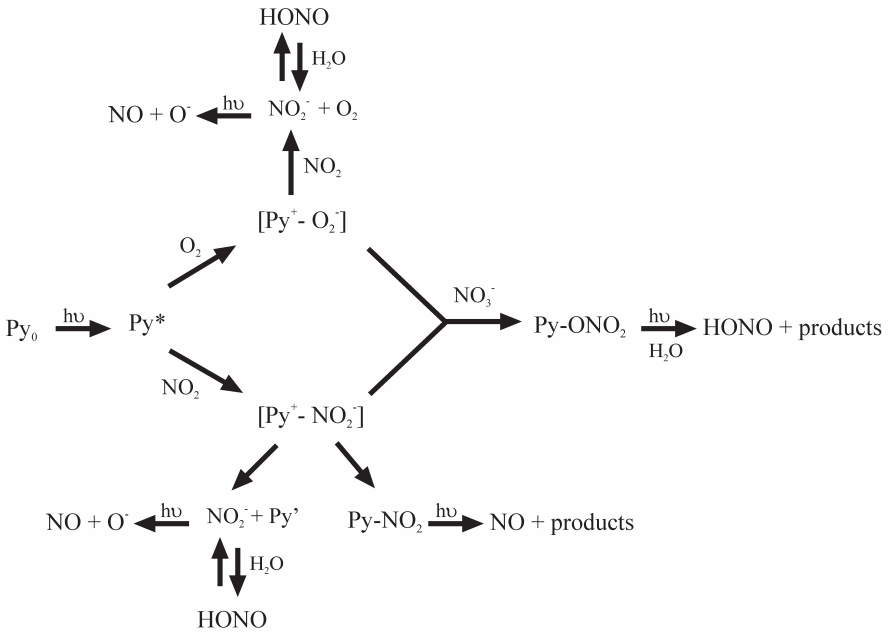


Figure IV.16. Schéma réactionnel proposé pour la réaction hétérogène de NO_2 avec le film de pyrène/KNO_3.

Des études ont montré que la photodégradation du pyrène dans l'eau [*Sigman et al.*, 1998] et la photooxydation du pyrène à l'interface air/solide de la silice aérogel [*Reyes et al.*, 2000] a lieu à partir d'un radical cationique du pyrène formé par un transfert d'électron de l'état triplet du pyrene à l'oxygène. Ces études suggèrent que Py^* peut subir un transfert d'électron à l'oxygène (O_2) justifiant ainsi la formation des produits oxygénés. Notons que les produits oxygénés ne sont pas détectés par GC-MS dans les conditions expérimentales appliquées, on peut supposer que cette voie est mineure dans cette étude démontrée dans une étude récente [*Styler et al.*, 2009].

En tenant compte de la quantité d'acide nitreux formé dans le cas du pyrène/KNO_3 exposé à NO_2 sous irradiation, nous pouvons suggérer que les ions de nitrate réagissent avec le pyrène cationique en formant un composé intermédiaire (Py-ONO_2) [*Gross and Bertram*, 2008] aboutissant sous illumination à la formation de l'acide nitreux. Par contre, l'émission de l'acide nitreux de la surface pyrène/KNO_3 en exposant à un flux d'air n'est pas attribuée à la photolyse du nitrate puisque ce processus est négligeable dans nos conditions expérimentales. De plus, l'émission de NO_x n'a pas été observée et ceci suggère que Py^+ réagit avec le nitrate en formant l'acide nitreux sous irradiation. Le schéma montré reste hypothétique, surtout que l'état de radical cation du pyrène reste indéterminé après la réaction du transfert d'électron. Les résultats de cette étude impliquent que le dépôt urbain contenant des HAPs joue un rôle important dans la dépollution de l'air urbain par le biais de la conversion du NO_2 en NO et HONO et à travers les processus de réNOxification**.**

La complexité du dépôt urbain sera étudiée dans le chapitre suivant tout en ajoutant au mélange nitrate/pyrene de l'oxyde de fer représentatif des métaux se trouvant dans la composition du dépôt urbain. La réactivité de NO2 sur ce dépôt complexe simulé sera donc étudiée en variant plusieurs paramètres simulant les conditions atmosphériques (RH, [NO2]0, flux photonique, la quantité d'oxyde de fer).

Ces résultats seront ensuite comparés à des cinétiques de captures réalisées sur de vrais échantillons de dépôt urbain collecté sur la ville de Lyon.

Chapitre V. Mélange films organiques-métaux et vraies surfaces environnementales

Dans ce chapitre, nous détaillerons l'effet de la présence des métaux (plus principalement l'oxyde de fer) sur la réactivité des films de pyrène et pyrène/KNO_3. L'oxyde de fer représente l'oxyde majoritaire des dépôts urbains. Dans un premier temps, nous présentons les cinétiques de capture de NO_2 sur la surface d'oxyde de fer pur avant de détailler la cinétique de capture sur les films complexes (Fe_2O_3/pyrène et Fe_2O_3/pyrène/KNO_3). Ces études sont dans la continuité du chapitre précédent et ont pour but de mieux simuler la complexité du dépôt urbain (figure I.10). Dans la deuxième partie du chapitre on illustrera les résultats de la capture du NO_2 sur les dépôts urbains (extérieurs des fenêtres).

Ce chapitre cible le rôle de la lumière sur ces films complexes. Ces études ont été faite à travers l'étude de la dépendance de la cinétique de capture de NO_2 en fonction de plusieurs paramètres:

- le flux photonique,
- le type de radiation (UV ou visible),
- la concentration de NO_2,
- l'humidité relative,
- le pourcentage d'oxyde de fer dans les films.

V.1. Effet de la présence de l'oxyde de fer sur la capture de NO_2

Dans cette section, nous cherchons d'une part à évaluer l'impact de la présence de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans les films urbains, en exposant cette surface à NO_2, et d'autre part, à comparer les résultats obtenus à ceux des films de pyrène et de pyrène/KNO_3 présentés dans le chapitre IV.

V.1.1. Capture du NO_2 sur une surface d'oxyde de fer pur

Le film est préparé avec 3g de Fe_2O_3 maintenus en suspension dans 30 mL d'eau pure (MilliQ), 1 mL de cette solution est ensuite enduit sur les parois du tube de pyrex. Le tube sera ensuite placé une nuit au four (100 °C) pour le sécher. Une fois le tube prêt, il est déposé dans le réacteur et la même procédure de cinétique de capture de NO_2 détaillée dans le chapitre III sera déployée.

La figure V.1 illustre la variation du signal de NO et de NO_2 lorsque la surface de l'oxyde de fer est exposée à NO_2 (≈ 50 ppbv) et à la lumière UV-A (300 – 420 nm). Le signal de NO_2 diminue légèrement avec l'irradiation alors que celui de NO reste presque constant. Cependant, la variation des signaux est négligeable dans l'obscurité.

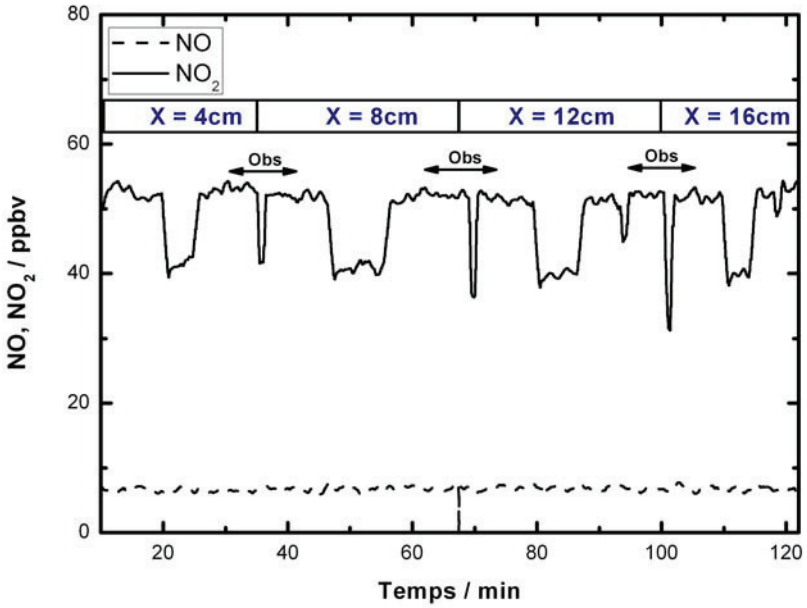


Figure V.1. Variation du signal de NO et de NO_2 après exposition de la surface de Fe_2O_3 (≈ 15 mg) à NO_2 (50 ppbv) et à la lumière UV-A pour plusieurs positions de l'injecteur mobile.

La capture de NO_2 est plus importante lorsqu'une plus grande surface est exposée (la position de l'injecteur mobile varie de 4 à 16 cm). De plus, au cours de cette réaction hétérogène, la quantité d'acide nitreux formé lors du passage tout en passant par le piège de carbonate n'est pas négligeable comme dans le cas du nitrate de potassium. Le même résultat est observé lors de l'irradiation par les lampes visibles (400 – 700 nm).

Dans le but de tester sa réactivité à la lumière (UV et visible), le dépôt de fer est exposé à l'air en absence de NO_2. Aucune variation significative des signaux de NO et de NO_2 n'est alors observée.

Dans un premier temps, une variation de la masse du dépôt de fer est effectuée dans le but de savoir si le coefficient de capture géométrique de NO_2 sur le film d'oxyde de fer varie. Pour cela, une gamme de masse allant de 3 à 77 mg a été utilisée. Dans la figure V.2, nous observons une dépendance linéaire (R^2=94,8%) entre le coefficient de capture géométrique et la masse de fer déposée dans le réacteur qui augmente de $3,4 \times 10^{-8}$ à $1,11 \times 10^{-7}$ sous l'irradiation visible. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour les

coefficients de capture de NO_2 [*Underwood et al.*, 1999; *Underwood et al.*, 2001b] et de HNO_3 sur les surfaces d'oxyde de fer, mesurés dans la cellule de Knudsen [*Underwood et al.*, 2001a] et montrent clairement que la surface géométrique, paramètre constant, ne peut pas être utilisée dans les calculs cinétiques du film de Fe_2O_3.

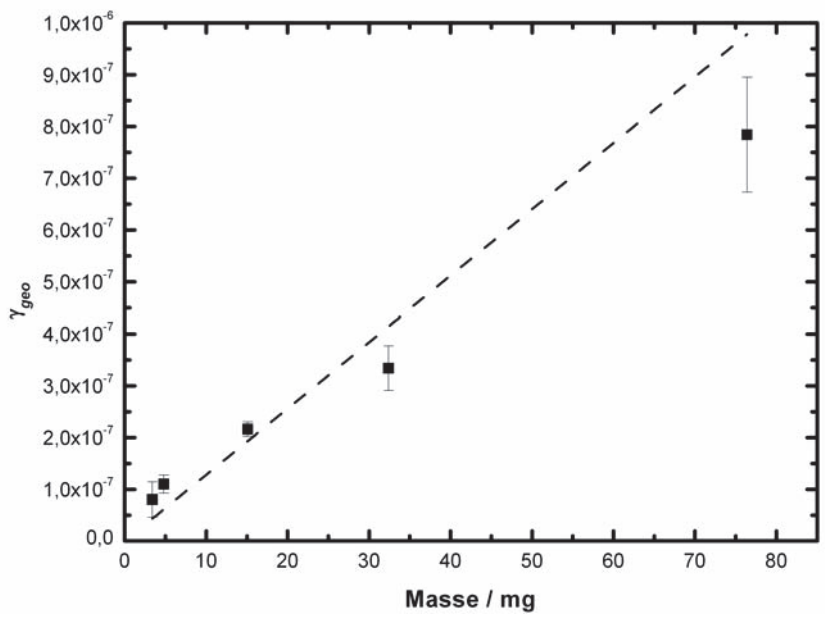


Figure V.2. Evolution du coefficient de capture géométrique de NO_2 (50 ppbv) sur une surface d'oxyde de fer, en fonction de la masse du film. T = 288 K, RH = 35 %, flux photonique: $2{,}6 \times 10^{15}$ photons cm^{-2} s^{-1}.

Une étude de la dépendance permet de déterminer le modèle de correction adéquat par rapport à la diffusion du gaz dans les pores du film lors des réactions hétérogènes. En revanche, lorsqu'une dépendance est observée, une correction sera nécessaire.

En réalité, en utilisant l'équation III.11 pour calculer le coefficient de capture, la diffusion du gaz dans les couches internes du film n'est pas prise en compte. En effet, la surface réactive du film est assimilée à la surface du tube d'interaction, ce qui se traduit par une surestimation du coefficient de capture calculé. Un modèle est alors nécessaire pour corriger la diffusion de gaz dans les pores du film. La méthode BET par exemple, peut être utilisée comme modèle de correction. Elle consiste à remplacer la surface géométrique par la surface spécifique de l'échantillon. Dès lors, la formule III.11 devient:

$$\gamma_{BET} = \frac{4}{\langle c \rangle}\frac{V}{S_{BET}}k = \frac{4}{\langle c \rangle}\frac{V}{S_{geom}}\frac{S_{geom}}{S_{BET}}k \qquad \text{(V.1)},$$

$$\gamma_{BET} = \frac{S_{geom}}{S_{BET}}\gamma_{geom} \qquad \text{(V.2)}$$

Un échantillon contenant 1g d'oxyde de fer utilisé est analysé par l'isotherme d'adsorption BET (section III.2.1) afin de calculer la surface spécifique de l'échantillon pour lequel nous avons obtenu une surface spécifique égale à 4,3 $m^2.g^{-1}$ (figure V.3).

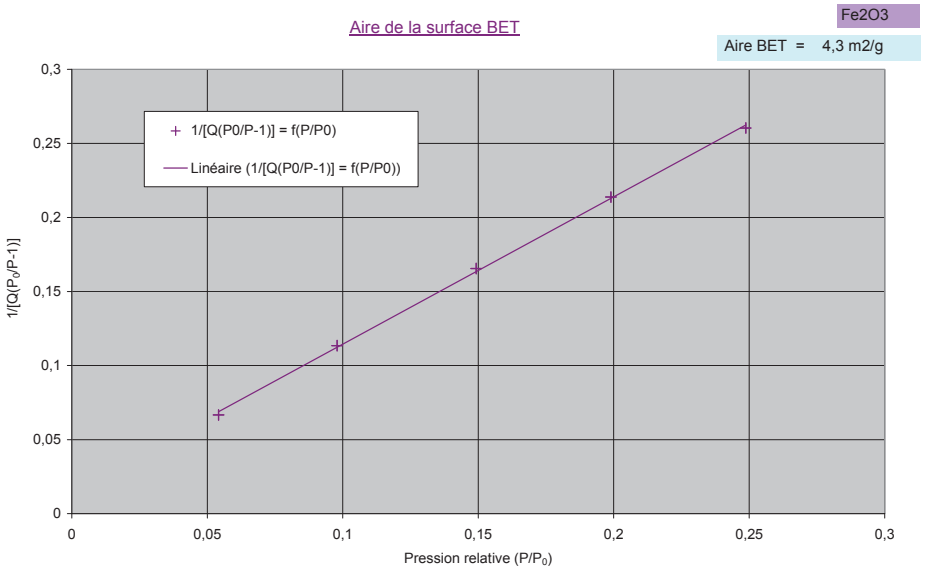


Figure V.3. Calcul de la surface spécifique de l'oxyde de fer en traçant $1/[Q(P_0/P-1)]$ en fonction de P/P_0.

La figure V.4 illustre l'absence de dépendance du coefficient de capture BET en fonction de la masse du film. Un facteur correctif estimé entre 5 et 34, sera appliqué aux résultats.

Le calcul du coefficient de capture BET est donc réalisé pour tous les systèmes étudiés (films Fe_2O_3, pyrène/Fe_2O_3, pyrène/KNO_3/Fe_2O_3), soit à l'obscurité, soit sous irradiation UV ou Visible.

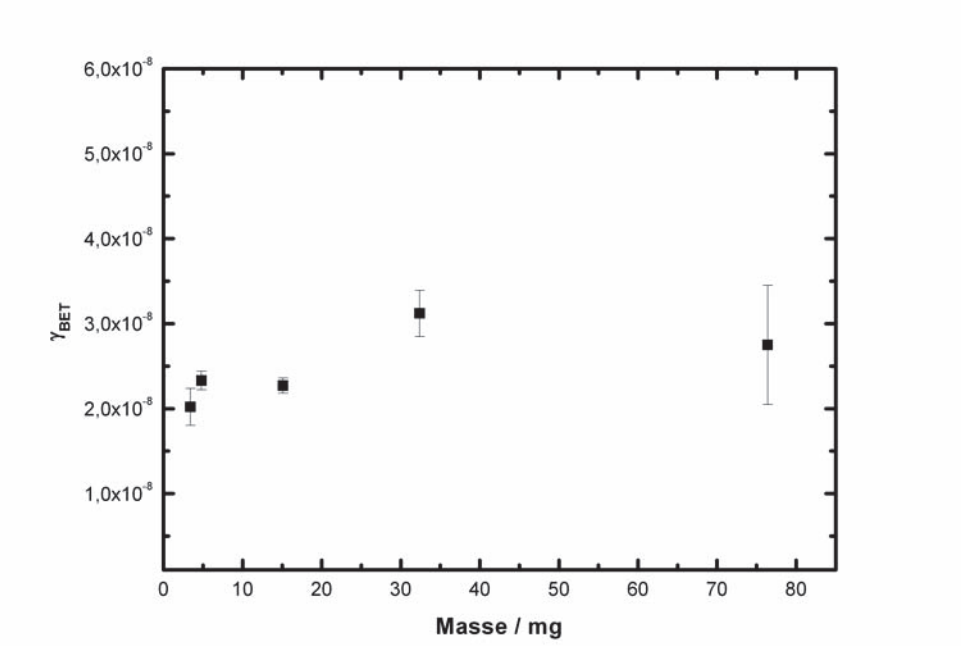


Figure V.4. Evolution du coefficient de capture BET de NO_2 (50 ppbv) sur la surface d'oxyde de fer en fonction de la masse du film. T = 288 K, RH = 35 %, flux photonique: $2,6 \times 10^{15}$.

L'acide nitreux est formé avec des rendements de 33±3 % sous irradiation UV-A et 20±6 % sous irradiation visible. Le monoxyde d'azote est aussi produit dans les deux cas avec 20±6 % sous irradiation UV et 1,1±0,3 % sous irradiation visible.

La réactivité de ce film vis-à-vis de NO_2 et de la lumière UV est testée sur une durée totale de cinq heures, tel que illustrée dans la figure V.5. Les résultats permettent de mettre en évidence que le film est réactif dans l'obscurité pour une période de presque une heure, après la réactivité du film est drastiquement réduite, mais lorsque la surface du film est exposée à la lumière la réactivité du film est prolongée dans le temps pour plus que trois heures et elle reste remarquablement constante pendant la durée de l'expérience. Cette figure montre que le film d'oxyde de fer est réactif vis-à-vis de la lumière et qui est soutenu dans le temps.

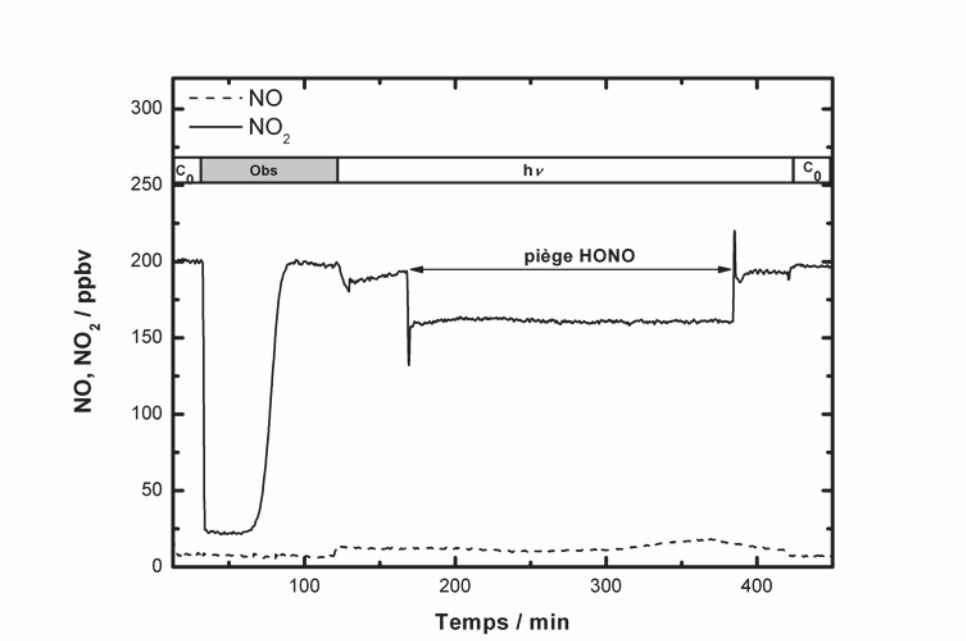


Figure V.5. Signal de NO et NO_2 lors de l'exposition de la surface d'oxyde de fer à NO_2 (≈ 200 ppbv) pendant 3 heures d'irradiation UV-A. RH = 35%, T= 293 K

V.1.2. Capture du NO_2 sur des films à composition complexe (mélanges oxyde de fer, sel et organique)

La figure V.6 montre la variation du signal de NO et de NO_2 pendant une expérience typique sur des surfaces de pyrène/Fe_2O_3 et pyrène/KNO_3/Fe_2O_3.

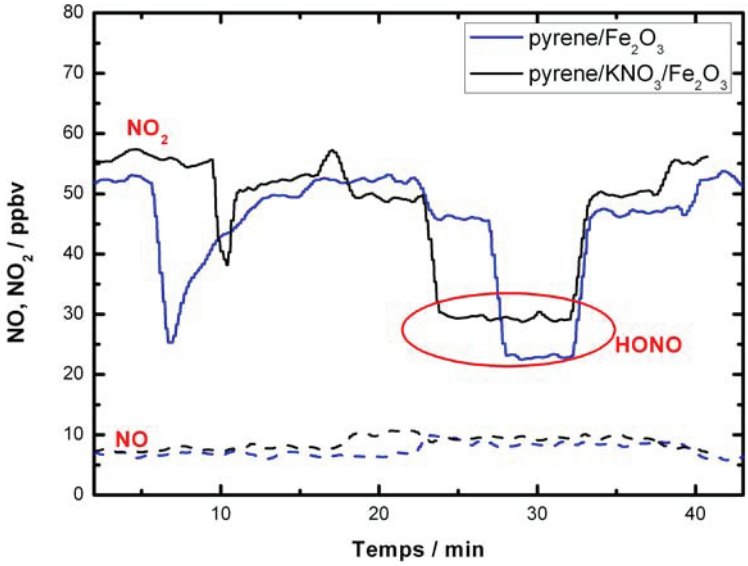


Figure V.6. Comparaison des expériences typiques de capture de NO_2 sur les surfaces de pyrène/Fe_2O_3 (bleu) et pyrène/KNO_3/Fe_2O_3 (noir) pour une concentration initiale de NO_2 de 55 ppbv à une humidité relative de 45%. En haut le signal de NO_2 et en bas celui de NO.

