

N° d'ordre : 41635

**MINES DOUAI**



**UNIVERSITE LILLE 1**



## **THESE**

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## **DOCTEUR**

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

**Hichem BOUZIDI**

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT PAR  
MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1**

### **Réactivité de composés organiques volatils oxygénés multifonctionnels : Evaluation de l'importance de la voie de photolyse**

Soutenue le 16 décembre 2014 devant le jury d'examen :

<b>Rapportrice</b>	Véronique DAELE, Chargée de recherche HDR, ICARE, Orléans
<b>Rapportrice</b>	Estelle ROTH, Maître de conférences HDR, GSMA, Reims
<b>Examinatrice</b>	Aline GRATIEN, Maître de conférences, LISA, Créteil
<b>Examineur</b>	Patrice CODDEVILLE, Professeur, SAGE, Douai
<b>Directeur de thèse</b>	Alexandre TOMAS, Professeur, SAGE, Douai
<b>Co-Directrice de thèse</b>	Christa FITTSCHEN, Directrice de recherche, PC2A, Lille

Laboratoire d'accueil : Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)  
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai  
Ecole Doctorale SMRE 104

N° d'ordre : 41635

**MINES DOUAI**



**UNIVERSITE LILLE 1**



## **THESE**

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## **DOCTEUR**

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

**Hichem BOUZIDI**

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT PAR  
MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1**

### **Réactivité de composés organiques volatils oxygénés multifonctionnels : Evaluation de l'importance de la voie de photolyse**

Soutenue le 16 décembre 2014 devant le jury d'examen :

<b>Rapportrice</b>	Véronique DAELE, Chargée de recherche HDR, ICARE, Orléans
<b>Rapportrice</b>	Estelle ROTH, Maître de conférences HDR, GSMA, Reims
<b>Examinatrice</b>	Aline GRATIEN, Maître de conférences, LISA, Créteil
<b>Examineur</b>	Patrice CODDEVILLE, Professeur, SAGE, Douai
<b>Directeur de thèse</b>	Alexandre TOMAS, Professeur, SAGE, Douai
<b>Co-Directrice de thèse</b>	Christa FITTSCHEN, Directrice de recherche, PC2A, Lille

Laboratoire d'accueil : Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)  
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai  
Ecole Doctorale SMRE 104

~ 1 ~



Thèse cofinancée par la Région Nord-Pas de Calais



## *Remerciements*

Au premier lieu, je remercie Dieu pour m'avoir donné le courage, la force et la patience pour terminer ce travail de thèse de trois ans.

A l'issue de la rédaction de cette thèse, je suis convaincu que ce travail est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail sans l'aide d'un grand nombre de personnes.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Monsieur Alexandre TOMAS, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer mon travail, pour toute son aide, je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Enfin je me suis extrêmement sensible à sa qualité humaine d'écoute et de compréhension tout au long de cette période.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à ma co-directrice, Madame Christa FITTSCHEN pour son accueil chaleureux à chaque fois que j'ai sollicité son aide, ainsi que pour ses multiples encouragements.

Mes remerciements vont également à Monsieur Patrice CODDEVILLE pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse et pour l'ambiance du travail très agréable qu'il a su créer au département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement "SAGE" en tant que chef de département.

J'adresse aussi mes remerciements à Véronique DAELE et Estelle ROTH, qui m'ont fait l'honneur d'être rapportrices de ma thèse, elles ont pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Je tiens à remercier également Aline GRATIEN pour l'honneur qu'elle m'a fait d'être dans mon jury de thèse.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des membres du département SAGE pour leurs soutiens, ainsi que pour l'accueil et les conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes. Ainsi que ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide spéciale de quelques personnes. Un merci tout particulier à Alexandre Tomas, Malak, Habib, Tristan, Waed, Warda, Thérèse, Cécilia, Lina et tous les autres doctorants que j'ai côtoyés au cours de ces trois ans : c'est grâce à eux que j'ai pu mener cette thèse à son terme. Même si ce n'est pas encore fini ! Ils sont devenus des amis à qui je souhaite tout le courage qu'ils m'ont apporté. Je remercie l'Ecole des Mines de Douai et la Région Nord-Pas de Calais qui ont financé ce travail de thèse.

Heureusement que mes parents, mes soeurs, mon frère, mes beaux-frères et ma belle-soeur, mes neveux, mes nièces, tous les autres membres de ma grande famille et mes amis sont là pour me changer les idées. Ils ont tous cru en moi et ouf ! Maintenant j'y suis ! Alors merci à vous tous.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse. Encore un grand "Merci" à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.



*En 2010 après un échec pour commencer une thèse CIFRE en Chimie de l'eau avec une entreprise qui vient d'entrer en liquidation judiciaire. Il arrive un jour où il devient vital d'en finir. Dans ce cas-là, il n'existe que deux solutions : abandonner ou conclure. En pensant à ce proverbe de l'un de mes ancêtres :*



*“Nous trouverons un chemin...  
ou nous en créons un”.*

Phrase historique prononcée par le Général Hannibal Barca lors de la traversée des Alpes – 212 av. JC.