Une diminution du signal de NO_2 est observée dans l'obscurité qui ne dure pas dans le temps et le signal de NO_2 revient à sa concentration initiale. Par contre, lorsque la surface

est irradiée, le signal de NO_2 diminue significativement avec une légère augmentation du signal de NO. La quantité d'acide nitreux formée pour le système pyrène/Fe_2O_3 est plus importante que celle dans le cas du pyrène/KNO_3/Fe_2O_3. Ceci peut être dû à la présence du fer dans les films, en effet, l'acide nitreux est formé avec un rendement de 33±3 % dans le cas du film d'oxyde de fer pur comme nous l'avons montré précédemment. Cependant, il faut noter que la quantité d'acide nitreux formé par la réaction hétérogène de NO_2 sur ces surfaces complexes est plus grande qu'en absence du Fe_2O_3.

La figure V.7 représente le coefficient de capture BET calculé pour toutes les surfaces étudiées en présence de l'oxyde de fer dans l'obscurité ou sous irradiation UV - A et Visible pour une humidité relative de 35%.

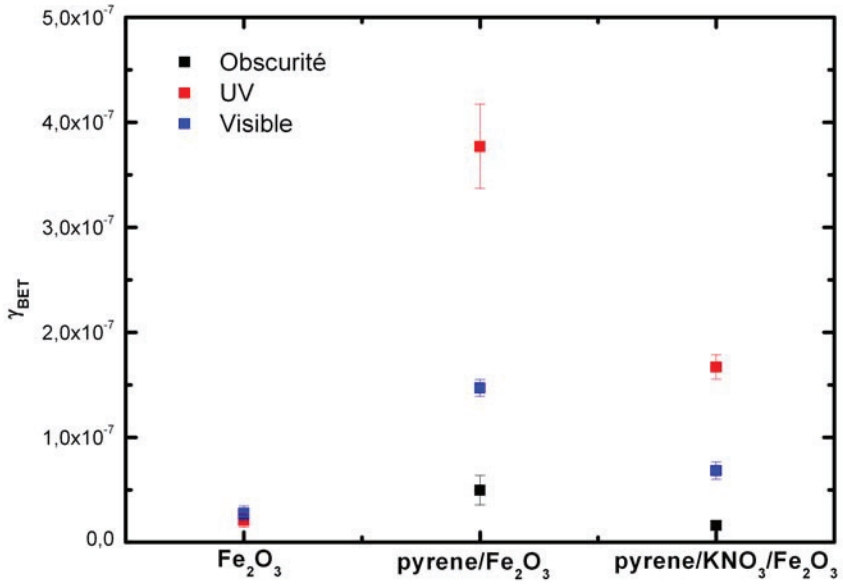


Figure V.7. Coefficient de capture BET obtenu pour les différents systèmes contenant l'oxyde de fer à l'obscurité (noir) et à la lumière UV-A et Visible pour une concentration initiale de NO_2 de 46 ppbv et une humidité relative de 35%. Les barres d'erreur sont de 1σ près.

Nous remarquons que la réactivité de l'oxyde de fer est plus faible que les systèmes complexes avec un coefficient de capture BET de NO_2 plus grand. Pour le système d'oxyde de fer pur, γ_{BET} reste le même dans l'obscurité et sous irradiation alors qu'il augmente si on ajoute du pyrène et du pyrène/KNO_3. Une augmentation entre 3 à 4 fois sous irradiation Visible, et entre 8 à 18 fois sous irradiation UV-A est observée.

Le tableau V.1 résume les coefficients de capture obtenus pour tous les films étudiés et le rendement d'acide nitreux et du monoxyde d'azote. Dans tous les cas, l'erreur de précision est de 1σ.

Tableau V.1. Coefficient de capture, rendement de NO et HONO obtenus après réaction hétérogène de NO_2 avec tous les systèmes étudiés. $[NO_2]_0$=46ppbv, RH=35%. Erreurs de précision de 1σ.

Système	Obscurité/hν	γ_{geo}	HONO yield [%]	NO yield [%]
KNO_3	UV	$(4,87 \pm 0,27)\times10^{-7}$	5 ± 2	5 ± 1
KNO_3	Visible	$(4,63 \pm 0,18)\times10^{-7}$	4 ± 2	4 ± 1
Pyrène	Obscurité	$(3,15 \pm 0,42)\times10^{-7}$	23 ± 5	2 ± 1
Pyrène	UV	$(3,15 \pm 0,38)\times10^{-6}$	26 ± 10	12 ± 2
Pyrène	Visible	$(3,13 \pm 0,25)\times10^{-7}$	12 ± 8	3 ± 1
Pyrène/KNO_3	Obscurité	$(1,10 \pm 0,05)\times10^{-7}$	27 ± 2	3 ± 1
Pyrène/KNO_3	UV	$(1,75 \pm 0,32)\times10^{-6}$	39 ± 8	10 ± 2
Pyrène/KNO_3	Visible	$(8,40 \pm 0,21)\times10^{-7}$	15 ± 7	3 ± 1
Système	**Obscurité/hν**	γ_{BET}	**HONO yield [%]**	**NO yield [%]**
Fe_2O_3	Obscurité	$(2,40 \pm 0,18)\times10^{-8}$	32 ± 4	3 ± 1
Fe_2O_3	UV	$(2,10 \pm 0,67)\times10^{-8}$	33 ± 3	6 ± 2
Fe_2O_3	Visible	$(2,75 \pm 0,70)\times10^{-8}$	20 ± 6	1,1 ± 0,3
Pyrène/Fe_2O_3	Obscurité	$(4,96 \pm 1.3)\times10^{-8}$	24 ± 7	2 ± 1
Pyrène/Fe_2O_3	UV	$(3,77 \pm 0,40)\times10^{-7}$	45 ± 10	3 ± 1
Pyrène/Fe_2O_3	Visible	$(1,47 \pm 0,08)\times10^{-7}$	26 ± 15	2 ± 1
Pyrène/Fe_2O_3/KNO_3	Obscurité	$(1,60 \pm 0,41)\times10^{-8}$	32 ± 11	2 ± 1
Pyrène/Fe_2O_3/KNO_3	UV	$(1,67 \pm 0,12)\times10^{-7}$	33 ± 5	5 ± 3
Pyrène/Fe_2O_3/KNO_3	Visible	$(6,83 \pm 0,83)\times10^{-8}$	38 ± 15	2 ± 1

Ces valeurs montrent que le rendement de NO est presque le même pour tous les systèmes représentés (3±1 ppbv) à l'exception du film de pyrène pur et de pyrène/KNO_3 sous irradiation UV-A. Quand l'oxyde de fer est ajouté aux films de pyrène et de pyrène/KNO_3, la formation de l'acide nitreux augmente et elle est plus grande en utilisant la lumière UV-A (39±8 ppbv) ou la lumière visible (32±15 ppbv). Cette augmentation pourrait être due à la présence du fer qui est un système acide favorisant ainsi la désorption de l'acide nitreux. La différence entre les deux types d'irradiation est illustrée dans la figure V.8 qui montre clairement la variation du signal de NO_2 et de NO pendant une longue exposition

du film pyrène/Fe_2O_3 à NO_2 et pour les deux types de lampes: UV-A (300 – 420 nm) et visible (400 – 700 nm).

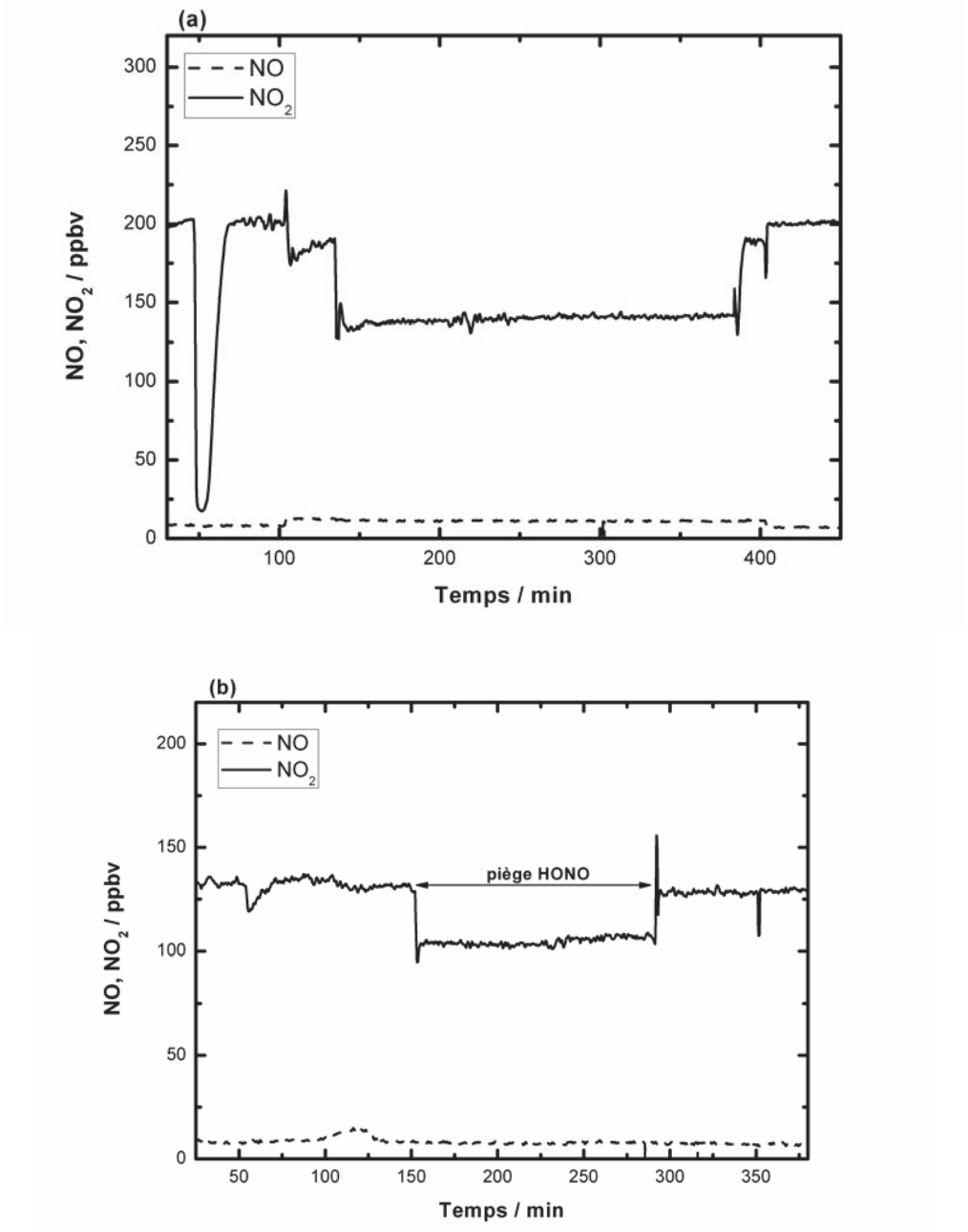


Figure V.8. Signal de NO et NO_2 lors d'une exposition du film pyrène/Fe_2O_3 à NO_2 pendant 5 heures sous irradiation UV-A **(a)** et Visible **(b)**.

Le rendement d'acide nitreux formé pour le système pyrène/Fe_2O_3 devient plus important avec l'augmentation de l'humidité relative sous irradiation UV variant de 18,8±6,9 % pour RH = 18% à 30,8±1,4 % pour RH = 68%. Pour cela, la cinétique de capture de NO_2 (à 60 ppbv) sur les films pyrène/Fe_2O_3 et pyrène/KNO_3/Fe_2O_3 sous irradiation UV et Visible est étudiée en variant l'humidité relative (figure V.9).

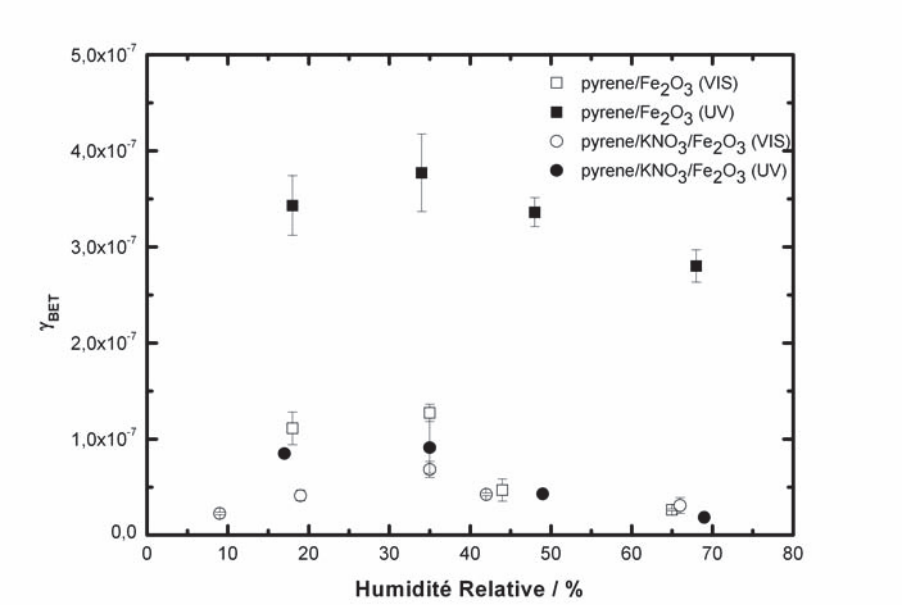


Figure V.9. Coefficient de capture BET en fonction de l'humidité relative sous irradiation UV-A et Visible pour les systèmes pyrène/Fe_2O_3 et pyrène/KNO_3/Fe_2O_3. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Nous observons que le coefficient de capture BET a sa valeur maximale à 35 – 40% d'humidité relative pour tous les systèmes. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans des études récentes sur la décomposition de l'ozone sur les films de TiO_2 [*Nicolas et al.*, 2009] et après réaction de NO_2 sur les aérosols d'acide humiques [*Stemmler et al.*, 2007] et les aérosols minéraux de l'Arizona [*Ndour et al.*, 2008; *Ndour et al.*, 2009]. Par contre, dans le cas du film de pyrène [*Brigante et al.*, 2008] et de pyrène/KNO_3, il n'y avait pas de dépendance entre le coefficient de capture géométrique et l'humidité relative.

Comme la lumière a un effet remarquable sur la capture de NO_2 sur ces films, la réaction entre le NO_2 et le film complexe pyrène/KNO_3/Fe_2O_3 avec des proportions massiques respectives de 5:10:85 a été étudié en fonction du flux photonique tout en variant le nombre de lampes UV-A Une dépendance linéaire est observée (figure V.10) permettant de justifier la nature photochimique du processus et d'extrapoler le coefficient de capture au flux photonique de la radiation solaire.

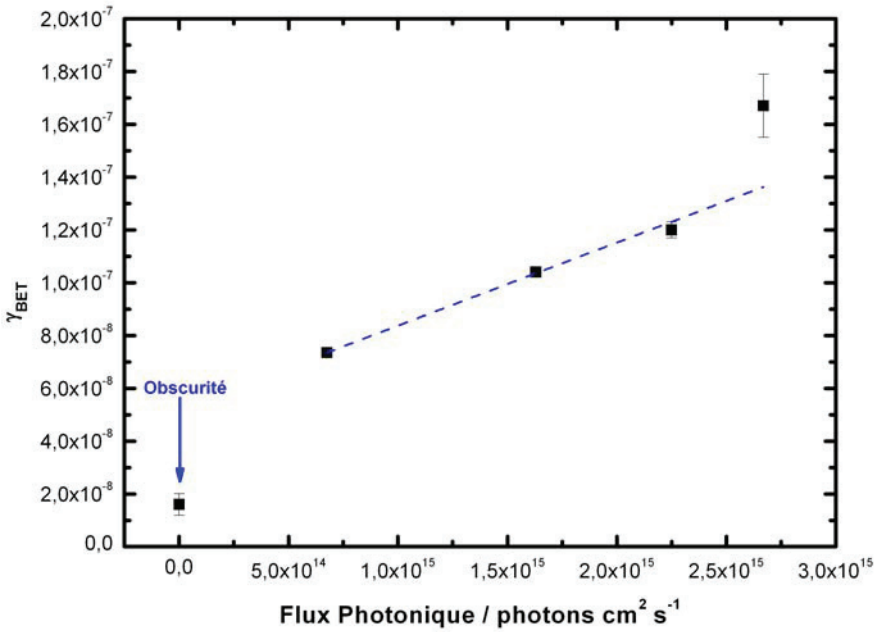


Figure V.10. Effet de l'intensité d'irradiation sur la capture de NO_2 (53 ppbv) sur le film urbain (Fe_2O_3/KNO_3/pyrène). Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Le coefficient de capture varie de (1,60±0,41) × 10^{-8} dans l'obscurité à (1,67±0,41) × 10^{-7} en appliquant un flux photonique de 2,67×10^{15} photons cm^{-2} s^{-1}. Ces valeurs varient entre 5 à 11 fois plus en variant le flux photonique de 6,75×10^{15} photons cm^{-2} s^{-1} à 2,67×10^{15} photons cm^{-2} s^{-1} par rapport à la valeur obtenue à l'obscurité. Si cette dépendance linéaire observée dans la figure V.10 est extrapolée à la radiation solaire sur la surface de la terre, le coefficient de capture BET pour une concentration de 50 ppbv de NO_2 devient 6,54 ± 0,08 × 10^{-7}.

La figure V.11 présente la variation du coefficient de capture en fonction de la concentration de NO_2 sous irradiation UV-A des films de Fe_2O_3/pyrène et Fe_2O_3/KNO_3/pyrène. On remarque que la capture de NO_2 diminue avec la concentration initiale du dioxyde d'azote. Ce type de dépendance a été observé dans de nombreuses études hétérogènes sur différentes surfaces organiques et minéraux solides et liquides. [*Ammann et al.*, 2003; *Brigante et al.*, 2008; *Kwamena and Abbatt*, 2008; *Ndour et al.*, 2008] Cette variation est expliquée par un mécanisme réactionnel de type Langmuir-Hinshelwood détaillé dans le Chapitre IV.

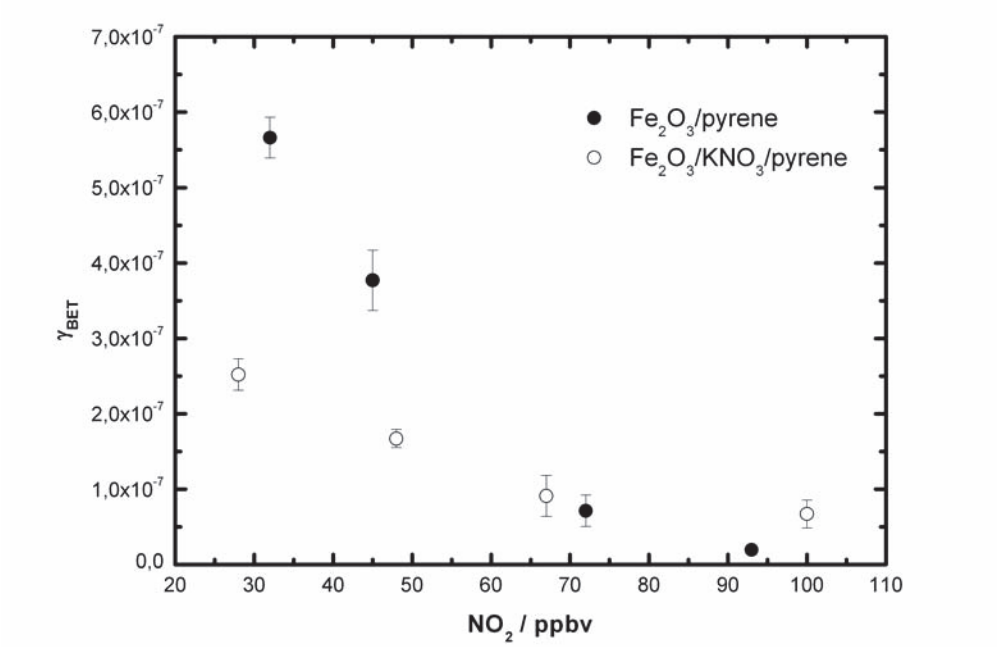


Figure V.11. Coefficient de capture en fonction de la concentration initiale de NO_2 appliquée sous irradiation UV-A pour les systèmes Fe_2O_3/pyrène et Fe_2O_3/KNO_3/pyrène. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

On remarque aussi que le coefficient de capture est plus important en absence du nitrate dans le film. Cette différence observée peut être due à la présence d'ions nitrate dans le film diminuant les sites actifs de pyrène. De plus, comme déjà expliqué, la cinétique de capture de NO_2 sur le film de nitrate de potassium est négligeable et n'est significative que lorsqu'il est mélangé au pyrène. Nous pouvons ajouter que la présence du nitrate peut augmenter la quantité d'eau conservée dans le film aboutissant à la diminution du coefficient de capture [*Zelenyuk et al.*, 2010].

Une variation du rapport massique du pyrène/Fe_2O_3 est appliquée pour suivre le coefficient de capture BET. Ces expériences ont été réalisées sous irradiation Visible dans l'ordre d'expliquer le coefficient de capture remarquable obtenu quand l'oxyde de fer et le pyrène sont mélangés ensemble. La variation du coefficient de capture BET en fonction du rapport massique pyrène/Fe_2O_3 est montrée dans la figure V.12.

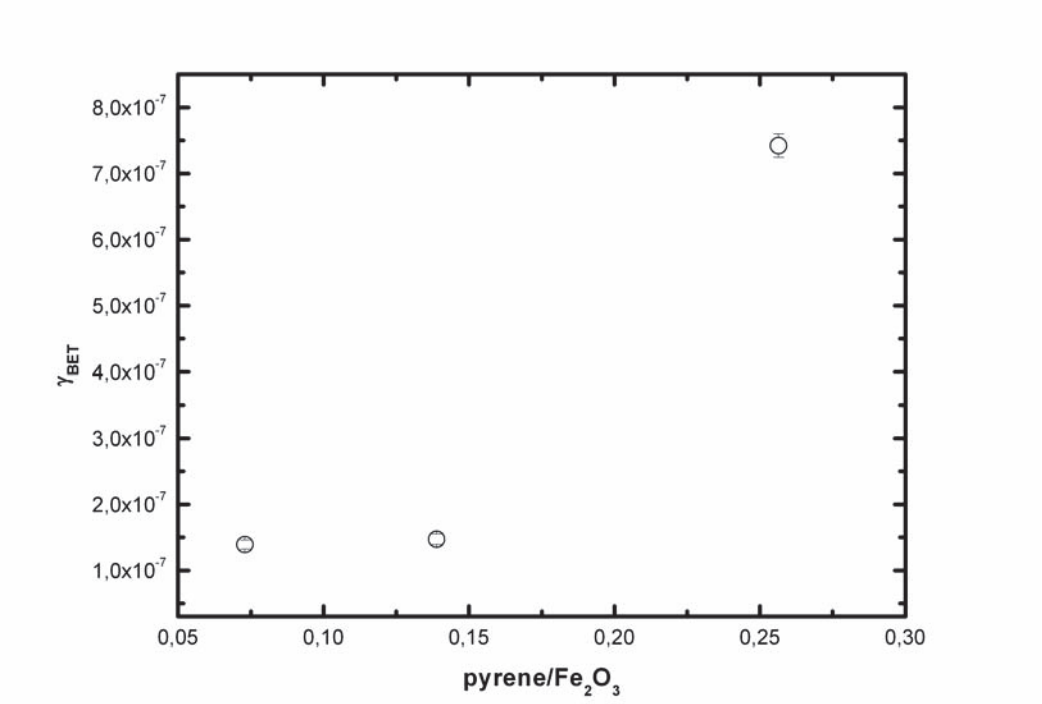


Figure V.12. Variation du coefficient de capture en fonction du rapport massique Fe_2O_3/pyrène. $[NO_2]_0$=50ppbv, RH=35%. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Les valeurs du coefficient de capture permettent de conclure que la présence du photosensibilisateur organique (dans ce cas le pyrène) dans le film urbain est indispensable à l'augmentation de la capture du NO_2 à la lumière Visible.

De plus, une fois le film de Fe_2O_3/KNO_3/pyrène exposé à l'air sous irradiation UV-A (figure V.13). L'émission de l'acide nitreux est observée alors que la surface de Fe_2O_3/pyrène montre le bruit du signal de l'analyseur NO_x. Le signal de NO est constant tout au long de la réaction avec une valeur égale à celle du bruit du fond (pas montré dans la figure V.13).

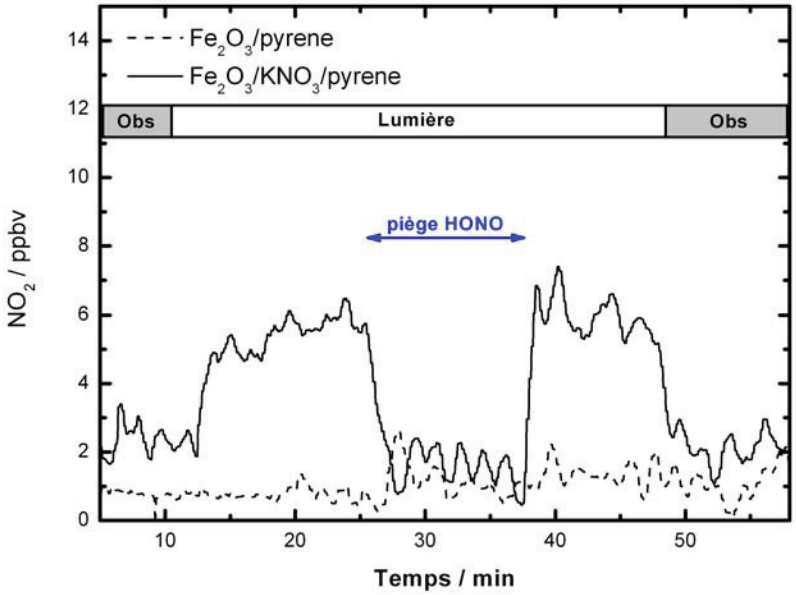


Figure V.13. Variation du signal de NO_2 lors de l'exposition des films Fe_2O_3/pyrène et Fe_2O_3/KNO_3/pyrène à l'air et sous irradiation UV.

Une variation du rapport massique Fe_2O_3/pyrène déposé dans le film Fe_2O_3/pyrène/KNO_3 est effectuée et la quantité d'acide nitreux émise est calculée. La figure V.14 montre la variation de l'émission d'acide nitreux en fonction du rapport massique pyrene/Fe_2O_3. La masse du nitrate de potassium dans le film est trois fois celle du pyrene.

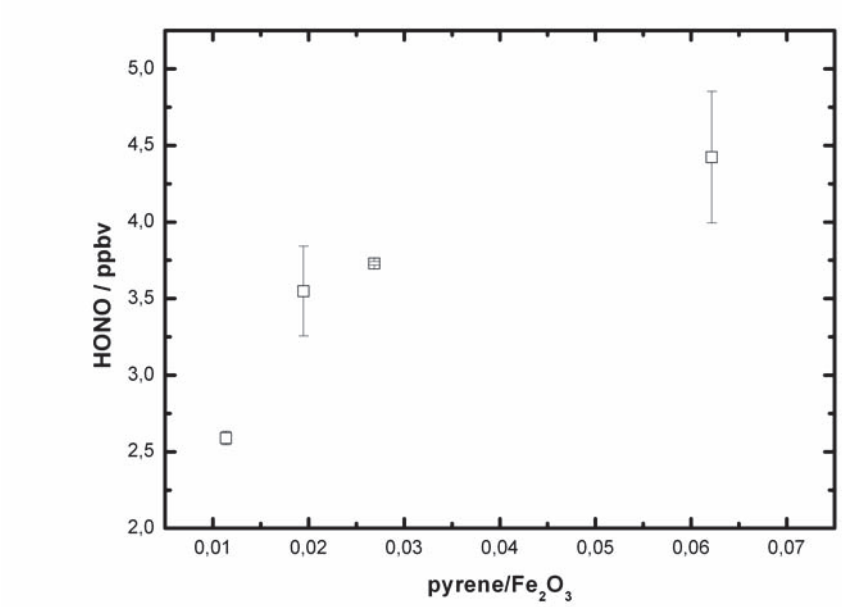


Figure V.14. Variation de la quantité d'acide nitreux émise par irradiation UV-A du dépôt Fe_2O_3/KNO_3/pyrène en fonction du rapport des masses pyrène/fer dans le dépôt. RH=35%.

Cependant, l'acide nitreux et le monoxyde d'azote sont détectés dans la phase gazeuse avec un rendement qui ne dépasse pas les 50 %, d'où la formation de produits en phase condensée est probable. Pour cela, l'analyse du film de Fe_2O_3/pyrène (figure V.8) et

du film de Fe_2O_3/KNO_3/pyrène par chromatographie ionique (IC) et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est effectuée après exposition à NO_2 (200 ppbv) sous irradiation UV-A (figure V.15) et Visible pour une durée de cinq heures. Le film solide est aussi récupéré sous forme de poudre et passé à la spectroscopie Mossbauer dans le but de voir si l'oxyde de fer change d'états d'oxydation (passage de Fe(III) vers Fe(II)).

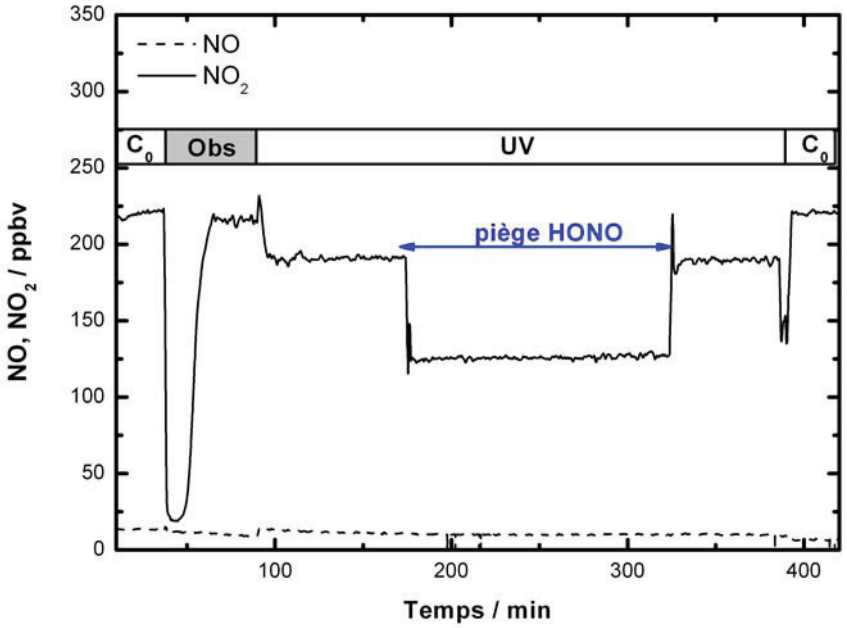


Figure V.15. Signal de NO et NO_2 lors d'une longue exposition de Fe_2O_3/KNO_3/pyrène à NO_2 pendant 5 heures d'irradiation UV.

La détection de l'ion nitrite (NO_2^-) est observée dans les deux cas sous irradiation UV avec un rendement de 0,16±0,03 µmol pour Fe_2O_3/pyrène et 0,08±0,01 µmol pour Fe_2O_3/KNO_3/pyrène quand respectivement 219±29 µmol et 353±45 µmol de NO_2 sont consommées sous irradiation.

L'analyse par GC-MS nous a pas permis d'observer des composés tels que le 1-nitropyrene, le 1-hydroxypyrene et le pyreno, par le mode SIM-SCAN qui consiste par l'acquisition des principales pics de ces composés

L'analyse de l'état d'oxydation du fer après exposition effectuée par spectroscopie Mossbauer où l'état d'oxydation Fe(II) n'a pas été observé (figure IV.16) dans nos conditions expérimentales.

La stabilité photochimique du nitrite a été testée en déposant à l'intérieur du tube à écoulement un film contenant du nitrite de sodium ($NaNO_2$). Pendant l'irradiation, la formation d'acide nitreux et du monoxyde d'azote sont observés.

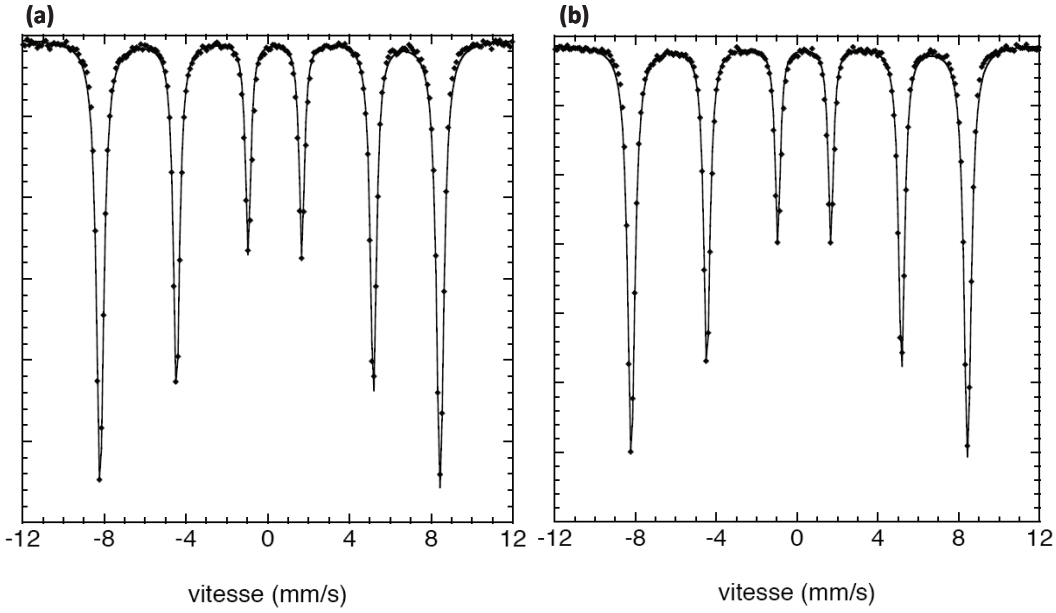


Figure V.16. Analyse Mossbauer pour le dépôt de Fe_2O_3/pyrène avant (a) et après (b) exposition à NO_2 sous irradiation Visible pendant cinq heures. $[NO_2]_0$ = 140 ppbv, RH=35%.

Pour récapituler, la réaction hétérogène de NO_2 sur ce film complexe en présence de la lumière a permis la formation d'ions nitrite, du monoxyde d'azote et de l'acide nitreux. En utilisant le coefficient de capture obtenu pour l'intensité de la radiation solaire, nous pouvons calculer le taux de production d'acide nitreux provenant du dépôt urbain qui est égale à 11 $pptv.h^{-1}$ en supposant que 1% de la surface d'une rue ayant 10 m de largeur et 20 m de hauteur des bâtiments est couverte d'un film de pyrène/KNO_3/Fe_2O_3.

En se basant sur les résultats expérimentaux, un mécanisme simplifié pourrait être proposé afin d'expliquer la transformation du NO_2 sur un film de Fe_2O_3/KNO_3/pyrène en HONO, NO et l'ion nitrite. De plus, il est nécessaire d'expliquer le coefficient de capture pour le système Fe_2O_3/pyrène sous l'irradiation Visible en comparant avec le coefficient de capture obtenu pour les films de pyrene et d'oxyde de fer purs.

Mécanisme de réaction

Ces réactions hétérogènes de NO_2 sur ce film complexe sont basées sur l'initiation par transfert d'électrons des états excités pour le pyrène à la molécule de NO_2 sous irradiation UV-A montré par des travaux précédents sur des films solides pour le cas des HAPs [*Brigante et al.*, 2008; *Monge et al.*, 2010b; *Styler et al.*, 2009] ou le transfert d'électrons des états excités pour l'oxyde de fer par l'irradiation Visible et les oxydes de

métaux [*Chen et al.*, 2011a; *Chen et al.*, 2011b; *Wang et al.*, 2009]. Ce mécanisme aboutit à la formation du nitrite et du 1-nitropyrène montré dans les équations IV.8 – IV.11. La réaction acide base du nitrite conduit à la formation de l'acide nitreux (équation V.3). La production de NO est à l'origine de la décomposition de l'acide nitreux sur la surface du film [*Kleffmann et al.*, 1999; *Stadler and Rossi*, 2000] et aussi de la photolyse du nitrite formé (équations V.4 et V.5).

$$NO_2^- + H^+ \leftrightarrow HONO \quad \text{(V.3)},$$

$$NO_2^- \xrightarrow{hv} NO + O^- \quad \text{(V.4)},$$

$$HONO \xrightarrow{hv} NO + OH \quad \text{(V.5)}$$

La formation de l'acide nitreux observé dans le cas du film complexe est plus importante que celle dans le cas du film Fe_2O_3/pyrène. Ceci pourrait être du à la présence de nitrate qui une fois adsorbé sur une surface oxyde aboutit à la formation de l'acide nitreux [*Rubasinghege and Grassian*, 2009]. De plus, certaines études ont montré la formation de l'acide nitreux par voie hétérogène de NO_2 sur les surfaces de $CaCO_3$ sous les conditions humides et sèches [*Li et al.*, 2010], expliquant ainsi la formation de l'acide nitreux par la réaction hétérogène de NO_2 sur l'oxyde de fer sous irradiation UV et Visible et à l'obscurité.

Les molécules de pyrène excité peuvent réagir avec l'oxygène comme mentionné dans les études de la photodégradation des HAPs via les états d'excitation singulets ($^1P^*$) et triplets ($^3P^*$) dans la phase aqueuse [*Fasnacht and Blough*, 2003; *Gollnick and Schenck*, 1964].

Autrement, une fois le pyrene déposé sur la surface des oxydes, le radical cation du pyrene ($Py^{+\bullet}$) formé après réaction du pyrène excité avec le NO_2 ou l'oxygène, il peut donc réagir avec l'eau pour former des produits oxygénés [*Mao and Thomas*, 1992] selon les équations V.6 – V.10 justifiant ainsi la voie suggéré dans l'équation IV.14 malgré que les produits oxygénés ne soient pas détectés dans nos conditions expérimentales.

$$Py^{\bullet+} + H_2O \rightarrow Py(OH_2)^{\bullet+} \quad \text{(V.6)},$$

$$Py(OH_2)^{\bullet+} + H_2O \leftrightarrow Py(OH)^{\bullet} + H_3O^+ \quad \text{(V.7)},$$

$$Py(OH)^{\bullet} + Py^{\bullet+} \rightarrow PyOH + Py + H^+ \quad \text{(V.8)},$$

$$Py(OH)^{\bullet} + Py^{\bullet+} \rightarrow Py(OH)^{+} + Py \quad (V.9),$$

$$Py(OH)^{+} + 2H_2O \rightarrow Py(OH_2) + H_3O^{+} \quad (V.10)$$

Le coefficient de capture BET de NO_2 obtenu pour le film de pyrène/Fe_2O_3 et l'oxyde de fer sous irradiation n'est significatif que lorsque le pyrène et le fer sont mélangés ensemble et comme le pyrène n'est pas excité dans le domaine d'émission des lampes visibles utilisées, on peut suggérer l'excitation de l'oxyde de fer en générant un électron et un trou dans cette surface formant ainsi le pyreno comme produit intermédiaire [*Wang et al.*, 2009] (figure V.17) qui pourrait être excité après par cette lumière et réagissant avec le NO_2 par le transfert d'électrons qui sera converti en HONO, NO et ion nitrite.

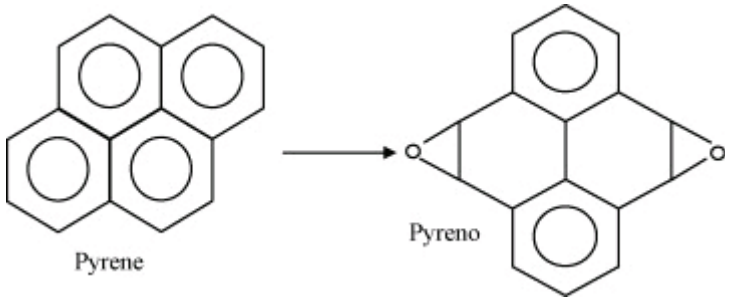


Figure V.17. Composé intermédiaire possiblement formé.

Notons que le pyreno n'a pas été détecté par GC-MS dans les conditions expérimentales appliquées, on peut supposer que ce produit est instable et se dégrade après par le radical hydroxyle formé après excitation de Fe_2O_3.

En se basant sur l'étude de Wang et al [*Wang et al.*, 2009], le mécanisme réactionnel supposé est montré dans les équations V.11 – V.17:

$$Fe_2O_3 + h\nu \rightarrow e^{-} + h^{+} \quad (V.11),$$

$$H_2O + h^{+} \rightarrow H^{+} + {}^{\bullet}OH \quad (V.12),$$

$$O_2 + e^{-} \rightarrow {}^{\bullet}O_2^{-} \quad (V.13),$$

$${}^{\bullet}O_2^{-} + H^{+} \rightarrow HOO^{\bullet} \quad (V.14),$$

$$2HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (V.15),$$

$$H_2O_2 + e^{-} \rightarrow OH^{-} + {}^{\bullet}OH \quad (V.16),$$

$$Py + {}^{\bullet}OH \rightarrow pyreno \qquad (V.17)$$

Ce mécanisme réactionnel entre en compétition quand la lumière UV-A est utilisée surtout que l'oxyde de fer peut être excité à 365 nm (spectre d'absorption de l'oxyde de fer représenté dans l'annexe) se trouvant dans le domaine d'émission des lampes UV-A utilisées (300 – 420 nm), alors que cette voie est la seule qui peut avoir lieu sous l'irradiation Visible comme l'oxyde de fer est le seule qui peut être excité sous cette irradiation (spectre montré dans l'annexe).

L'émission d'acide nitreux est observée en exposant la surface de pyrène/Fe_2O_3 et de pyrène/KNO_3/Fe_2O_3 à un flux d'air sous irradiation UV-A qui ne peut pas être dû à la photolyse du nitrate puisque ce processus est négligeable dans nos conditions expérimentales. Ce mécanisme réactionnel reste une hypothèse, surtout que les composés oxygénés n'étaient pas détectés dans nos conditions expérimentales.

Tous ces résultats impliquent que la présence des HAPs dans le dépôt urbain joue un rôle important dans la dégradation des polluants de l'air urbain par la conversion de NO_2 en HONO et NO. De plus, la présence des oxydes dans le film favorise les processus de dégradation des organiques en les transformant dans des composés susceptibles de réagir avec les gaz en traces dans l'atmosphère.

V.2. Capture du NO_2 sur un dépôt urbain collecté

V.2.1. Collecte et Analyse du dépôt urbain

Cette section porte sur l'étude de la cinétique de capture de NO_2 sur des vraies surfaces urbaines. Ces dépôts ont été collectés en plaçant des plaques de verre sur les fenêtres de plusieurs bâtiments de la ville de Lyon pendant une période allant du Janvier 2011 pour une durée de quatre mois. Durant cette période, nous avons observé le soleil, les nuages, la pluie et la neige avec des températures variant entre -6 °C et 27 °C et des humidités relatives variant entre 40 et 85%. Ces paramètres ont été suivis avec la concentration des espèces gazeuses présentes *via* le site Internet: http://www.atmo-rhonealpes.org

Ces surfaces ont été analysées dans le but de connaître la composition de ce dépôt urbain et la comparer à celle de l'étude effectuée par Lam et al [*Lam et al.*, 2005] à Toronto. Pour cela, le dépôt a été dissous dans des différents solvants selon le besoin de l'analyse à effectuer. A titre d'exemple pour l'analyse des sels inorganiques par Chromatographie

Ionique, le dépôt était dissous dans un mélange Eau/Acétone (25:75). L'analyse des composés organiques par la Chromatographie Gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et l'analyse des métaux par la spectrométrie par torche à plasma.

Le tableau V.2 présente les composés inorganiques testés en Chromatographie Ionique et leurs temps de rétention dans les conditions expérimentales choisies (analyse par mode isocratique décrite dans le Chapitre III). La figure V.18 représente les ions détectés dans l'échantillon analysé et le blanc de la solution.

Tableau V.2. Composés analysés en Chromatographie Ionique et leurs temps de rétention.

Composé	Temps de rétention (min)
Cl^-	10,82
NO_2^-	13,26
Br^-	16,87
NO_3^-	18,45
PO_4^{3-}	24,57
SO_4^{2-}	27,26

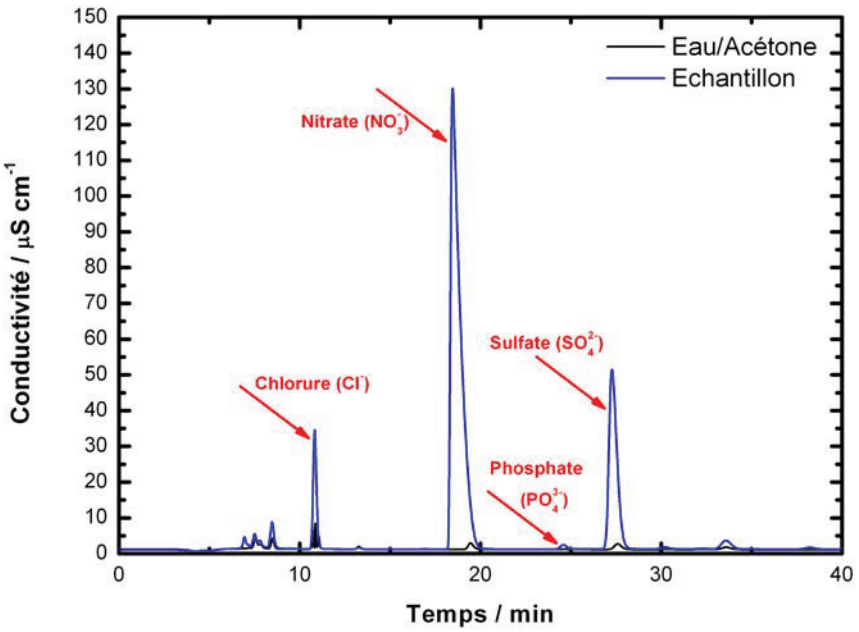


Figure V.18. Analyse par Chromatographie Ionique des échantillons urbains collectés.

Nous observons la présence des ions nitrates, sulfates et chlorures et traces de phosphate dans le dépôt urbain avec des concentrations respectives de 43,20 ppm de nitrate, 12,25 ppm de sulfate, 1,76 ppm de chlorure et 0,40 ppm de phosphate. La concentration des ions bromures et nitrites est négligeable.

Le dépôt a été solubilisé dans un solvant Acétone/Eau (75:25) avant de passer en analyse par spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES) qui a permis l'identification d'une série de métaux. Le tableau V.3 illustre les métaux dosés et leur abondance.

Tableau V.3. Métaux dosés par ICP-AES, leur longueur d'onde et leur concentration.

Métaux	Longueur d'onde (nm)	Concentration (ppm)
Fe	259,94	15
	240,49	
Ti	337,28	< 1
	336,12	
	323,66	
Ca	317,93	43
	422,67	
Al	396,15	15
	309,27	
Na	589,59	4
Cu	324,75	< 1
	327,40	
Mn	259,37	< 1
	257,61	
P	185,87	3
	178,22	
K	766,49	10
Mg	280,27	4
	279,55	
Mo	281,62	< 1
	204,59	
	202,03	

Le Ca est l'élément plus important, après on retrouve Fe, Al, K, Na et P. Les autres métaux se trouvent en concentrations inférieures à 1 ppm tels le Ti, le Mn, le Mo et le Cu. L'analyse de la phase organique par GC-MS est aussi étudiée en solubilisant le dépôt dans du méthanol afin de prélever toute la phase organique présente. Une variété de composés organiques est présente tels que les carbonyles, les aliphatiques et peu d'aromatiques.

V.2.2. Capture du NO_2 sur le dépôt urbain collecté

Nous détaillerons dans cette partie la cinétique de capture de NO_2 sur le dépôt urbain. Le dépôt urbain collecté est solubilisé dans 1 mL de Méthanol/Eau; ensuite, il est déposé à l'intérieur de tube pyrex puis séché à l'aide d'un sécheur. La cinétique de capture de NO_2 sur ces films a été étudiée en variant plusieurs paramètres tels que la concentration du NO_2, l'humidité relative, le type d'irradiation et le flux photonique.

La figure V.19 montre l'effet de la lumière sur la cinétique de capture de NO_2 sur ces films.

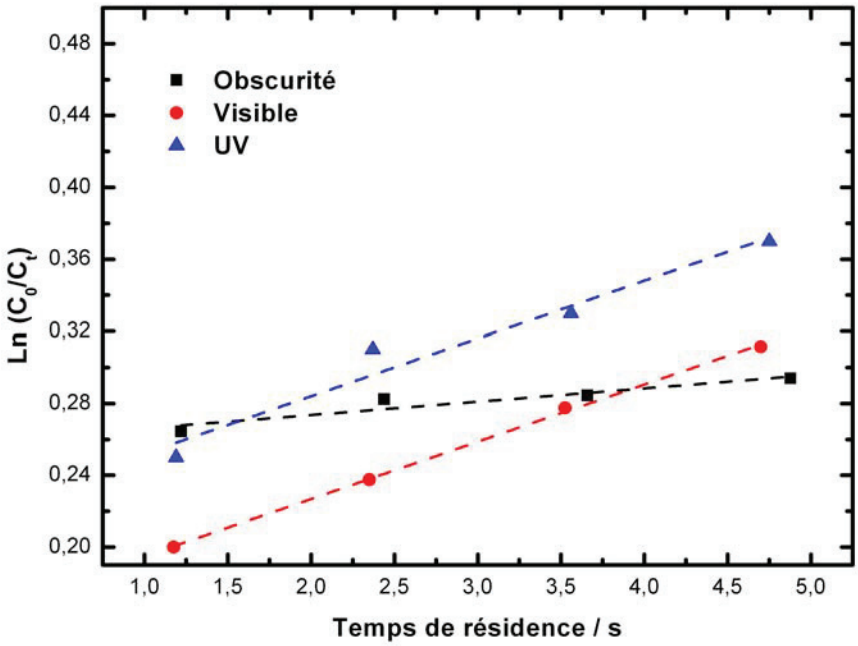


Figure V.19. Cinétique de la capture du NO_2 sur les films urbains exposés à 55 ppbv de NO_2 pour une humidité relative de 30-35% en fonction du temps de résidence du dioxyde d'azote.

La capture de NO_2 obtenue sur ces films dans l'obscurité est faible devant celle obtenu sous irradiation UV-A et Visible avec des valeurs de coefficient de capture de $(1,47\pm0,53) \times 10^{-7}$ à l'obscurité, $1,26\pm0,08 \times 10^{-6}$ à l'UV et $1,06\pm0,23 \times 10^{-6}$ au Visible.

La figure V.20 présente une réaction typique de la cinétique de capture de NO_2 (≈ 75 ppbv) sur ces films sous irradiation UV-A. Le signal de NO_2 et de NO ne varie pas à l'obscurité, alors que sous irradiation le signal de NO_2 décroît alors que celui de NO augmente. Une fois le flux de sortie du réacteur passe par le piège de carbonate, le signal de NO_2 diminue suggérant ainsi la formation de l'acide nitreux pendant cette réaction hétérogène.

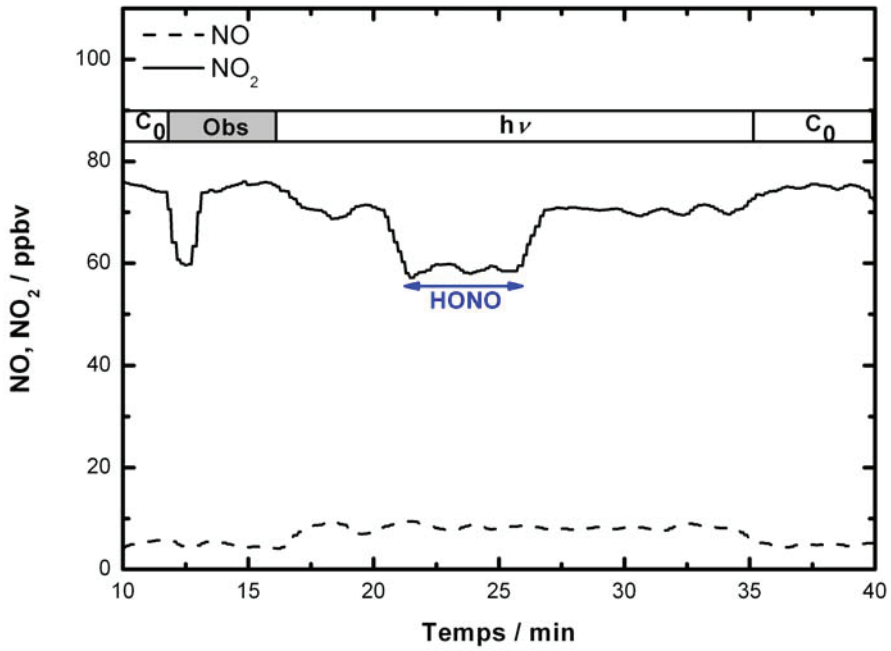


Figure V.20. Variation du signal de NO et NO_2 pendant la réaction hétérogène de NO_2 sur le dépôt urbain collecté sous irradiation UV-A. $[NO_2]_0$ = 75 ppbv, RH=35%.

La figure V.21 illustre la dépendance linéaire du coefficient de capture de NO_2 en fonction du flux photonique. Les valeurs du coefficient de capture varient entre 4,44±0,81 × 10^{-7} et 1,26±0,08 × 10^{-6} en allant de deux à sept lampes UV-A (300 – 420 nm) Cette dépendance linéaire peut être utilisée pour calculer le coefficient de capture réel de NO_2 sur ce film urbain en extrapolant cette droite à flux photonique solaire dans le UV-A . On obtient donc un coefficient de capture égale à 7,89±2,06 × 10^{-6}.

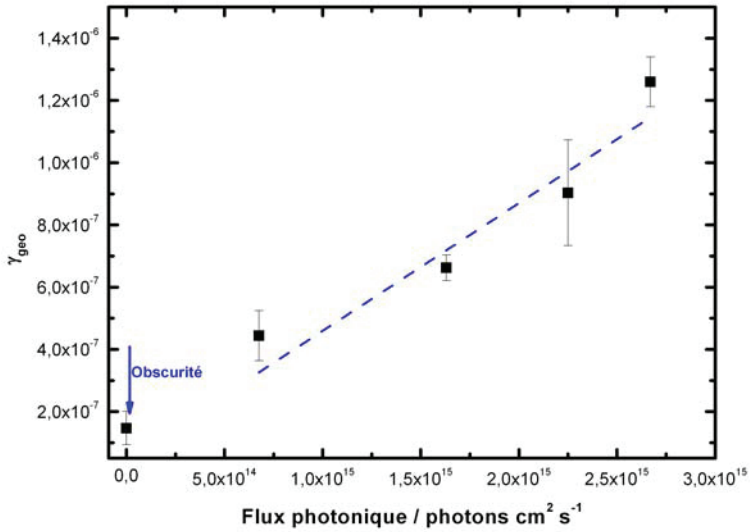


Figure V.21. Effet de l'intensité d'irradiation sur la capture de NO_2 (55 ppbv) sur le film urbain collecté. RH=35% Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

La figure V.22 illustre la variation du coefficient de capture en fonction de la concentration initiale de NO_2 (25 – 230 ppbv).

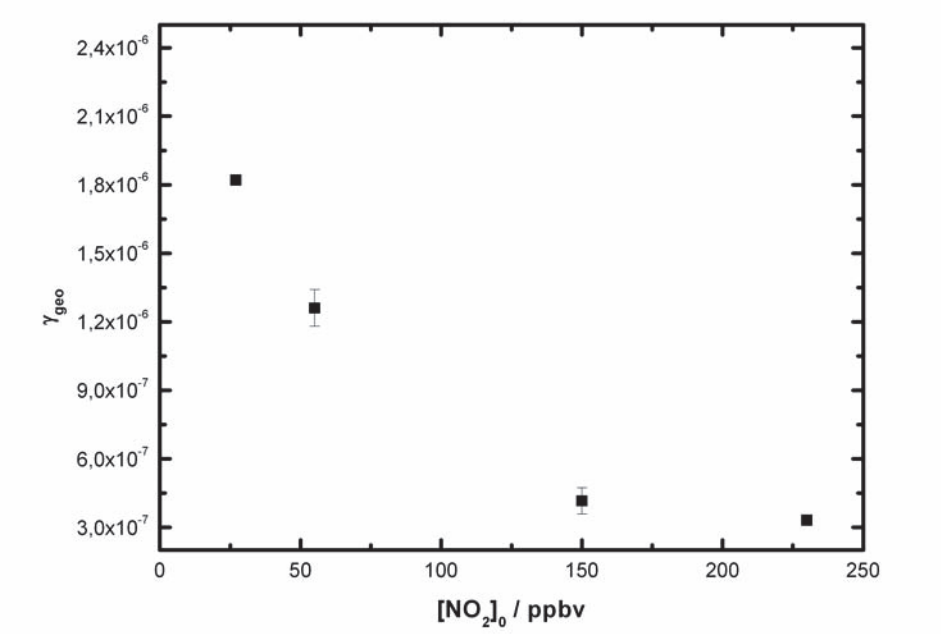


Figure V.22. Coefficient de capture en fonction de la concentration initiale de NO_2 appliquée sous irradiation UV. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Cette figure montre un coefficient de capture inversement proportionnelle à la concentration de NO_2. Ces résultats sont en accord avec les films simulant le dépôt urbain et cette variation est expliquée par un mécanisme réactionnel de type Langmuir-Hinshelwood.

La cinétique de capture est aussi suivie en fonction de la variation de l'humidité relative montrée dans la figure V.23. Un coefficient de capture maximale de NO_2 sur ce film urbain est obtenu pour une valeur d'humidité de 30 – 35 %. Cette variation du coefficient de capture en fonction de l'humidité relative est identique à celle observée dans la section précédente avec des films simulant le dépôt urbain (Fe_2O_3/pyrène et Fe_2O_3/KNO_3/pyrène).

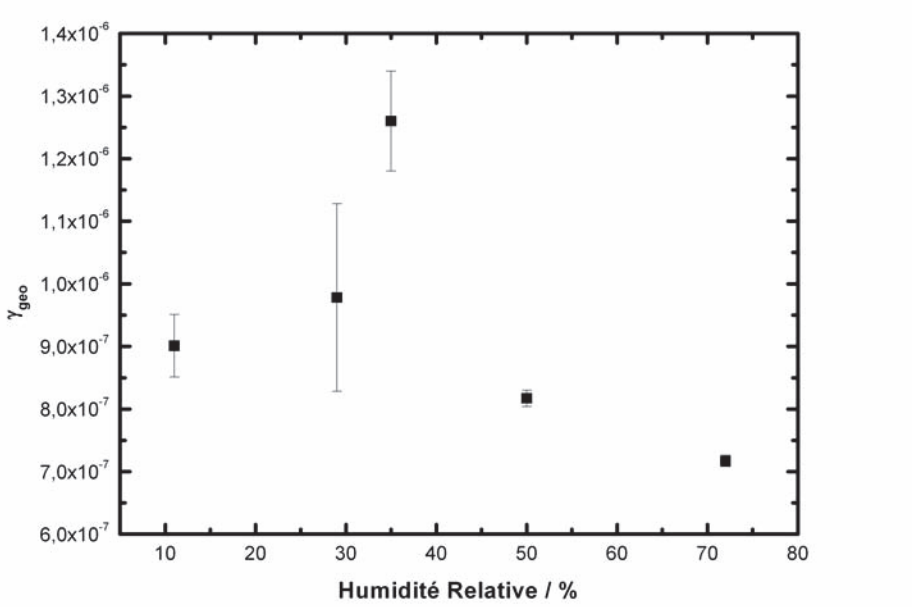


Figure V.23. Variation du coefficient de capture de NO_2 sur le dépôt urbain avec l'humidité relative sous irradiation UV-A. $[NO_2]_0$ = 55 ppbv. Les barres d'erreurs sont de 1σ près.

Le tableau V.4 récapitule les coefficients de capture de NO_2 obtenu sur le dépôt urbain avec les rendements d'acide nitreux et du monoxyde d'azote obtenus.

Tableau V.4. Récapitulatif des coefficients de capture et des rendements de HONO et NO obtenus pour le film urbain collecté.

Obs/h*v*	Humidté Relative (%)	$[NO_2]_0$	γ_{geo} (10^{-7})	HONO (%)	NO (%)
Obscurité	34	60 ppbv	1,47 ± 0,53	5,3 ± 1,1	2,3 ± 0,7
VIS	32	60ppbv	1,06 ± 0,23	4,0 ± 3,0	0,6 ± 0,3
UV (7 lampes)	35	57ppbv	12,6 ± 0,8	18,9 ± 2,6	16,9 ± 1,5
UV (7 lampes)	39	27ppbv	18,2 ± 1,4	21,7 ± 10,9	13,1 ± 3,2
UV (7 lampes)	39	230ppbv	3,31 ± 0,03	2,9 ± 0,8	15,8 ± 2,0
UV (7 lampes)	11	57ppbv	9,01 ± 0,50	0,8 ± 0,4	7,3 ± 2,4
UV (7 lampes)	72	55ppbv	7,17 ± 0,09	19,6 ± 4,1	17,5 ± 3,1
UV (2 lampes)	37	55ppbv	4,44 ± 0,81	2,5 ± 1,5	7,4 ± 3,6

Ces valeurs permettent de conclure que ces films urbains et sous l'action de l'irradiation UV-A génère de l'acide nitreux et du monoxyde d'azote en phase gazeuse après la réaction avec le NO_2. La formation de ces composés est plus importante en présence de la lumière et de l'humidité relative. De plus ces quantités augmentent avec le flux photonique et avec des faibles concentrations de NO_2. Les rendements obtenus n'excèdent pas les 50 %, ce qui est cohérent les valeurs obtenues pour les films de pyrène/KNO_3, Fe_2O_3/pyrène et

Fe_2O_3/KNO_3/pyrene et peuvent aussi justifier l'identification de nouveaux composés formés dans ces films en phase solide.

Ces films urbains possèdent aussi le même comportement que les films simulant ce dépôt sous irradiation UV, par l'émission de l'acide nitreux montré dans la figure V.24.

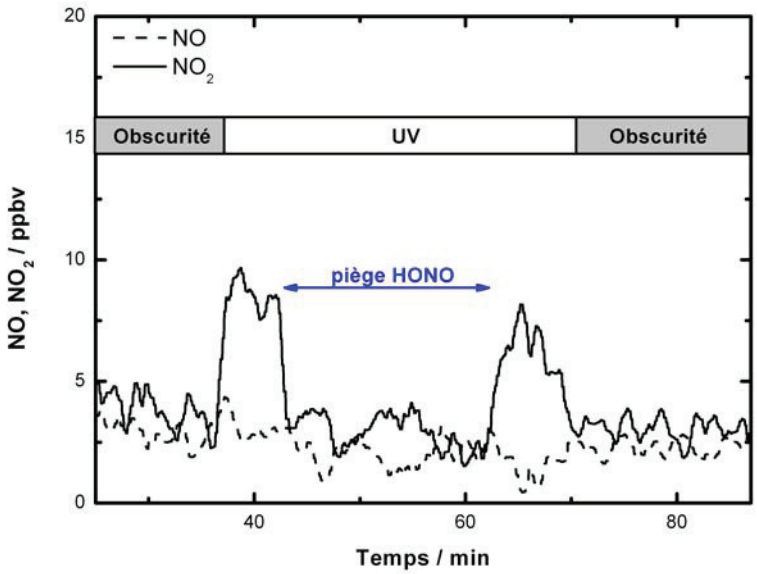


Figure V.24. Variation du signal de NO et de NO_2 lors de l'exposition du film urbain à l'air et sous irradiation UV. RH = 38%

En comparant ces résultats à ceux du film simulant le dépôt urbain, on remarque une cohérence dans les résultats au niveau de la variation de la capture de NO_2 sous irradiation UV avec le flux photonique, la concentration de NO_2 et l'humidité relative.

Nous pouvons conclure que le dépôt urbain possède une réactivité hétérogène photoinduite par la lumière solaire en générant le monoxyde d'azote, l'acide nitreux formant le radical hydroxyle considéré comme oxydant dans l'atmosphère. Cette réactivité est favorisée grâce à la présence des organiques dans les films urbains permettant de signaler l'important rôle de ce dépôt dans la dépollution de l'air urbain. Cependant, nous pouvons suggérer une nouvelle voie de formation de l'acide nitreux à travers les réactions hétérogènes photoinduites des dépôts urbains.

V.3. Photoréactivité des particules de pyrène vis-à-vis du dioxyde d'azote.

V.3.1 Objectifs et conditions expérimentales

Ce chapitre sera dédié à l'étude préliminaire faite dans les deux derniers mois de mon doctorat sur la réactivité des aérosols organiques (dans ce cas les aérosols de pyrène) vis-à-vis de la lumière UV-A et du NO_2. Cette approche nous permettra de mettre en évidence les différences de la photochimie des photonsensibilisateurs en phase dispersée (aérosols) et en macrosurfaces (film urbains).

Le système expérimental utilisé, un tube à écoulement à aérosols, a été détaillé dans le chapitre III (figure III.9). Ici, on décrit brièvement la méthodologie utilisée: l'aérosol est généré à partir d'une solution 1,5 mM de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ par nébulisation, ensuite séché par un sécheur de silice; la distribution polydispersée est envoyée à la colonne DMA où une distribution monodispersée de 100 nm de diamètre est sélectionnée. Ces particules sont ensuite introduites dans un tube pyrex (diamètre 1,1 cm) contenant 1 g de pyrène, placé dans un four chauffé à 60 °C, les vapeurs de pyrène condensent sur les particules de sulfate d'ammonium. Les particules de pyrène/$(NH_4)_2SO_4$ sont ensuite envoyées à travers une colonne de charbon actif qui permet de piéger le pyrène en phase gazeuse avant d'entrer dans le tube à écoulement.

La figure V.25 montre la variation du nombre et du diamètre des particules générées $(NH_4)_2SO_4$/pyrène en variant la température du four contenant le pyrene entre 20 et 60 °C. La distribution en taille des particules de sulfate d'ammonium est maintenue constante à 84 nm. Selon la température du four le recouvrement de pyrène peut être modulé: à 60 °C, le diamètre à la sortie du four sera de 104 nm, cela représente une augmentation du diamètre de 20 %. Dans la plupart des expériences présentées dans ce chapitre ce recouvrement de pyrene a été utilisé. Au-delà de 75 °C de nouvelles particules apparaissent.

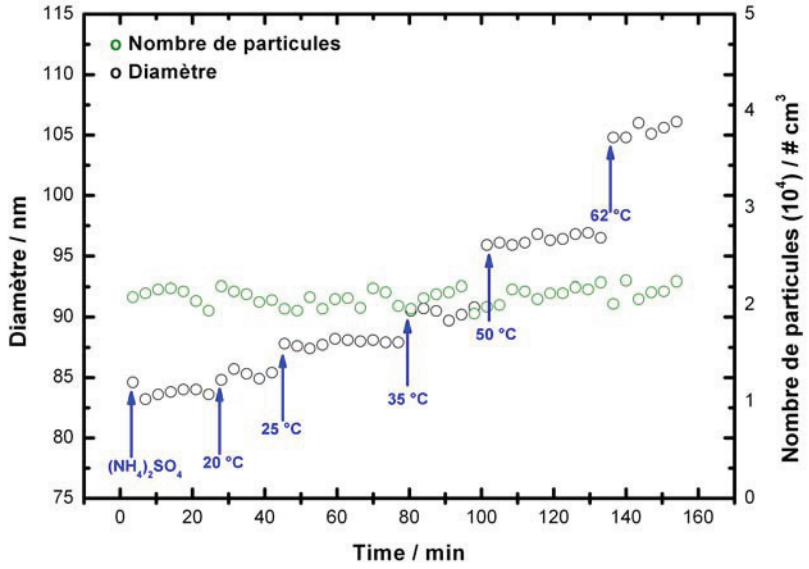


Figure V.25. Variation du diamètre et du nombre des particules de sulfate d'ammonium lors du passage du four contenant le pyrène à des températures différentes.

La distribution en taille des aérosols est suivie avant l'entrée du tube à écoulement et à la sortie de celui-ci par un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). La composition chimique des particules avant et après irradiation et exposition à NO_2 est suivie par un spectromètre de masse à aérosol (c-TOF-AMS, compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne). La concentration de NO_2 est suivie au cours de l'expérience par l'analyseur NO_x. Les principes de fonctionnement des instruments sont présentés dans le Chapitre III.

Entre une expérience et l'autre le système est entièrement nettoyé pour éviter que le dépôt de particules dans le tube à écoulement puisse interférer avec l'expérience suivante.

V.3.2. Résultats Obtenus

VI.3.2.1. Particules de sulfate d'ammonium

Dans un premier temps, nous vérifions que les particules de sulfate d'ammonium ne sont pas réactives vis-à-vis de NO_2 et de l'irradiation. La distribution en taille avant l'entrée et après la sortie du tube à écoulement est présentée en figure V.26(a) et V.26(b).

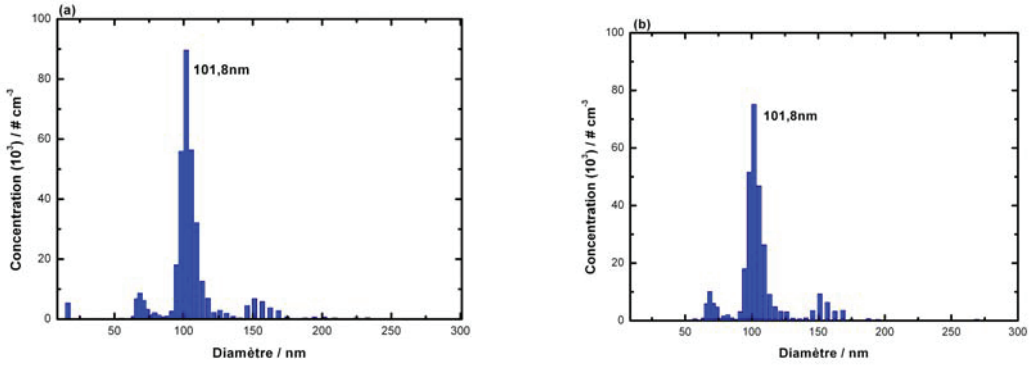


Figure V.26. Distribution en taille des particules de sulfate d'ammonium de 100 nm avant l'entrée **(a)** et à la sortie **(b)** du tube à écoulement des aérosols. Maximum à 101,8 nm.

Pendant cette expérience une seule lampe UV-A ayant une intensité égale à 7,40 × 10^{15} photons cm^2 s^{-1} (2,5 fois inférieure au flux photonique solaire entre 300 – 420 nm) a été utilisée. Ce choix est imposé en raison de la photolyse de NO_2 dans nos conditions expérimentales et donc du besoin de réduire le plus possible ce phénomène. Connaissant le flux photonique et le temps de résidence de NO_2 dans le tube a écoulement (10 minutes) il est possible de calculer la photolyse de NO_2 dans la phase gazeuse (section IV.1). Approximativement 26% de NO_2 est converti en NO en utilisant une seule lampe selon l'équation I.16:

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O^{\bullet} \qquad \text{(VI.1)}$$

La figure VI.3 montre la variation du signal de NO_2 et de NO pendant les expériences de photolyse de NO_2 (V.27.a) et la réactivité de NO_2 avec les particules de sulfate d'ammonium (V.27.b). La diminution du signal de NO_2 et l'augmentation de celui de NO en présence des particules sont presque exclusivement dues à la photolyse de NO_2. Cela démontre qu'il n'y a pas de réactivité entre les particules inorganiques et NO_2 en présence de lumière.

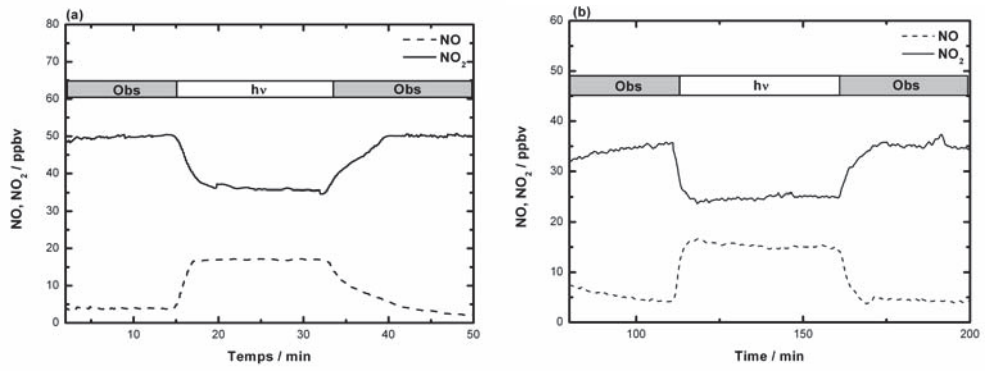


Figure V.27. Variation du signal de NO et NO_2 après: **(a)** la réaction de photolyse de NO_2 (≈ 50 ppbv) et **(b)** la réaction de NO_2 avec les particules de sulfate d'ammonium et du NO_2 (≈ 35 ppbv).

La distribution des particules reste constante pendant l'exposition à NO_2 et à la lumière UV. Cependant, les signaux de sulfate et de l'ammonium sont mesurés par AMS. La figure V.28 présente cette variation qui est principalement due à une instabilité des débits qui contrôlent la génération de l'aérosol.

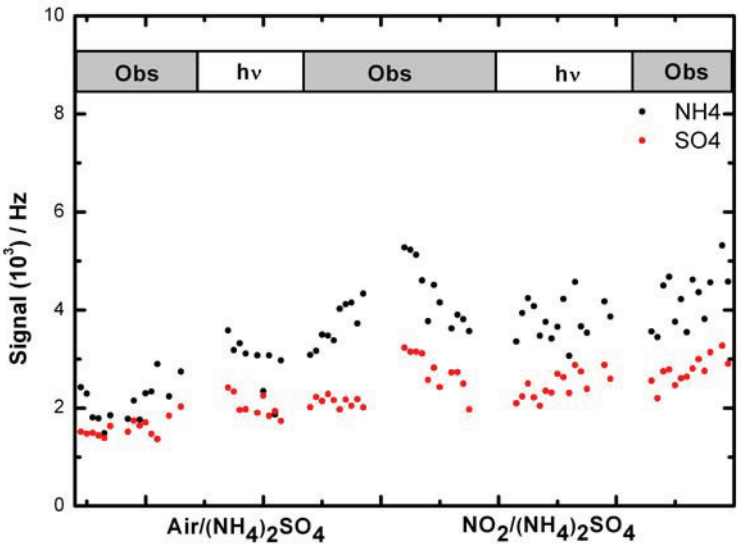


Figure V.28. Variation de la concentration des composés après exposition des particules de sulfate d'ammonium à la lumière et NO_2.

VI.3.2.2. Particules de sulfate d'ammonium enrobé de pyrène

La figure V.29 montre la variation du signal de NO_2 en présence des particules $(NH_4)_2SO_4$/pyrene irradiées.

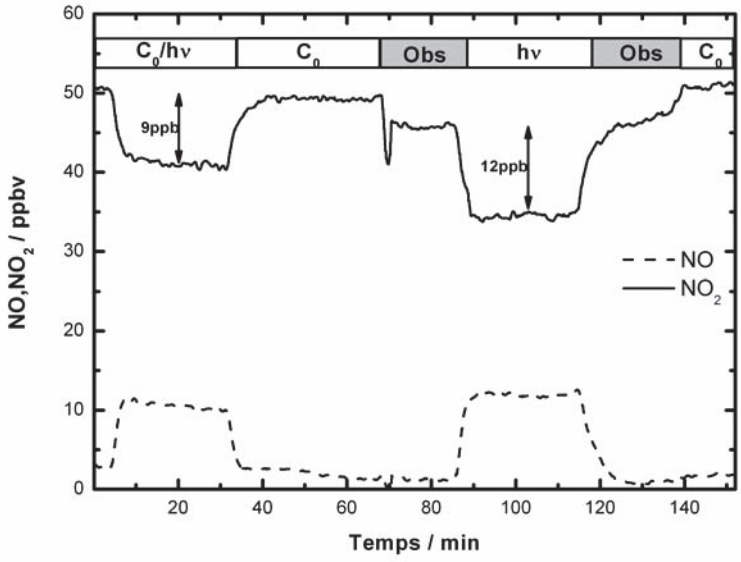


Figure V.29. Variation du signal de NO et NO_2 vis-à-vis de la réaction avec les particules de sulfate d'ammonium couvertes de pyrène et du NO_2 (≈ 50 ppbv).

On remarque que le signal de NO_2 décroît déjà dans l'obscurité de 4 % et que sous irradiation cette décroissance augmente jusqu'à 35% (dont 26% due à la photolyse de NO_2 en phase gazeuse).

Le spectromètre de masse à aérosol est mis en ligne à la sortie du tube à écoulement, le spectre de masse du système $(NH_4)_2SO_4$/pyrene et NO_2 dans l'obscurité indique la présence des fragments de pyrene en violet: m/z=203, 202, 201, 200 et m/z=101, 100 et de sulfate d'ammonium (rouge et orange) à l'obscurité (figure V.30), aucun fragment du NOx en phase gazeuse est détecté par l'AMS.

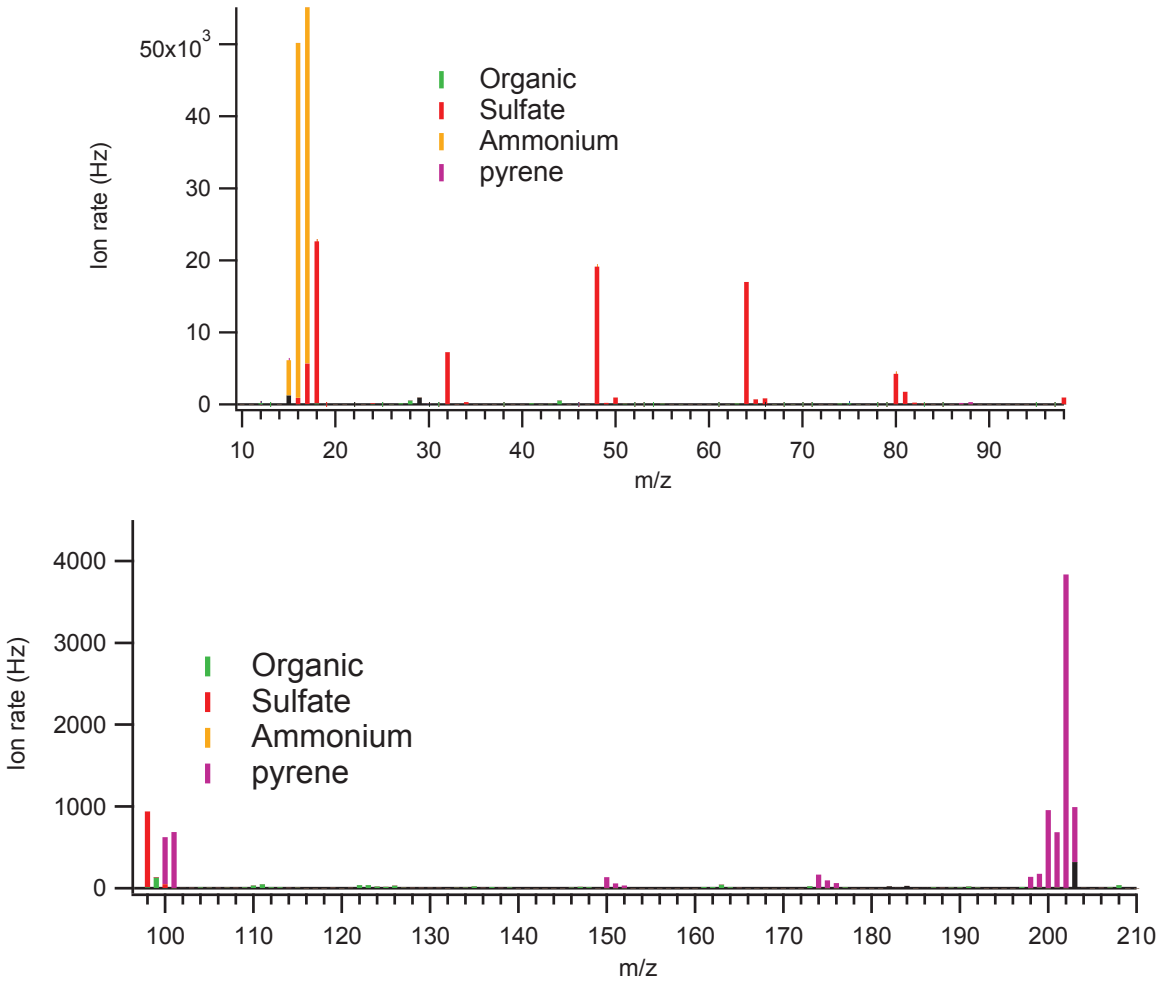


Figure V.30. Spectre de masse des particules de pyrene et de sulfate d'ammonium à l'obscurité: en haut spectre de masse allant de 10 à 100 et en bas spectre allant de 100 à 210.

Cependant, de nouveaux fragments sont détectés par l'AMS après irradiation UV-A tel que montré dans la figure V.31: les signaux des fragments m/z=30 (assigné a NO^+) et m/z=46 (assigné a NO_2^+) sont observés en phase particulaire.

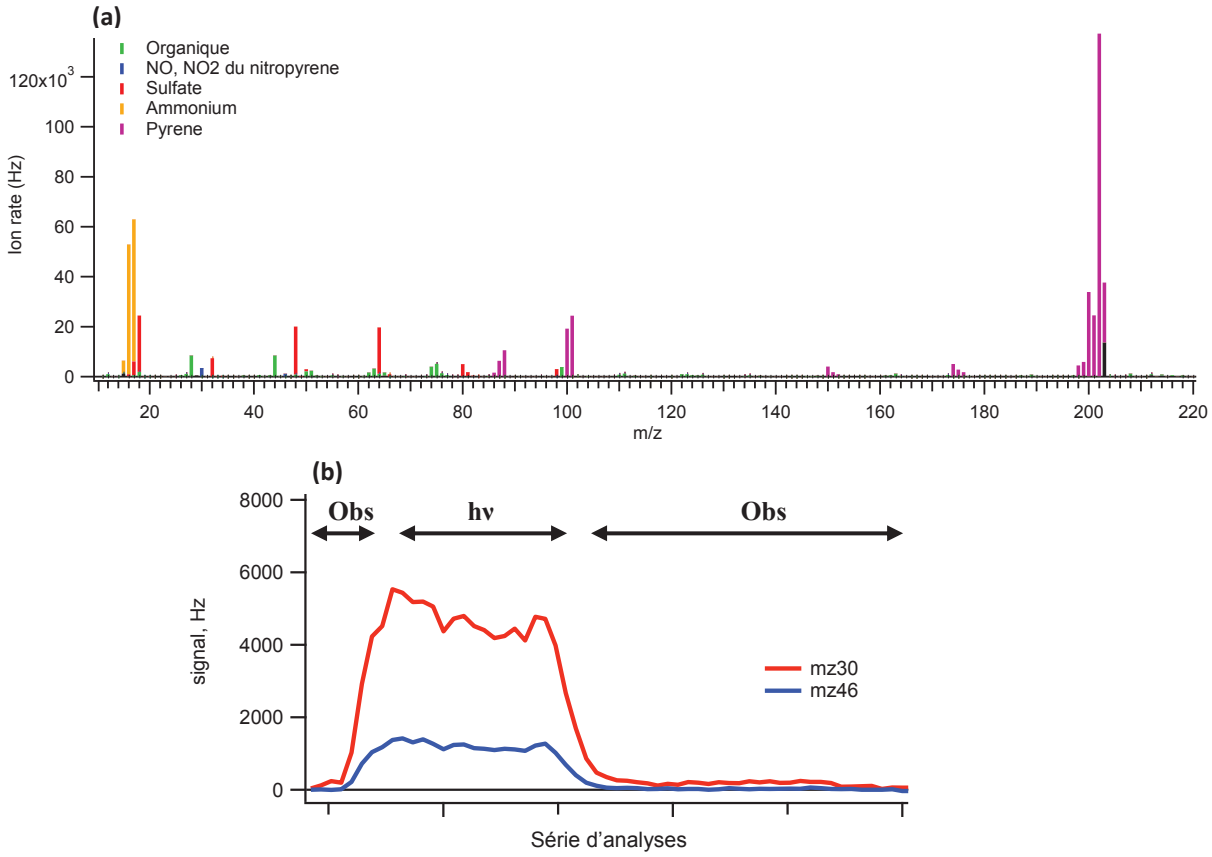


Figure V.31a. Spectre de masse obtenu après exposition des particules à NO_2 sous illumination UV-A.V.31b: évolution temporelle des signaux à m/z 30 et m/z 46.

L'augmentation de la concentration des signaux m/z=30 et m/z=46 observée avec l'AMS permet de supposer la formation des nitro-derivés pendant l'exposition des particules contenant du pyrene à NO_2 sous illumination UV-A. Pour tester cette supposition, 20 mg de 1-nitropyrène sont solubilisés dans 100 mL d'une solution éthanol:eau (25:75), qui est ensuite vaporisée et analysée par l'AMS avec un impact électronique de 70 eV. Les spectres AMS de 1-nitropyrène avec un impact électronique de 70 eV confirment la fragmentation du composé avec des fragments à m/z 30 et 46; les fragments de masse m/z 247 et 217 spécifiques du 1-nitropyrène ne sont pas observés dans nos conditions expérimentales. Pour cela, la formation du 1-nitropyrene n'est qu'une hypothèse à démontrer dans un travail ultérieur.

Tous ces résultats permettent de conclure que la surface macroscopique est en partie comparable à celle des particules, avec une capture de NO_2 par les particules de sulfate d'ammonium/pyrène et la formation de NO dans la phase gazeuse, alors que des traces 1-

nitropyrene peuvent être formés suite à l'observation des fragments m/z=30 et m/z=46. Pour cela, l'étude devrait être poursuite par plusieurs étapes:

- travailler à un impact électronique plus bas (30-35eV) pour réduire la fragmentation des nitro-derivés et possiblement détecter leur signal moléculaire.
- essayer de tester la possibilité de formation de l'acide nitreux en mettant le piège de carbonate à la sortie du tube à écoulement,
- varier l'humidité du système,
- tester la réactivité de l'ozone sur ces particules,
- évaluer le résultat de la réactivité combinée de NO_2 et de l'ozone.

Conclusions et perspectives

Ce travail a été consacré à l'étude de l'impact de la lumière sur la chimie hétérogène entre les gaz traces (NO_2) et la surface urbaine. Cette étude est une des premières tentatives de tester la photoréactivité des gaz traces avec le dépôt urbain complexe.

Les coefficients de capture de NO_2 en présence de la lumière calculés sur différentes surfaces simulant le dépôt urbain (pyrène, pyrène/KNO_3, pyrène/Fe_2O_3, pyrène/KNO_3/Fe_2O_3) ont permis de montrer que la réaction hétérogène de NO_2 sur ces surfaces conduit à sa réduction. Le NO_2 est converti en phase gazeuse pour former le NO et l'acide nitreux HNO_2. L'acide nitreux est considéré comme une source importante du radical hydroxyle dans la troposphère par sa dissociation. Par mesure de ces coefficients de capture à la radiation solaire, on peut estimer une formation d'acide nitreux de l'ordre de 130 $pptv.h^{-1}$ pour le film de pyrène/KNO_3 et 11 $pptv.h^{-1}$ pour le film de pyrène/KNO_3/Fe_2O_3. L'analyse de la phase solide après réaction a permis l'obtention de l'ion nitrite observé en Chromatographie Ionique et le 1-nitropyrene pour les deux premiers systèmes. L'émission de l'acide nitreux est observée directement par illumination UV du dépôt contenant le nitrate de potassium dans une atmosphère libre de NO_2.

Le coefficient de capture calculé augmente avec la diminution de la concentration de NO_2. De plus, il augmente linéairement avec le flux photonique appliqué, ce qui montre la nature photochimique de ce processus. Pour cette raison, le mécanisme proposé implique l'état électroniquement excité du pyrène (Py^* et $(Py\text{-}Py)^*$). Le film complexe simulant le dépôt urbain possède un coefficient de capture maximale à 30 – 35 % d'humidité relative. Ces résultats obtenus sur des surfaces macroscopiques simulant le dépôt urbain ont le même comportement des vraies surfaces collectées.

Tous ces résultats impliquent que la présence des HAPs dans le dépôt urbain joue un rôle important dans la dépollution de l'air urbain par la conversion de NO_2 en HONO et NO. De plus, la présence des oxydes dans le film favorise les processus de dégradation des organiques en les transformant dans des composés susceptibles de réagir avec les gaz en traces dans l'atmosphère.

La dernière partie de cette étude permet la caractérisation de telles réactions photoinduites, non pas sur des films macroscopiques mais sur des particules nanométriques

en suspension dans l'air afin de caractériser si la forme du substrat a une influence sur nos observations. Ces travaux semblent mettre en évidence une réactivité comparable à celle obtenue pour les surfaces macroscopiques.

La principale conclusion de ce travail implique que le dépôt urbain contenant des HAPs peut jouer un rôle important dans la dégradation des polluants de l'air urbain à travers la conversion de NO_2 sur ces surfaces en HONO et NO et à travers des processus de re**NOx**ification.

Il serait intéressant comme perspectives de ce travail:

- de tester la réactivité de ce dépôt urbain avec d'autres gaz en traces existants dans la troposphère tels l'ozone et le SO_2,
- de simuler ce dépôt urbain avec d'autres composés organiques tels les composés carbonylés et aliphatiques,
- d'analyser la phase gazeuse suite aux réactions photosensibilisées des matières organiques atmosphériques à la surface urbaine. L'analyse de la phase gazeuse pourra se faire au moyen d'outils comme la spectrométrie de masse (PTR MS),
- de poursuivre la réactivité de la phase particulaire vis-à-vis de la lumière et des gaz en traces:
    - travailler à un impact électronique plus bas (30-35eV) pour réduire la fragmentation des nitro-derivés et possiblement détecter leur signal moléculaire,
    - essayer de tester la possibilité de formation de l'acide nitreux en mettant le piège de carbonate à la sortie du tube à écoulement,
    - varier l'humidité du système,
    - tester la réactivité de l'ozone sur ces particules,
    - évaluer le résultat de la réactivité combinée de NO_2 et de l'ozone.

Références

Ackerman, A. S., et al. (2000), Reduction of tropical cloudiness by soot, *Science*, *288*(5468), 1042-1047.

Alfonso, L., and G. B. Raga (2002), Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry. Part 1. Sulfur cycle, *Atmos. Res.*, *62*(1-2), 33-55.

Allegrini, I., et al. (1994), Measurement of atmospheric nitric-acid in gas-phase and nitrate in particulate matter by means of annular denuders, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *54*(3), 183-201.

Ammann, M., et al. (1998), Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, *Nature*, *395*(6698), 157-160.

Ammann, M., et al. (2003), Effects of reversible adsorption and Langmuir-Hinshelwood surface reactions on gas uptake by atmospheric particles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *5*(2), 351-356.

Ammann, M., et al. (2005), Nitrogen dioxide multiphase chemistry: Uptake kinetics on aqueous solutions containing phenolic compounds, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *7*(12), 2513-2518.

Andreae, M. O., and D. Rosenfeld (2008), Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Science Reviews*, *89*(1-2), 13-41.

Anyanwu, E. (1999), Complex interconvertibility of nitrogen oxides (NO_X): impact on occupational and environmental health, *Reviews on environmental health*, *14*(3), 169-185.

Arens, F., et al. (2001), Heterogeneous reaction of NO_2 on diesel soot particles, *Environ. Sci. Technol.*, *35*(11), 2191-2199.

Atkinson, R., et al. (2000), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VIII, halogen species - IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *29*(2), 167-266.

Bashkova, S., and T. J. Bandosz (2009), Adsorption/Reduction of NO_2 on graphite oxide/iron composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *48*(24), 10884-10891.

Benniston, A. C., et al. (2007), Intramolecular excimer formation and delayed fluorescence in sterically constrained pyrene dimers, *Chem.-Eur. J.*, *13*(16), 4665-4674.

Berglund, M., et al. (1993), Health risk-evaluation of nitrogen-oxides, *Scandinavian Journal of Work Environment & Health*, *19*, 1-72.

Bertram, A. K., et al. (2001), The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest, *The Journal of Physical Chemistry A*, *105*(41), 9415-9421.

Bidleman, T. F. (1988), Atmospheric processes - wet and dry deposition of organic-compounds are controlled by their vapor particle partitionning, *Environ. Sci. Technol.*, *22*(4), 361-367.

Bolte, S., et al. (2004), Human exposure to respirable manganese in outdoor and indoor air in urban and rural areas, *J. Toxicol. Env. Health Part A*, *67*(6), 459-467.

Braun, A. M., Maurette, M.T., Oliveros, E., (1983), *Technologie Photochimique*.

Brigante, M., et al. (2008), Photoenhanced uptake of NO_2 by pyrene solid films, *J. Phys. Chem. A*, *112*(39), 9503-9508.

Butler, J. D., and P. Crossley (1981), Reactivity of polycyclic aromatic-hydrocarbons adsorbed on soot particles, *Atmos. Environ.*, *15*(1), 91-94.

Butt, C. M., et al. (2004), Semivolatile organic compounds in window films from lower Manhattan after the September 11th World Trade Center attacks, *Environ. Sci. Technol.*, *38*(13), 3514-3524.

Calvert, J. G. P., J.N., Jr. (1967), *Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc.

Cantrell, B. K., and K. T. Whitby (1978), Aerosol size distributions and aerosol volume formation for a coal-fired power-plant plume, *Atmos. Environ.*, *12*(1-3), 323-333.

Chan, W. T., and I. P. Hamilton (2003), Mechanisms for the ozonolysis of ethene and propene: Reliability of quantum chemical predictions, *J. Chem. Phys.*, *118*(4), 1688-1701.

Chen, H. H., et al. (2011a), Heterogeneous Photochemistry of Trace Atmospheric Gases with Components of Mineral Dust Aerosol, *J. Phys. Chem. A*, *115*(4), 490-499.

Chen, H. H., et al. (2011b), A Kinetic Study of Ozone Decomposition on Illuminated Oxide Surfaces, *J. Phys. Chem. A*, *115*(43), 11979-11987.

Chu, L., and C. Anastasio (2003), Quantum yields of hydroxyl radical and nitrogen dioxide from the photolysis of nitrate on ice, *J. Phys. Chem. A*, *107*(45), 9594-9602.

Cooney, D. O., et al. (1974), Analyses of mass-transfer in hemodialyzers for laminar blood-flow and homogeneous dialysate, *Chemical Engineering Science*, *29*, 1731-1738.

Cornell, R. M., Schwertmann, U., (1996), *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH: Weinheim.

Cotham, W. E., and T. F. Bidleman (1995), Polycyclic aromatic-hydrocarbons and polychlorinated-biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake-Michigan, *Environ. Sci. Technol.*, *29*(11), 2782-2789.

Cundal, R. B. G., A. (1970), *Photochemistry*, Th. Nelson & Sons ltd.

Diamond, M. L., et al. (2000), Evidence for organic film on an impervious urban surface: characterization and potential teratogenic effects, *Environ. Sci. Technol.*, *34*(14), 2900-2908.

Diamond, M. L., and E. Hodge (2007), Urban contaminant dynamics: from source to effect, *Environ. Sci. Technol.*, *41*(11), 3796-3800.

Domine, F., and P. B. Shepson (2002), Air-snow interactions and atmospheric chemistry, *Science*, *297*(5586), 1506-1510.

Donaldson, D. J., et al. (2005), Uptake and reaction of atmospheric organic vapours on organic films, *Faraday Discuss.*, *130*, 227-239.

Donaldson, D. J., and V. Vaida (2006), The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes, *Chem. Rev.*, *106*(4), 1445-1461.

Donaldson, D. J., and K. T. Valsaraj (2010), Adsorption and reaction of trace gas-phase organic compounds on atmospheric water film surfaces: A Critical Review, *Environ. Sci. Technol.*, *44*(3), 865-873.

Donaldson, K., et al. (1998), Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury, *J. Aerosol. Sci.*, *29*(5-6), 553-560.

East, A. L. L., and E. C. Lim (2000), Naphthalene dimer: Electronic states, excimers, and triplet decay, *J. Chem. Phys.*, *113*(20), 8981-8994.

Esteve, W., et al. (2004), Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO_2 and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles, *Atmos. Environ.*, *38*(35), 6063-6072.

Esteve, W., et al. (2006), Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO_2 and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a, *Atmos. Environ.*, *40*(2), 201-211.

Fan, Z. H., et al. (1996), Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, *30*(9), 2821-2827.

Fasnacht, M. P., and N. V. Blough (2003), Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution, *Aquatic Sciences*, *65*(4), 352-358.

Fendel, W., et al. (1995), Interaction between carbon or iron aerosol-particles and ozone, *Atmos. Environ.*, *29*(9), 967-973.

Fenske, J. D., et al. (2000), The pressure dependence of the OH radical yield from ozone-alkene reactions, *J. Phys. Chem. A*, *104*(33), 7821-7833.

Finlayson-Pitts, B., Pitts, J., (2000), *Chemistry of upper and lower atmosphere*.

Fox, M. A., Chanon, M. (1988), *Photoinduced electron transfer*, Part A ed., Elsevier Science Publishers.

Frampton, M. W., et al. (1999), Ozone exposure increases aldehydes in epithelial lining fluid in human lung, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, *159*(4), 1134-1137.

Fraser, M. P., et al. (1998), Air quality model evaluation data for organics. 5. C-6-C-22 nonpolar and semipolar aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, *32*(12), 1760-1770.

Fuller, E. N., et al. (1969), Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections, *Journal of Physical Chemistry*, *73*(11), 3679-3685.

George, C., et al. (2005), Photoenhanced uptake of gaseous NO_2 on solid-organic compounds: a photochemical source of HONO?, *Faraday Discuss.*, *130*, 195-210.

Gingrich, S. E., et al. (2001), Atmospherically Derived organic surface films along an urban-rural gradient, *Environ. Sci. Technol.*, *35*(20), 4031-4037.

Goldstein, S., and J. Rabani (2007), Mechanism of nitrite formation by nitrate photolysis in aqueous solutions: The role of peroxynitrite, nitrogen dioxide, and hydroxyl radical, *J. Am. Chem. Soc.*, *129*(34), 10597-10601.

Gollnick, K., and G. O. Schenck (1964), Mechanism and stereoselectivity of photosensitized oxygen transfer reactions, *Pure and Applied Chemistry 9*, 507-525.

Goudie, A. S., and N. J. Middleton (2001), Saharan dust storms: nature and consequences, *Earth-Science Reviews*, *56*(1-4), 179-204.

Grannas, A. M., et al. (2004), Photochemistry and nature of organic matter in Arctic and Antarctic snow, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *18*(1), 10.

Grassian, V. H. (2002), Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: Implications for the chemical balance of the troposphere, *J. Phys. Chem. A*, *106*(6), 860-877.

Grosjean, D., et al. (1983), Interactions of polycyclic aromatic-hydrocarbons with atmospheric pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, *17*(11), 673-679.

Gross, S., and A. K. Bertram (2008), Reactive uptake of NO_3, N_2O_5, NO_2, HNO_3, and O_3 on three types of polycyclic aromatic hydrocarbon surfaces, *J. Phys. Chem. A*, *112*(14), 3104-3113.

Gutzwiller, L., et al. (2002), Reaction kinetics of NO_2 with resorcinol and 2,7-naphthalenediol in the aqueous phase at different pH, *J. Phys. Chem. A*, *106*(50), 12045-12050.

Hall, T. C., and F. E. Blacet (1952), Separation of the absoprtion spectra of NO_2 and N_2O_4 in the range of 2400-5000A°, *J. Chem. Phys.*, *20*(11), 1745-1749.

Handley, S. R., et al. (2007), Photochemical loss of nitric acid on organic films: A possible recycling mechanism for NO_x, *Environ. Sci. Technol.*, *41*(11), 3898-3903.

Harker, A. B., et al. (1977), Photodissociation quantum yield of NO_2 in region 375 to 420 nm, *Chem. Phys. Lett.*, *50*(3), 394-397.

Harley, R. A., and G. R. Cass (1994), Modelling the concentrations of gas-phase toxic organic air-pollutants - direct emissions and atmospheric formation, *Environ. Sci. Technol.*, *28*(1), 88-98.

Harrison, R. M., and M. Jones (1995), The chemical-composition of airborne particles in the UK atmosphere, *Sci. Total Environ.*, *168*(3), 195-214.

Harrison, S. P., et al. (2001), The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future, *Earth-Science Reviews*, *54*(1-3), 43-80.

Hearn, J. D., and G. D. Smith (2004), Kinetics and product studies for ozonolysis reactions of organic particles using aerosol CIMS, *J. Phys. Chem. A*, *108*(45), 10019-10029.

Helm, P. A., and T. F. Bidleman (2003), Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada, *Environ. Sci. Technol.*, *37*(6), 1075-1082.

Herkstroeter, W. G., et al. (1964), Mechanisms of photochemical reactions in solution. Values of triplet excitation energies of selected sensitizers, *J. Am. Chem. Soc.*, *86*(21), 4537-4540.

Hodge, E. M., et al. (2003), Sticky windows: Chemical and biological characteristics of the organic film derived from particulate and gas-phase air contaminants found on an urban impervious surface, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *44*(4), 421-429.

Hoffmann, P., et al. (1996), Speciation of iron in atmospheric aerosol samples, *J. Aerosol. Sci.*, *27*(2), 325-337.

Hoigne, J., and H. Bader (1983), Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic-compounds in water .1. Non-dissociating organic-compounds, *Water Res.*, *17*(2), 173-183.

Honrath, R. E., et al. (1999), Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, *26*(6), 695-698.

Jacob, D. J. (2000), Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, *34*(12-14), 2131-2159.

Jacobi, H.-W., and B. Hilker (2007), A mechanism for the photochemical transformation of nitrate in snow, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *185*(2-3), 371-382.

Jammoul, A., et al. (2008), Photosensitized heterogeneous chemistry of ozone on organic films, *The Journal of Physical Chemistry A*, *112*(6), 1268-1276.

Jockel, P., et al. (2003), A discussion on the determination of atmospheric OH and its trends, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 107-118.

Kai, Z., et al. (2007), Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM10) in Beijing, *Atmos. Res.*, *84*(1), 67-77.

Kalberer, M., et al. (1999), Heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) on soot aerosol particles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *104*(D11), 13825-13832.

Kamens, R. M., et al. (1985), Factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles, *Environ. Int.*, *11*(2-4), 131-136.

Kanakidou, M., et al. (2000), Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *105*(D7), 9243-9254.

Katrib, Y., et al. (2005), Density changes of aerosol particles as a result of chemical reaction, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 275-291.

Kavarnos, G. J. (1990), Fundamental-concepts of photoinduced electron-transfer, *Top. Curr. Chem.*, *156*, 21-58.

Kavarnos, G. J. (1993), *Fundamentals of photoinduced electron transfer*, VCH, New York.

Khalizov, A. F., et al. (2010), Heterogeneous reaction of NO_2 on fresh and coated soot surfaces, *J. Phys. Chem. A*, *114*(28), 7516-7524.

Kikuchi, K., et al. (1990), Evidence of exciplex formation in acetonitrile, *Chem. Phys. Lett.*, *173*(5-6), 421-424.

King, M. D., et al. (2008), Oxidation of biogenic and water-soluble compounds in aqueous and organic aerosol droplets by ozone: a kinetic and product analysis approach using laser Raman tweezers, *Faraday Discuss.*, *137*, 173-192.

Kirchner, U., et al. (2000), FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 with soot, *J. Phys. Chem. A*, *104*(39), 8908-8915.

Kleffmann, J., et al. (1999), Heterogeneous conversion of NO_2 on carbonaceous surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *1*(24), 5443-5450.

Kubat, P., et al. (2000), Degradation of pyrene by UV radiation, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, *132*(1-2), 33-36.

Kurtz, A. C., et al. (2001), Accretion of Asian dust to Hawaiian soils: isotopic, elemental, and mineral mass balances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(12), 1971-1983.

Kwamena, N.-O. A., et al. (2006), Kinetic and Product Yield Study of the Heterogeneous Gasâ^'Surface Reaction of Anthracene and Ozone, *The Journal of Physical Chemistry A*, *110*(10), 3638-3646.

Kwamena, N. O. A., and J. P. D. Abbatt (2008), Heterogeneous nitration reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-hexane soot by exposure to $NO_3/NO_2/N_2O_5$, *Atmos. Environ.*, *42*(35), 8309-8314.

Lam, B., et al. (2005), Chemical composition of surface films on glass windows and implications for atmospheric chemistry, *Atmos. Environ.*, *39*(35), 6578-6586.

Law, N. L., and M. L. Diamond (1998), The role of organic films and the effect on hydrophobic organic compounds in urban areas: An hypothesis, *Chemosphere*, *36*(12), 2607-2620.

Leland, J. K., and A. J. Bard (1987), Photochemistry of colloidal semiconducting iron-oxide polymorphs, *Journal of Physical Chemistry*, *91*(19), 5076-5083.

Lelievre, S., et al. (2004), Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *6*(6), 1181-1191.

Li, F. B., et al. (2007), Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation, *Journal of Hazardous Materials*, *149*(1), 199-207.

Li, H. J., et al. (2010), Kinetics and mechanisms of heterogeneous reaction of NO_2 on $CaCO_3$ surfaces under dry and wet conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(2), 463-474.

Lim, E. C. (2002), Aromatic excimers as electron donors in photoinduced charge transfer processes, *Res. Chem. Intermed.*, *28*(7-9), 779-794.

Liu, Q.-T., et al. (2003a), Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore, *Environ. Pollut.*, *122*(1), 51-61.

Liu, Q. T., et al. (2003b), Characterization of polar organic compounds in the organic film on indoor and outdoor glass windows, *Environ. Sci. Technol.*, *37*(11), 2340-2349.

Lodge, J. P., Jr. (1991), *Symposium on Global Climatic Effects of Aerosols 11-13 October, 1989, Held at the 8th Annual Meeting of the American Association for Aerosol Research Reno-Sparks, Nevada 9-13 October, 1989. [In: Atmos. Environ., 1991; 25A(11)]*, 222 pp pp.

Longfellow, C. A., et al. (1999), Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO_2, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *104*(D11), 13833-13840.

Mack, J., and J. R. Bolton (1999), Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, *128*(1-3), 1-13.

Mao, Y., and J. K. Thomas (1992), Photochemical-reactions of pyrene on surfaces of gamma-alumina and silica-alumina, *Langmuir*, *8*(10), 2501-2508.

Marcus, R. A. (1965), Theory of electron-transfer reaction rates of solvated electrons, *J. Chem. Phys.*, *43*(10P1), 3477-3489.

Marcus, R. A. (1997), Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *438*(1-2), 251-259.

Massman, W. J. (1998), A review of the molecular diffusivities of H_2O, CO_2, CH_4, CO, O_3, SO_2, NH_3, N_2O, NO, AND NO_2 in air, O_2 AND N_2 near STP, *Atmos. Environ.*, *32*(6), 1111-1127.

Michel, A. E., et al. (2002), Heterogeneous and catalytic uptake of ozone on mineral oxides and dusts: A Knudsen cell investigation, *Geophys. Res. Lett.*, *29*(14), 4.

Michel, A. E., et al. (2003), Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts, *Atmos. Environ.*, *37*(23), 3201-3211.

Miet, K., et al. (2009), Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO_2: Kinetics, product yields and mechanism, *Atmos. Environ.*, *43*(4), 837-843.

Milford, J. B., and C. I. Davidson (1987), The sizes of particulate sulfate and nitrate in the atmosphere - A review, *Japca-the International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management*, *37*(2), 125-134.

Miller, J. H. (2005), Aromatic excimers: evidence for polynuclear aromatic hydrocarbon condensation in flames, *Proc. Combust. Inst.*, *30*, 1381-1388.

Mmereki, B. T., et al. (2004), Kinetics and products of the reaction of gas-phase ozone with anthracene adsorbed at the air-aqueous interface, *Atmos. Environ.*, *38*(36), 6091-6103.

Mogili, P. K., et al. (2006), Heterogeneous uptake of ozone on reactive components of mineral dust aerosol: An environmental aerosol reaction chamber study, *J. Phys. Chem. A*, *110*(51), 13799-13807.

Moise, T., and Y. Rudich (2002), Reactive uptake of ozone by aerosol-associated unsaturated fatty acids: Kinetics, mechanism, and products, *J. Phys. Chem. A*, *106*(27), 6469-6476.

Monge, M. E., et al. (2010a), Nitrogen dioxide removal and nitrous acid formation on titanium oxide surfaces-an air quality remediation process?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*(31), 8992-8999.

Monge, M. E., et al. (2010b), Light changes the atmospheric reactivity of soot, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *doi/10.1073/pnas.0908341107*.

Monge, M. E., et al. (2010c), Ozone Formation from Illuminated Titanium Dioxide Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, *132*(24), 8234-8235.

Myrdal, P. B., and S. H. Yalkowsky (1997), Estimating pure component vapor pressures of complex organic molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *36*(6), 2494-2499.

Ndour, M., et al. (2008), Photoenhanced uptake of NO_2 on mineral dust: Laboratory experiments and model simulations, *Geophys. Res. Lett.*, *35*(5), 5.

Ndour, M., et al. (2009), Photoreactivity of NO_2 on mineral dusts originating from different locations of the Sahara desert, *Phys Chem Chem Phys*, *11*(9), 1312-1319.

Net, S., et al. (2009), Heterogeneous light-induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, *43*(9), 1683-1692.

Nicolas, M., et al. (2009), Photochemistry of Atmospheric Dust: Ozone Decomposition on Illuminated Titanium Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, *43*(19), 7437-7442.

O'Dowd, C. D., et al. (1997), Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review, *Atmos. Environ.*, *31*(1), 73-80.

O'Dowd, C. D., et al. (2002), Aerosol formation: Atmospheric particles from organic vapours, *Nature*, *416*(6880), 497-498.

Perner, D., and U. Platt (1979), Detection of nitrous-acid in the atmosphere by differential optical-absorption, *Geophys. Res. Lett.*, *6*(12), 917-920.

Perraudin, E., et al. (2005), Kinetic study of the reactions of NO_2 with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles, *Atmos. Environ.*, *39*(35), 6557-6567.

Pitts, J. N., et al. (1978), Atmospheric reactions of polycyclic aromatic-hydrocarbons - facile of mutagenic nitro-derivates, *Science*, *202*(4367), 515-519.

Pitts, J. N., et al. (1985), Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic-hydrocarbons with dinitrogen pentaoxide, *Environ. Sci. Technol.*, *19*(11), 1115-1121.

Pryor, W. A., et al. (1984), Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) with nitrogen dioxide in solution. Support for an electron-transfer mechanism of aromatic nitration based on correlations using simple molecular orbital theory, *The Journal of Organic Chemistry*, *49*(26), 5189-5194.

Raja, S., and K. T. Valsaraj (2005), Heterogeneous oxidation by ozone of naphthalene adsorbed at the air-water interface of micron-size water droplets, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, *55*(9), 1345-1355.

Ravishankara, A. R. (1997), Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science*, *276*(5315), 1058-1065.

Ravishankara, A. R., and C. A. Longfellow (1999), Reactions on tropospheric condensed matter, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *1*(24), 5433-5441.

Rehm, D., and A. Weller (1969), Kinetics and mechanics of electron transfer during fluorescence quenching in acetonitrile, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie*, *73*(8-9), 834-349.

Reichert, D., et al. (2008), Study of the reaction of NOx and soot, on Fe_2O_3 catalyst in excess of O-2, *Applied Catalysis B-Environmental*, *80*(3-4), 248-259.

Reid, R. C., et al. (1987), *The properties of gases and Liquids*, 4t ed. Mc-Graw Hill, New York, 1987.

Reyes, C. A., et al. (2000), Photochemistry of pyrene on unactivated and activated silica surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, *34*(3), 415-421.

Rubasinghege, G., and V. H. Grassian (2009), Photochemistry of adsorbed nitrate on aluminum oxide particle surfaces, *J. Phys. Chem. A*, *113*(27), 7818-7825.

Schroeder, W. H., et al. (1987), Toxic trace-elements associated with airborne particulate matter - A review, *Japca-the International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management*, *37*(11), 1267-1285.

Sedlak, D. L., et al. (1997), The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, UK, *Atmos. Environ.*, *31*(16), 2515-2526.

Seidl, W. (2000), Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles, *Atmos. Environ.*, *34*(28), 4917-4932.

Sienfeld J.H., P. S. N. (1998), *atmospheric chemistry and physics*.

Sigman, M. E., et al. (1998), Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions, *Environ. Sci. Technol.*, *32*(24), 3980-3985.

Simoneit, B. R. T. (1989), Organic-matter of the troposphere .5. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *8*(3), 251-275.

Simpson, A. J., et al. (2006), Assessing the organic composition of urban surface films using nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Chemosphere*, *63*(1), 142-152.

Stadler, D., and M. J. Rossi (2000), The reactivity of NO_2 and HONO on flame soot at ambient temperature: The influence of combustion conditions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *2*(23), 5420-5429.

Steiner, W. E., et al. (2001), Electrospray ionization with ambient pressure ion mobility separation and mass analysis by orthogonal time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, *15*(23), 2221-2226.

Stemmler, K., et al. (2006), Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid, *Nature*, *440*(7081), 195-198.

Stemmler, K., et al. (2007), Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, *7*(16), 4237-4248.

Styler, S. A., et al. (2009), Photoenhanced ozone loss on solid pyrene films, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *11*(36), 7876-7884.

Sumner, A. L., and P. B. Shepson (1999), Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, *398*(6724), 230-233.

Suppan, P. (1992), The Marcus inverted region, *Top. Curr. Chem.*, *163*, 95-130.

Thornberry, T., and J. P. D. Abbatt (2004), Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas-phase product studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *6*(1), 84-93.

Torrents, A., et al. (1997), Atrazine photolysis: Mechanistic investigations of direct and nitrate mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay, *Environ. Sci. Technol.*, *31*(5), 1476-1482.

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

Tsigaridis, K., et al. (2006), Change in global aerosol composition since preindustrial times, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 5143-5162.

Underwood, G. M., et al. (1999), Transmission FT-IR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles, *J. Phys. Chem. A*, *103*(31), 6184-6190.

Underwood, G. M., et al. (2000), Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces with a Knudsen cell reactor, *J. Phys. Chem. A*, *104*(4), 819-829.

Underwood, G. M., et al. (2001a), A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles, *J. Phys. Chem. A*, *105*(27), 6609-6620.

Underwood, G. M., et al. (2001b), Heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *106*(D16), 18055-18066.

Usher, C. R., et al. (2003), Reactions on mineral dust, *Chem. Rev.*, *103*(12), 4883-4939.

van Zelm, R., et al. (2008), European characterization factors for human health damage of PM10 and ozone in life cycle impact assessment, *Atmos. Environ.*, *42*(3), 441-453.

Vione, D., et al. (2005), Aqueous atmospheric chemistry: Formation of 2,4-dinitrophenol upon nitration of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol in solution, *Environ. Sci. Technol.*, *39*(20), 7921-7931.

Vione, D., et al. (2006), Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter, *Chemical Society Reviews*, *35*(5), 441-453.

Wang, Y., et al. (2009), Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase, *Journal of Hazardous Materials*, *162*(2-3), 716-723.

Warneck, P. (1992), Chemistry and photochemistry in atmospheric water drops, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.*, *96*(3), 454-460.

Weller, A. (1968), Formation and properties of molecular complexes in excited state, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, *7*(2), 147-153.

Wu, C. H., et al. (1984), Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic-hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, *18*(8), 603-607.

Yamashit.S, et al. (1970), Studies of photochemical reactions using organic photosensitizers .1. Benzene-photosensitized decomposition of nitrous oxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *43*(8), 2332-2341.

Yu, S. C. (2000), Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review, *Atmos. Res.*, *53*(4), 185-217.

Zafiriou, O. C. (1974), Sources and reactions of OH and daughter radicals in seawater, *Journal of Geophysical Research*, *79*(30), 4491-4497.

Zelenay, V., et al. (2011), Increased steady state uptake of ozone on soot due to UV/Vis radiation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *116*, 11.

Zelenyuk, A., et al. (2010), Characterization of organic coatings on hygroscopic salt particles and their atmospheric impacts, *Atmos. Environ.*, *44*(9), 1209-1218.

Zellner, R., et al. (1990), Absolute OH quantul yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H_2O_2 at 308 and 351 nm in the temperature-range 278-353 K, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *10*(4), 411-425.

Zepp, R. G., et al. (1987), Nitrate-induced photooxidation of trave organic-chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.*, *21*(5), 443-450.

Annexe

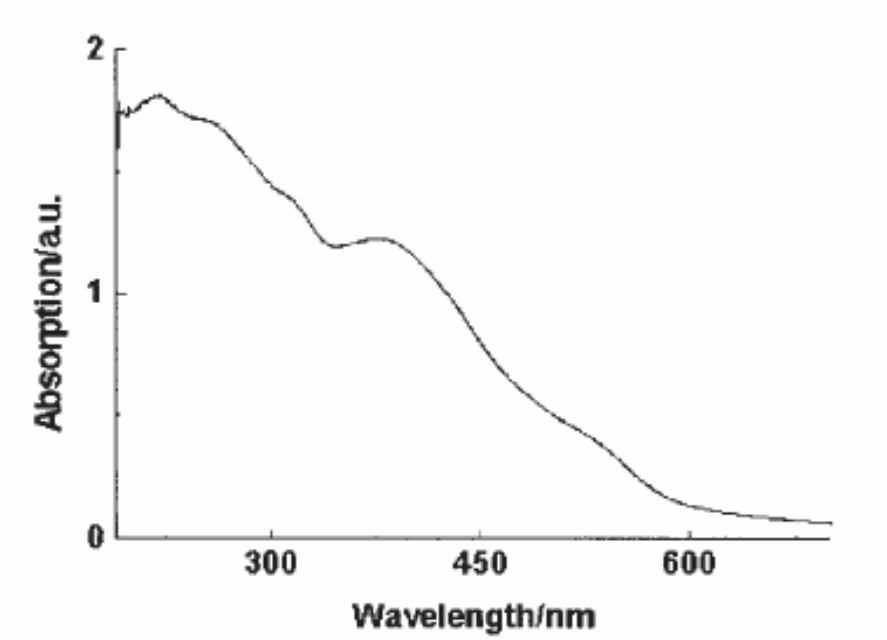


Figure A.3 : Spectre UV-Visible de Fe_2O_3 d'après Qian *et al.,* (2000),

Tension de vapeur, potentiels redox, l'énergie de l'état triplet des composés organiques utilisés dans cette étude

Tableau A.1: Tension de vapeurs

Composé	Tension de vapeur (Pa)
Benzophenone-4-acide carboxylique	0,10
Pyrene	0,08
Fluoranthene	-
Phénanthrène	0,091

Tableau A.2: Potentiels Redox

Composé	E_{ox}	E_{red}
Pyrene	+1,16	-2,09
Fluoranthene	+1,45	-1,74
Phénanthrène	+1,50	-2,44

Tableau A.3: Energie de l'état triplet

Composé	E_T (kJ.mol^{-1})
Pyrene	203
Phénanthrène	260

Calcul de la pression de vapeur saturante du pyrene:

$$\log P = -\frac{[56.5 - 19.2\log(\sigma) + 9.2\tau](T_m - T)}{19.1T} - \frac{[86.0 + 0.4\tau + 1421\mathrm{HBN}](T_b - T)}{19.1T} + \frac{[-90.0 - 2.1\tau]}{19.1}\left(\frac{T_b - T}{T} - \ln\frac{T_b}{T}\right)$$

T: Température utilisé en Kelvin
Tb: Température d'ébullition en Kelvin
Tm: Température de fusion en Kelvin

$$\tau = \sum(SP3 + 0{,}5SP2 + 0{,}5RING) - 1$$

$$HBN = \frac{\sqrt{OH + COOH} + 0{,}33\sqrt{NH2}}{MW}$$

σ : le nombre de rotation symétrique de la molécule

CHEMPHYSCHEM

DOI: 10.1002/cphc.201000540

Photoenhanced NO_2 Loss on Simulated Urban Grime

Rachid Ammar, Maria Eugenia Monge, Christian George, and Barbara D'Anna*[a]

The present study focuses on the heterogeneous reaction between gaseous NO_2 and solid pyrene/KNO_3 films, used as a simplified proxy of urban grime. This reaction is investigated under simulated atmospheric conditions with respect to relative humidity, NO_2 concentration and irradiation in a coated-wall flow-tube reactor. The geometric steady-state uptake coefficients γ_{geo} for pyrene/KNO_3 films exposed to 50 ppbv of NO_2 ranged from 1.12×10^{-7} in the dark to 2.67×10^{-6} under near-UV irradiation (300–420 nm) and decreased with increasing NO_2 concentration in the range 30–120 ppbv. NO_2 removal is linearly dependent on light intensity, with release of gas-phase NO and HONO. Analysis of the solid film by ion chromatography and GC–MS showed the formation of nitrite ions and traces of 1-nitropyrene. A light-induced reaction mechanism is proposed. The results discussed herein suggest that PAH-containing urban grime on windows and buildings may be a key player in urban air pollution.

1. Introduction

Solid and liquid particles are present everywhere in the Earth's atmosphere. Even though they represent a small volume fraction, their impact can be important, affecting the radiative balance of the planet, changing the atmospheric chemical composition and having health effects. Particles provide surfaces for heterogeneous reactions which influence the abundance and distribution of trace gases, affecting air quality in urban environments.[1,2] Condensed matter can even be found in films coating urban surfaces (e.g. roads and buildings), also called "urban grime". Although its chemical composition partly resembles that of urban aerosols,[3,4] its chemistry has been largely unexplored.

Several works highlighted the potential role of urban grime in controlling local air quality.[5–8] These films are composed of a complex mixture of organic and inorganic compounds.[3–5,9,10] The organic fraction, accounting for 5–10% of the total mass, contains a wide array of natural and anthropogenic chemicals including carbohydrates, aliphatic and aromatic compounds.[3–5,9–11] Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) account for approximately 20% of the organic mass of urban grime.[3,4] Sources of PAHs are incomplete combustion of fossil fuels,[12] wood burning,[13] and industrial processes.[14] Some of these PAHs are reported to have carcinogenic and mutagenic properties;[15–17] those bearing five or more aromatic rings are predominantly adsorbed onto particulate matter,[18] and therefore their lifetime and fate is strongly influenced by heterogeneous oxidative processes.[19–39] Recently, Raja and Valsaraj showed that particle-bound naphthalene and phenanthrene are degraded much faster than in the gas phase.[37] Pyrene was chosen as PAH proxy because it is found ubiquitously in urban polluted areas, together with phenanthrene and fluoranthene.[37] Inorganic compounds represent the major mass fraction of urban grime, and metals, sulfates and nitrates have been identified as the main components.[3,40] It is well known that deposited nitrate ions can further undergo direct photolysis affecting the atmosphere through release of volatile and reactive nitrogen compounds to the gas phase.[41,42]

Herein we present a detailed kinetic study of the heterogeneous reaction between NO_2 and a proxy of urban grime, namely, a mixture of pyrene and nitrate anions. This simplified proxy is one of the first attempts to approximate the complexity of a real urban film[20,21,43–45].

In the atmosphere, NO_2 removal occurs by photolysis, reaction with hydroxyl radicals and also through heterogeneous processes. Several studies have reported the heterogeneous/multiphase removal of NO_2 by organic and inorganic compounds present in liquid and solid phases.[19,23,36,46–57] In addition to these studies carried out under dark conditions, several recent works have shown that the heterogeneous loss of gas-phase molecules at surfaces containing photoreactive compounds may be significantly enhanced under illumination.[58–60] Soot, pyrene and humic acid promoted the photoenhanced heterogeneous removal of NO_2 producing both NO and HONO.[61–63]

The present work investigates, by means of a coated-wall flow tube, the reactivity of NO_2 on a simplified proxy of urban grime film composed of pyrene and nitrate anions under simulated atmospheric conditions, such as irradiation, relative humidity, pressure and gas-phase NO_2 concentration. The identified reaction products are nitric oxide, nitrous acid, nitrite ion and traces of 1-nitropyrene.

[a] R. Ammar, Dr. M. E. Monge, Dr. C. George, Dr. B. D'Anna
Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON)
UMR5256, Université de Lyon 1, CNRS
Villeurbanne, 69626 (France)
Fax: (33) 472448438
E-mail: barbara.danna@ircelyon.univ-lyon1.fr

WILEY ONLINE LIBRARY © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

2. Results and Discussion

Figure 1 shows the output of a typical experiment on a pyrene/KNO_3 film exposed to a continuous flow of 50 ppbv of NO_2 under dark and light conditions for a fixed length of the flow tube. Once a constant initial NO_2 concentration was established, the injector was withdrawn to a certain distance to expose a fraction of the pyrene/KNO_3 film to NO_2 in the dark, indicated at the top of the figure by a grey bar. Then, the lamps were switched on and a decrease of the NO_2 signal (sum of the NO_2 and HONO species) was observed, which remained constant during irradiation. To estimate the HONO produced under irradiation, an alkaline denuder was switched into the sample line, as illustrated in the figure. On turning off the lamps and moving the injector forward to its original position, the NO_2 concentration immediately returned to its initial value. A small amount of NO production was also observed under illumination. Note that NO_2 loss on nitrate, sulfate and perchlorate substrates in absence of pyrene and under the same irradiation conditions was negligible.

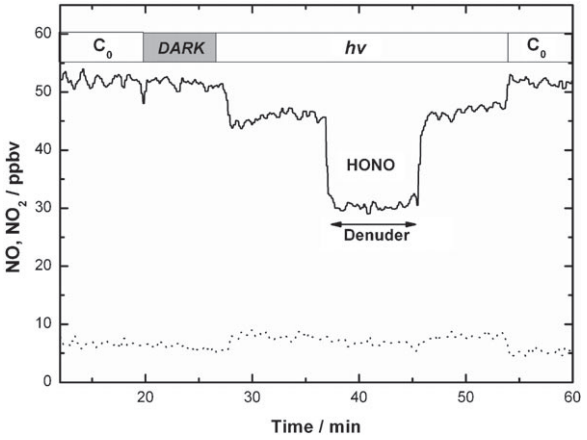


Figure 1. NO_2 variation (——) during exposure of a pyrene film in the dark and in the light. The HONO concentration is obtained as the difference in the detector NO_2 signal without and with the carbonate denuder in the sampling line. The NO formed is shown as a dotted line. The grey bar indicates exposure in the dark. The experimental steps are described in the text.

Table 1 summarizes the HONO and NO yields for pyrene films prepared with and without KNO_3. In all cases errors are at 1σ precision. Within this uncertainty, the yields are independent of the initial gas-phase NO_2 concentration over the range 30–120 ppbv. The sum of HONO and NO yields does not exceed 50% of the NO_2 conversion. The mean NO yield obtained for both substrates accounts for 8% of the NO_2 loss, and the mean HONO yield accounts for 36 ± 10% or 21 ± 10% depending on the presence of nitrate anions in the substrate. These values suggest that some non-volatile compounds may be formed during the heterogeneous reaction, as already reported in the case of soot and various PAHs.[30,61,62,64,65]

Table 1. Uptake coefficients and HONO and NO yields obtained from the reaction of NO_2 with pyrene and pyrene/KNO_3 films for different initial gas-phase NO_2 concentrations. Errors are of 1σ precision.

$[NO_2]_0$ [ppbv]	$10^6\gamma_{geo}$	HONO yield [%]	NO yield [%]
34 (pyrene/KNO_3)	2.6 ± 0.2	28 ± 5	5 ± 2
51 (pyrene/KNO_3)	1.8 ± 0.3	39 ± 8	10 ± 2
75 (pyrene/KNO_3)	1.5 ± 0.1	44 ± 2	8 ± 2
102 (pyrene/KNO_3)	1.16 ± 0.04	34 ± 3	12 ± 2
33 (pyrene)	3.7 ± 0.1	21 ± 6	4 ± 1
45 (pyrene)	3.2 ± 0.4	26 ± 8	12 ± 2
68 (pyrene)	2.58 ± 0.04	20 ± 6	8 ± 2
117 (pyrene)	1.5 ± 0.2	18 ± 5	9 ± 2

Figure 2 illustrates the effect of gas-phase NO_2 concentration on the reactive uptake coefficients for the two systems studied. In both cases the NO_2 loss decreases with increasing gas-phase NO_2 concentration over the range of 30–120 ppbv of NO_2. The plot suggests that pure pyrene films are more reactive towards NO_2, having uptake coefficients γ_{geo} 1.7 times higher than in the presence of nitrate. This difference may be related to a lower number of accessible pyrene sites on the surface of the film with nitrate. Future studies will be performed on the characterization of the surface morphology of these complex systems. Besides, the presence of nitrate may increase the amount of water retained in the film,[66] decreasing the NO_2 uptake. Higher HONO yields were obtained for nitrate-containing films exposed to NO_2 under irradiation (Table 1). As shown in Figure 3, this is explained by the direct HONO release from a pyrene/KNO_3 film when exposed to pure air (i.e. without NO_2 as HONO precursor) under near-UV irradiation, while pure nitrate film does not emit any detectable NO or HONO under the experimental conditions (not shown in Figure 3). Experiments with longer exposure times showed that about 60% of nitrate present in the film was converted to nitrous acid after two hours of exposure to light and air. This is in agreement with a recent finding on an acridine/HNO_3 film, for which enhanced loss of nitrate is reported during irradiation with an Xe lamp; the authors therefore suggest a photosensitized renoxification process, even if direct measurements of NO_y/NO_x was not reported.[67]

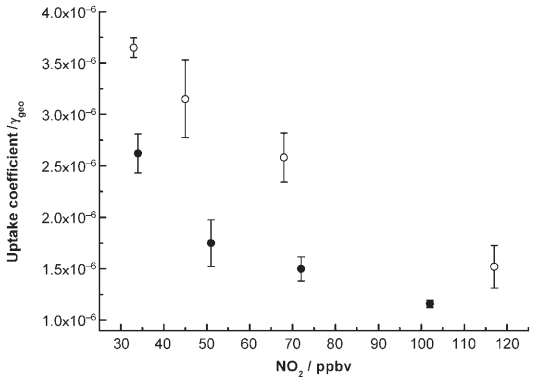


Figure 2. Steady-state uptake coefficients for the heterogeneous reaction of NO_2 with pyrene films (○) and pyrene/nitrate films (●) under irradiation as a function of the initial NO_2 concentration. Error bars are of 1σ precision.

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

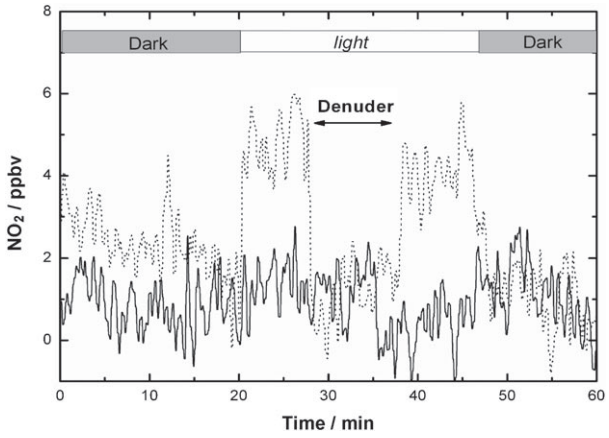


Figure 3. NO_2 signal during exposure of the solid pyrene/KNO_3 films (•••••) and pyrene (——) to air and near-UV illumination. HONO emission is only observed for the pyrene/KNO_3 film. The pyrene film shows the noise of the detector signal.

NO_2 can be photodissociated with unit quantum yield in the wavelength region emitted by the lamps (300–420 nm),[68,69] but this removal pathway is negligible for the residence time of 6 s typical of our experimental conditions. An estimation of the photolysis rate constant of $J = 1.24 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ gives rise to a loss of 0.7% of the total NO_2. In addition ozone production was not detected (by using a UV photometric analyser at the exit of the coated flow-tube reactor).

As shown in Figure 4, the photo-enhanced NO_2 uptake increases linearly with increasing irradiance, varying from $(8.0 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ to $(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ depending on the number of lamps used. These γ_{geo} values are between 7 and 15 times higher than the uptake under dark conditions. If the linearity found in Figure 4 is extrapolated to the solar spectral irradiance at the Earth's surface under near-UV irradiation, the geometric uptake coefficient derived at 50 ppbv of NO_2 becomes $(8.8 \pm 0.5) \times 10^{-6}$. This result can be used to estimate the HONO source strength of urban grime proxies, giving a production rate of 130 pptv h^{-1} by assuming that only 1% of a street-canyon surface with 10 m street width and 20 m building height is covered by pyrene/nitrate films (which might be a conservative assumption). Taking into account these approximations, PAHs mixed with nitrate may contribute to photochemical pollution of urban air. A similar linear dependence of gas-phase loss upon irradiation has previously been observed for the reaction of O_3 on benzophenone films,[58] humic acid films and aerosols,[70] and NO_2 on humic acid[71] and soot[62] films.

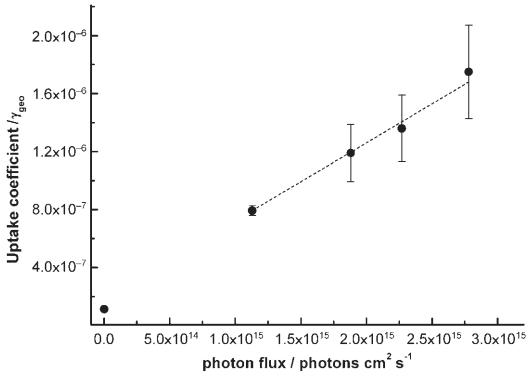


Figure 4. Effect of irradiation intensity on the uptake coefficient for the heterogeneous reaction of NO_2 and pyrene/KNO_3 film when exposed to 51 ppbv of NO_2. The point at zero irradiance shows the result under dark conditions. Error bar are of 1σ precision.

After six hours exposure to NO_2 and near-UV irradiation, pyrene and pyrene/KNO_3 films were dissolved in methanol and analysed by ion chromatography (IC) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC–MS), which indicated formation NO_2^- and 1-nitropyrene (Figure 5), respectively. Quantification of nitrite anion yielded 0.17 ± 0.03 μmol for the treated pyrene film and 0.11 ± 0.03 μmol for the treated pyrene/KNO_3 system when 210 ± 40 μmol of NO_2 was consumed under irradiation. Previous studies performed in the dark reported the production of nitro-PAHs as a result of their reaction with much higher NO_2 concentrations than were used in the present work.[30,36,72]

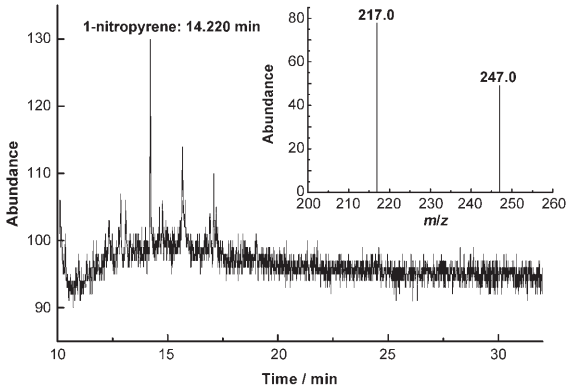


Figure 5. Chromatogram and mass spectrum of 1-nitropyrene observed after analysis of the treated film.

On the basis of these experimental results, a simplified reaction mechanism is proposed to explain the photoenhanced conversion of NO_2 on pyrene and pyrene/KNO_3 films to HONO, NO, NO_2^- and traces of 1-nitropyrene. As discussed in previous studies,[61,62] the heterogeneous reaction may proceed via electron transfer from electronically excited states of pyrene (Py*) to NO_2. This mechanism may lead to the formation of nitrite and 1-nitropyrene (1NPy), as indicated in Equations (1)–(4). HONO may be formed by acid–base reaction involving NO_2^- [Eq. (5)]. The photostability of nitrite was tested by irradiating a $NaNO_2$ deposit under a flow of humid air: detection of both HONO and NO support the additional pathways shown in Equations (5) and (6). The photostability of NO_3^- was also tested by irradiating a KNO_3 deposit under humid air. No NO_y was observed upon irradiation, at least within our detection limit, suggesting that, nitrate photolysis is a negligible pathway. Previous work suggested that NO production can arise

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

from decomposition of HONO adsorbed at the film surface.[51,65] Curiously, irradiation of pyrene/KNO_3 film gave rise exclusively to HONO, which is not consistent with the previously reported observations. Solid films are characterized by high concentrations of the photosensitizers (at least for the pure pyrene film), and excimer formation/reaction cannot be excluded: in this case Py* should be replaced by $(Py)_2$*.

$$Py \xrightarrow{h\nu} Py^* \quad (1)$$

$$Py^* + NO_2 \rightarrow [Py^+ - NO_2^-] \quad (2)$$

$$[Py^+ - NO_2^-] \rightarrow Py^+ + NO_2^- \quad (3)$$

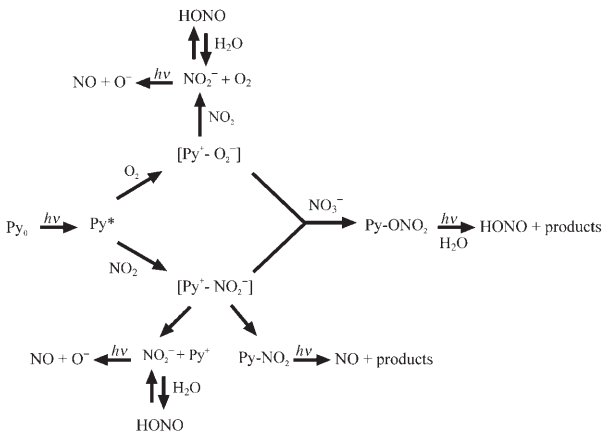
$$[Py^+ - NO_2^-] \rightarrow 1NPy \quad (4)$$

$$NO_2^- + H^+ \rightleftharpoons HONO \quad (5)$$

$$NO_2^- \xrightarrow{h\nu} NO + O^- \quad (6)$$

$$Py^+ + H_2O \rightarrow Products \quad (7)$$

The possible pathways postulated in the present work are summarized in Scheme 1. Photoexcited pyrene species may also react with O_2, as reported for the photodegradation of



Scheme 1. Proposed reaction pathways.

polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution via triplet (^{3}P*), and singlet (^{1}P*) excited states at sufficiently high concentrations.[73,74] Both photodegradation of pyrene in water[75] and photooxidation of pyrene at the solid/air interface of silica gel[76] were suggested to proceed via a pyrene radical cation formed by electron transfer from the excited triplet state of pyrene to oxygen. These studies suggest that electronically activated pyrene (Py*) may also undergo electron transfer to O_2, supporting the formation of oxygenated derivates.[76,77] However, these products were not detected by GC-MS in the present work. As discussed by Styler et al., this is a minor pathway in the case of solid pyrene films.[60]

Additionally, considering the higher HONO yields obtained for pyrene/KNO_3 films exposed to NO_2 under irradiation, we suggest that nitrate anions may react with the pyrene radical cation to form an intermediate (Py-ONO_2)[19] leading to HONO under irradiation. Regarding HONO emission from irradiated pyrene/KNO_3 films with only air as carrier gas, it cannot be attributed to photolysis of the nitrate anion because, as was mentioned above, that process is negligible under our experimental conditions. Moreover, no NO_x emission was detected for this system, and this suggests that, as previously discussed, pyrene radical cation may react with nitrate, leading to HONO formation under irradiation. The mechanistic picture given in the paper remains highly speculative; the lack of reaction products in the condensed phase complicates any explanation of the fate of pyrene after electron transfer.

3. Conclusions

We have presented a detailed kinetic study of NO_2 loss on a proxy of urban grime, containing a mixture of pyrene and nitrate. This mixture is an attempt to simulate the complexity of a real urban film. The heterogeneous reaction between NO_2 and solid pyrene/KNO_3 films was examined from the gas-phase perspective by using a coated flow-tube system surrounded by UV lamps (300–420 nm) and from the solid-phase perspective by analysing the treated films by IC and GC–MS. Nitrite anion and traces of 1-nitropyrene were detected in the solid phase, whereas NO and HONO were detected as gas-phase products, the latter being an important OH source in the troposphere through photodissociation. Moreover, HONO is directly released from solid pyrene/KNO_3 films under irradiation in a NO_2-free atmosphere. The steady-state reactive uptake coefficient increases linearly with increasing irradiance, which shows the photo-induced nature of the process. For that reason, the suggested mechanism involves electronically activated pyrene species [Py* and $(Py)_2$*] acting as a photoreducing agent. An estimation of the HONO production rate indicates that the NO_2 reaction on irradiated pyrene/KNO_3 films contribute as an HONO source. The outcome of this study implies that urban grime containing PAHs may be a key player in urban air pollution through conversion of NO_2 to HONO and NO and through an enhanced renoxification process.

Experimental Section

Samples: Pyrene/KNO_3 films were prepared by depositing on the inside walls of a Pyrex tube an aliquot (500 μL) of a methanolic solution containing pyrene (24.7 mmol L^{-1}) and KNO_3 (148.3 mmol L^{-1}). Pyrene films were prepared by depositing an aliquot (300 μL) of pyrene dissolved in methanol (24.7 mmol L^{-1}). Then, the solvent was evaporated with a dryer and the tube was placed in the reactor. Methanol was purchased from Acros Organics (HPLC grade), pyrene from Aldrich Chemistry (98% purity), 1-nitropyrene from Aldrich Chemistry (99% purity) and KNO_3 and $NaNO_2$ from Aldrich Chemistry (99% purity).

Flow Reactor: The uptake experiments were conducted in a horizontal cylindrical coated-wall flow-tube reactor made of Pyrex. The Pyrex tube (surface-to-volume ratio 3.6 cm^{-1}) containing the pyrene/KNO_3 film or the pyrene film was placed in the reactor, surrounded by seven lamps (Philips CLEO 20W) with continuous emission in the 300–420 nm range and a total irradiance of 2.78×10^{15} photons cm^2 s^{-1}. The wavelength-dependent light flux reaching the solid film was measured by an optical fiber coupled to a

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

spectrograph with a CCD detector (Andor Fast Kinetics UV Enhanced CCD and Shamrock spectrograph) inside the Pyrex tube. The resulting spectral intensities were calibrated by using a reference deuterium lamp (DH-2000, Ocean Optics). Brigante et al. showed that pyrene can be excited by the irradiance of the lamps used in the reactor (300–420 nm).[61]

NO_2 was introduced into the flow tube by means of a movable injector with 0.3 cm radius. Synthetic air was used as carrier gas with a total flow rate of 190–200 cm^3(STP) min^{-1} in the flow tube reactor, ensuring a laminar regime. The NO_2 and NO concentrations were measured at the reactor exit as a function of the injector position along the tube. This position determined the exposure time of the film surface to the gas. A Thermo 42C chemiluminescent analyzer was used for NO and NO_2 detection. The latter is based on the reaction between NO and O_3, which produces a characteristic luminescence with an intensity that is linearly proportional to the NO concentration. NO_2 is transformed into NO by means of a molybdenum converter for measurement with the chemiluminescent reaction. As HONO is detected by the instrument as NO_2, a denuder tube (9 cm × 0.95 cm i.d.) containing a K_2CO_3/Na_2CO_3 mixture (Fluka) was introduced between the exit of the flow cell reactor and the detector. The denuder was either bypassed to allow detection of NO and NO_2 together with HONO, or it was switched into the sample line of the experiment, so that only NO and NO_2 were measured after HONO removal from the gas stream. Therefore, HONO concentration was obtained as the difference of the detector signal without and with the carbonate denuder in the sampling line.[78] Possible ozone production was tested by using a Thermo 49C analyser (optical detection at 254 nm).

The range of gas-phase NO_2 concentrations used in the experiments was 30–120 ppbv ($5–30 \times 10^{11}$ molecules cm^{-3}). The experiments were conducted at 288 ± 1 K to prevent evaporation of pyrene by circulating temperature-controlled water through the outer jacket of the flow-tube reactor and were performed under atmospheric pressure and 30–35% relative humidity. The temperature of the gas streams and the humidity were measured by using an SP UFT75 sensor (Partners BV). All gases were taken directly from cylinders without further purification prior to use. High-purity synthetic air (99.999%), N_2 (99.0%) and NO_2 (1 ppmv in N_2, 99.0%) were purchased from Air Liquide. The gas flows were monitored before entering the reactor by mass flow controllers (Brooks).

Periodical calibrations of the NO_2 from the bottle were performed by using the carbonate denuder. Only 7% of the total NO_2 (and possible contaminants) was trapped in the denuder. This value was then considered in the calculation of the uptake coefficients and product yields.

Kinetic Analysis: The kinetic behaviour of the heterogeneous reaction between NO_2 and pyrene/KNO_3 under irradiation can be described by assuming a pseudo-first-order reaction with respect to the gas-phase NO_2 concentration. The derived first-order rate constant k_{obs} is related to the geometric uptake coefficient γ_{geo} by Equation (8)

$$\frac{d}{dt}\ln\frac{C_0}{C_i} = k_{obs} = \frac{\gamma_g \langle c_{NO_2} \rangle}{2r_{tube}} \quad (8)$$

where r_{tube}, γ_g, t, and $\langle c_{NO_2} \rangle$ are the flow-tube radius (0.547 cm), the geometric uptake coefficient, the exposure time, and the average molecular velocity of NO_2, respectively; C_0 is the NO_2 concentration when there is no contact between the film and the reagent, whereas C_i is the trace gas concentration when contact with NO_2 is allowed. The uptake coefficient is defined as the fraction of effective collisions between a gas-phase reagent and a reactive surface that lead to loss of the gas-phase reagent due to chemical reaction. No dependence of the uptake coefficient on the total mass deposited on the walls of the tube was observed for the systems studied. To correct the measured uptake coefficients for gas-phase diffusion, we used the Cooney–Kim–Davis method[79,80] and the diffusion coefficient D calculated by the formula proposed by Fuller et al.[81] The correction of the uptake coefficient is between 3 and 16%.

All experiments were duplicated. The errors related to replicates are smaller than those associated with the variables involved in the calculation of γ_{geo}. In all cases errors are of 1σ precision.

Chromatographic Analysis: Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC–MS) and ion chromatography (IC) were used to identify the products of the heterogeneous reaction under irradiation for 6 h. The treated film was dissolved in methanol and analysed. An Agilent J&W gas chromatograph was used with a DB-5MS Agilent capillary column (50 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm). Helium was used as carrier gas and the flow was 1.5 mL min^{-1}. The injector temperature was 260 °C. The column temperature program was 150 °C, hold for 4 min and 20 °C min^{-1} to 270 °C. The only reaction product identified by GC–MS was 1-nitropyrene, which was confirmed by the analysis of a 1-nitropyrene standard (Aldrich), whose retention time was 14.2 min. The mass spectrum of 1-nitropyrene was obtained by applying a selected-ion monitoring/scan mode (SIM-SCAN), which consists of synchronous acquisition of target compounds by their essential peaks, with high-performance electronics based on continual switching from scan to SIM to scan to SIM. This mode was applied for two specific fragments of 1-nitropyrene: m/z 247 [M^+] and $m/z = 217$ [$M^{+\cdot}-$NO]. A Metrohm 881 compact ion chromatograph was used with a Metrosep A Supp 7-250 column containing poly(vinyl alcohol) with quaternary ammonium groups and particle size of 5 μm (250 mm × 4.0 mm). An aqueous solution of 12% Na_2CO_3 (99.8% Riedel-de Haën) was used as mobile phase in isocratic mode. The reaction product detected by IC was nitrite; which was identified and quantified by calibration curves of aqueous standards of $NaNO_2$ (Aldrich).

Acknowledgements

Support by the Agence National de le Recherche Scientifique (ANR) is gratefully acknowledged under the grants Photoaero and Neorad. Special thanks to Stéphane Mangematin for being involved in the GC–MS analysis presented here. Dedicated to Robert Lesclaux, Georges Le Bras and especially to Philippe Mirabel, CG's mentor.

Keywords: atmospheric chemistry · heterogeneous reactions · nitrogen oxides · photochemistry · urban grime

[1] P. Ulrich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7690–7712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7520–7540.
[2] M. C. Jacobson, H. C. Hansson, K. J. Noone, R. J. Charlson, *Rev. Geophys.* **2000**, *38*, 267–294.
[3] B. Lam, M. L. Diamond, A. J. Simpson, P. A. Makar, J. Truong, N. A. Hernandez-Martinez, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 6578–6586.
[4] A. J. Simpson, B. Lam, M. L. Diamond, D. J. Donaldson, B. A. Lefebvre, A. Q. Moser, A. J. Williams, N. I. Larin, M. P. Kvasha, *Chemosphere* **2006**, *63*, 142–152.
[5] C. M. Butt, M. L. Diamond, J. Truong, M. G. Ikonomou, P. A. Helm, G. A. Stern, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3514–3524.

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[6] M. L. Diamond, S. E. Gingrich, K. Fertuck, B. E. McCarry, G. A. Stern, B. Billeck, B. Grift, D. Brooker, T. D. Yager, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2900 – 2908.
[7] S. E. Gingrich, M. L. Diamond, G. A. Stern, B. E. McCarry, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4031 – 4037.
[8] N. L. Law, M. L. Diamond, *Chemosphere* **1998**, *36*, 2607 – 2620.
[9] E. M. Hodge, M. L. Diamond, B. E. McCarry, G. A. Stern, P. A. Harper, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, *44*, 421 – 429.
[10] Q.-T. Liu, R. Chen, B. E. McCarry, M. L. Diamond, B. Bahavar, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2340 – 2349.
[11] Q.-T. Liu, M. L. Diamond, S. E. Gingrich, J. M. Ondov, P. Maciejczyk, G. A. Stern, *Environ. Pollut.* **2003**, *122*, 51 – 61.
[12] L. C. Marr, T. W. Kirchstetter, R. A. Harley, A. H. Miguel, S. V. Hering, S. K. Hammond, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3091 – 3099.
[13] M. J. Kleeman, M. A. Robert, S. G. Riddle, P. M. Fine, M. D. Hays, J. J. Schauer, M. P. Hannigan, *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3059 – 3075.
[14] H.-H. Yang, W.-J. Lee, S.-J. Chen, S.-O. Lai, *J. Hazard. Mater.* **1998**, *60*, 159 – 174.
[15] R. Atkinson, J. Arey, *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 117 – 126.
[16] J. L. Durant, A. L. Lafleur, E. F. Plummer, K. Taghizadeh, W. F. Busby, W. G. Thilly, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1894 – 1906.
[17] A. Hakura, H. Shimada, M. Nakajima, H. Sui, S. Kitamoto, S. Suzuki, T. Satoh, *Mutagenesis* **2005**, *20*, 217 – 228.
[18] B. Finlayson-Pitts, J. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley Interscience, New York, **1986**.
[19] S. Gross, A. K. Bertram, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3104 – 3113.
[20] T. F. Kahan, D. J. Donaldson, *Environ. Res. Lett.* **2008**, *3*, 045006.
[21] T. F. Kahan, N. O. A. Kwamena, D. J. Donaldson, *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 3448 – 3459.
[22] L. Kong, J. L. Ferry, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *162*, 415 – 421.
[23] N. O. A. Kwamena, J. P. D. Abbatt, *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 8309 – 8314.
[24] N. O. A. Kwamena, J. P. Clarke, T. F. Kahan, M. L. Diamond, D. J. Donaldson, *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 37 – 50.
[25] N. O. A. Kwamena, M. G. Staikova, D. J. Donaldson, I. J. George, J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11050 – 11058.
[26] N.-O. A. Kwamena, M. E. Earp, C. J. Young, J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3638 – 3646.
[27] N.-O. A. Kwamena, J. A. Thornton, J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11626 – 11634.
[28] J. Mak, S. Gross, A. K. Bertram, *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34*, L10804.
[29] J. McCabe, J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2120 – 2127.
[30] K. Miet, K. Le Menach, P. M. Flaud, H. Budzinski, E. Villenave, *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 837 – 843.
[31] B. T. Mmereki, D. J. Donaldson, J. B. Gilman, T. L. Eliason, V. Vaida, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 6091 – 6103.
[32] T. Nielsen, *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, 157 – 163.
[33] E. Perraudin, H. Budzinski, E. Villenave, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 6557 – 6567.
[34] U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, R. Niessner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4029 – 4041.
[35] A. P. Prince, J. L. Wade, V. H. Grassian, P. D. Kleiber, M. A. Young, *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 5729 – 5740.
[36] W. A. Pryor, G. J. Gleicher, J. P. Cosgrove, D. F. Church, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5189 – 5194.
[37] S. Raja, K. T. Valsaraj, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2005**, *55*, 1345 – 1355.
[38] J. H. Ridd, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 11 – 22.
[39] Y. Zhang, B. Yang, J. Meng, S. Gao, X. Dong, J. Shu, *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 697 – 702.
[40] X. F. Wang, Y. P. Zhang, H. Chen, X. Yang, J. M. Chen, F. H. Geng, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 3061 – 3066.
[41] R. E. Honrath, M. C. Peterson, S. Guo, J. E. Dibb, P. B. Shepson, B. Campbell, *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 695 – 698.
[42] H.-W. Jacobi, B. Hilker, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *185*, 371 – 382.
[43] D. J. Donaldson, V. Vaida, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1445 – 1461.
[44] D. J. Donaldson, K. T. Valsaraj, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 865 – 873.
[45] T. F. Kahan, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1277 – 1285.
[46] F. Arens, L. Gutzwiller, U. Baltensperger, H. W. Gaggeler, M. Ammann, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2191 – 2199.
[47] A. K. Bertram, A. V. Ivanov, M. Hunter, L. T. Molina, M. J. Molina, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9415 – 9421.
[48] D. J. Donaldson, B. T. Mmereki, S. R. Chaudhuri, S. Handley, M. Oh, *Faraday Discuss.* **2005**, *130*, 227 – 239.
[49] W. Esteve, H. Budzinski, E. Villenave, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 6063 – 6072.
[50] W. Esteve, H. Budzinski, E. Villenave, *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 201 – 211.
[51] J. Kleffmann, K. H. Becker, M. Lackhoff, P. Wiesen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5443 – 5450.
[52] S. Lelièvre, Y. Bedjanian, G. Laverdet, G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10807 – 10817.
[53] C. A. Longfellow, A. R. Ravishankara, D. R. Hanson, *J. Geophys. Res. Atmos.* **1999**, *104*, 13833 – 13840.
[54] M. L. Nguyen, Y. Bedjanian, A. Guilloteau, *J. Atmos. Chem.* **2009**, *62*, 139 – 150.
[55] N. Nishino, R. Atkinson, J. Arey, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 9203 – 9209.
[56] N. Takenaka, M. J. Rossi, *J. Atmos. Chem.* **2005**, *50*, 171 – 194.
[57] A. Yabushita, S. Enami, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4844 – 4848.
[58] A. Jammoul, S. Gligorovski, C. George, B. D'Anna, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1268 – 1276.
[59] D. I. Reeser, A. Jammoul, D. Clifford, M. Brigante, B. D'Anna, C. George, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2071 – 2077.
[60] S. A. Styler, M. Brigante, B. D'Anna, C. George, D. J. Donaldson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7876 – 7884.
[61] M. Brigante, D. Cazoir, B. D'Anna, C. George, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9503 – 9508.
[62] M. E. Monge, B. D'Anna, L. Mazri, A. Giroir-Fendler, M. Ammann, D. J. Donaldson, C. George, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 6605 – 6609.
[63] K. Stemmler, M. Ndour, Y. Elshorbany, J. Kleffmann, B. D'Anna, C. George, B. Bohn, M. Ammann, *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 4237 – 4248.
[64] U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8908 – 8915.
[65] D. Stadler, M. J. Rossi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5420 – 5429.
[66] A. Zelenyuk, M. J. Ezell, V. Perraud, S. N. Johnson, E. A. Bruns, Y. Yu, D. Imre, M. L. Alexander, B. J. Finlayson-Pitts, *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 1209 – 1218.
[67] S. R. Handley, D. Clifford, D. J. Donaldson, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3898 – 3903.
[68] T. C. Hall, F. E. Blacet, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1745 – 1749.
[69] A. B. Harker, W. Ho, J. J. Ratto, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *50*, 394 – 397.
[70] B. D'Anna, A. Jammoul, C. George, K. Stemmler, S. Fahrni, M. Ammann, A. Wisthaler, *J. Geophys. Res. Atmos.* **2009**, *114*, D12301.
[71] K. Stemmler, M. Ammann, C. Donders, J. Kleffmann, C. George, *Nature* **2006**, *440*, 195 – 198.
[72] H. Wang, K. Hasegawa, S. Kagaya, *Chemosphere* **2000**, *41*, 1479 – 1484.
[73] M. P. Fasnacht, N. V. Blough, *Aquat. Sci.* **2003**, *65*, 352 – 358.
[74] K. Gollnick, G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 507 – 525.
[75] M. E. Sigman, P. F. Schuler, M. M. Ghosh, R. T. Dabestani, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3980 – 3985.
[76] C. A. Reyes, M. Medina, C. Crespo-Hernandez, M. Z. Cedeno, R. Arce, O. Rosario, D. M. Steffenson, I. N. Ivanov, M. E. Sigman, R. Dabestani, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 415 – 421.
[77] Y. Mao, J. K. Thomas, *Langmuir* **1992**, *8*, 2501 – 2508.
[78] L. Gutzwiller, C. George, E. Rossler, M. Ammann, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12045 – 12050.
[79] D. O. Cooney, S. S. Kim, E. J. Davis, *Chem. Eng. Sc.* **1974**, *29*, 1731 – 1738.
[80] D. M. Murphy, D. W. Fahey, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2753 – 2759.
[81] E. N. Fuller, K. Ensley, J. C. Giddings, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 3679 – 3685.

Received: July 5, 2010
Published online on September 24, 2010

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Résumé:
L'atmosphère est un milieu complexe, loin d'être parfaitement homogène. Elle contient de nombreuses particules, sous formes solides ou liquides, dénommées aérosols. Ces particules peuvent affecter l'équilibre radiatif de la planète, la qualité de l'air dans les milieux urbains et changer la composition chimique de l'atmosphère malgré leur présence à des très faibles teneurs. Par ailleurs, au niveau du sol, la phase gazeuse atmosphérique peut interagir avec la végétation et le bâtiment, tout particulièrement en zone urbaine.
Ce travail se situe donc dans le cadre général de l'étude des réactions photoinduites à l'interface air/solide afin de pouvoir comprendre et décrire leur rôle dans la pollution atmosphérique (principalement urbaine). Cette étude a comme objectif principal l'étude de l'influence du rayonnement solaire sur les cinétiques hétérogènes des réactions impliquant le dioxyde d'azote et des surfaces organiques (pyrene, fluoranthene, phénanthrène) pures et des surfaces organiques/inorganiques (pyrene/KNO_3, pyrene/Fe_2O_3, pyrene/KNO_3/Fe_2O_3) simulant le dépôt urbain. De telles réactions n'ont pas encore été étudiées. Ces travaux ont été menés expérimentalement à l'aide de réacteurs de type « tube à écoulement » couplé à un détecteur spécifique du gaz en trace étudié. Après avoir mis en évidence une capture photoinduite sur ces surfaces, nous avons montré que la capture de NO_2 dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration de NO_2, l'humidité relative, le flux photonique avec l'identification des produits de réactions, en l'occurrence l'acide nitreux HNO_2, le monoxyde d'azote, les ions nitrites et le 1-nitropyrene. L'acide nitreux détecté est un élément favorisant les pics de pollution photochimique à l'ozone. Ainsi ce travail est une avancée importante dans ce champ de recherche.

Mots clés: Dépôt urbain, réactions hétérogènes, dioxyde d'azote, réactions photosensibilisées, acide nitreux

Abstract:
The atmosphere contains a wide variety of solid and liquid particles, named Aerosol. These particles can affect the radiatif balance, air quality in urban environment and can change the composition of the atmosphere. The atmospheric gas phase can react with the vegetation and the buildings containing the urban grime.
This work is focused on the investigations of the heterogeneous chemistry between atmospheric gas phase and the urban grime. The aim of the present work is to study the effect of the irradiation on the heterogeneous kinetic of NO_2 on pur organic films (pyrene, fluoranthene, phenanthrene) and on organic/inorganic films (pyrene/KNO_3, pyrene/Fe_2O_3, pyrene/KNO_3/Fe_2O_3) as a first attempt to simulate the complexity of the urban grime. A coated flow tube reactor coupled with a NO_x analyzer is used to study this kinetic. This work demonstrates the effect of solar radiation on the heterogeneous reaction between gas-phase NO_2 and the urban grime. The uptake coefficient calculated is a function of the initial NO_2 concentration, the relative humidity and the irradiation intensity. We identified after this reaction the formation of nitrous acid and nitric oxide, nitrite ions and 1-nitropyrene. The nitrous acid is an important compound which dissociates to form the hydroxyl radical and can promote the ozone formation. The results discussed herein suggest that PAH-containing urban grime on windows and buildings may be a key player in urban air pollution.

Keywords: Urban grime, Heterogeneous reactions, nitrogen dioxyde, photosensitized reactions, nitrous acid