***J'ai choisi la 2ème et j'ai trouvé mon chemin dans la chimie de l'atmosphère à l'Ecole des Mines de Douai***



## **Table des matières**

<b>Liste des Figures</b> .....	13
<b>Liste des Tableaux</b> .....	19
<b>Introduction Générale</b> .....	23
<b>Chapitre 1 : Contexte atmosphérique</b> .....	29
<b>1- Généralités</b> .....	30
1.1- Composition de l'atmosphère .....	30
1.2- Structure verticale de l'atmosphère.....	31
1.3- Le bilan radiatif terrestre .....	33
<b>2- L'atmosphère : un réacteur chimique</b> .....	35
2.1- Composés organiques volatils : COV.....	36
2.2- Aérosol atmosphérique .....	42
<b>3- La chimie des composés organiques volatils dans la troposphère</b> .....	44
3.1- Les principaux oxydants de la troposphère.....	44
3.2- Mécanismes d'oxydation et temps de résidence des COV dans la troposphère .....	50
3.3- Niveau de compréhension de la chimie atmosphérique .....	57
<b>4- Objectifs de la thèse et démarche scientifique</b> .....	61
<b>Chapitre 2 : Méthodes expérimentales</b> .....	63
<b>1- Simulation atmosphérique</b> .....	64
1.1- Description générale des chambres de simulation atmosphérique.....	64
1.2- Limitation des chambres de simulation atmosphérique .....	65
1.3- Exemples de chambres de simulation atmosphérique .....	66

<b>2- Chambre de simulation atmosphérique souple et parc analytique associé</b> .....	68
2.1- Description de la chambre de simulation.....	68
2.2- Outils analytiques associés à la chambre.....	71
<b>3- Chambre de simulation atmosphérique rigide et outils d'analyse associés</b> .....	82
3.1- Description de la chambre de simulation.....	82
3.2- cw-CRDS.....	84
3.3- Spectrométrie de masse.....	90
<b>4- Méthodologie expérimentale</b> .....	94
4.1- Conditionnement du réacteur.....	94
4.2- Protocole-type d'une expérience en chambre de simulation souple et rigide.....	95
<b>5- Produits et réactifs utilisés</b> .....	97
<b>Chapitre 3 : Réactivité de la 2,3-pentanedione et de la 2,3-hexanedione : Photolyse et cinétiques avec l'atome Cl et le radical OH</b> .....	99
<b>Introduction sur les composés <math>\alpha</math>-dicarbonylés</b> .....	100
<b>1- <math>\alpha</math>-Dialdéhydes</b> .....	100
1.1- Glyoxal.....	100
1.2- Méthylglyoxal.....	103
1.3- Photolyse et implications atmosphériques.....	106
<b>2- <math>\alpha</math>-Dicétones</b> .....	108
2.1- Le biacétyl.....	109
2.2- $\alpha$ -Dicétones avec des chaînes carbonées (>C4).....	111
<b>3- Synthèse et présentation des travaux réalisés</b> .....	114

<b>Partie 1 : Photolyse de la 2,3-pentanedione et la 2,3-hexanedione en chambre de simulation atmosphérique souple</b> .....	115
<b>1- Conditions expérimentales</b> .....	115
<b>2- Tests préliminaires</b> .....	116
2.1- Etalonnage et limites de détection .....	116
2.2- Vérification de la stabilité de la 2,3-pentanedione dans la chambre de simulation .....	118
2.3- Correction des concentrations en produits de photolyse .....	119
<b>3- Etude cinétique de la photolyse de la 2,3-pentanedione et la 2,3-hexanedione</b> .....	120
<b>4- Rendements quantiques</b> .....	123
<b>5- Etude mécanistique de la photolyse de la 2,3-pentanedione et de la 2,3-hexanedione</b> .....	126
5.1- Identification des produits de photolyse .....	126
5.2- Détermination des rendements des produits carbonylés .....	128
5.3- Rendements de CO .....	130
5.4- Rendements des acides organiques .....	131
5.5- Conclusion sur les rendements .....	133
<b>6- Discussion et mécanisme chimique proposé</b> .....	135
6.1- Formation des composés carbonylés et des acides organiques .....	135
6.2- Formation de CO .....	138
6.3- Mécanisme chimique proposé pour les $\alpha$ -dicétones aliphatiques .....	140
6.4- Modélisation et simulation de mécanisme proposé de la photolyse de la 2,3-pentanedione et de la 2,3-hexanedione .....	141
<b>Partie 2 : Etude de la photolyse de la 2,3-pentanedione en fonction de la pression</b> .....	150

1- Conditions expérimentales.....	150
2- Détermination de la section efficace de formaldéhyde.....	151
3- Etude cinétique.....	153
4- Rendements quantiques.....	156
5- Etude des produits de photolyse à 50 Torr.....	158
6- Mécanisme et discussion.....	159
7- Modélisation du mécanisme chimique de photolyse de la 2,3-pentanedione à 50 Torr.....	162
<b>Partie 3 : Etude cinétique de la réactivité de la 2,3-pentandione et de la 2,3-hexanedione avec l'atome de Cl<sup>•</sup> et le radical OH<sup>•</sup>.....</b>	<b>166</b>
1- Conditions expérimentales et méthode de cinétique relative.....	166
2- Constantes cinétiques.....	169
3- Discussion.....	172
3.1- Réactivité avec Cl <sup>•</sup> .....	174
3.2- Réactivité avec OH <sup>•</sup> .....	175
<b>Partie 4 : Implications atmosphériques et conclusion.....</b>	<b>177</b>
<b>Chapitre 4 : Photolyse des hydroxycétones.....</b>	<b>179</b>
1- Bibliographie sur les hydroxycétones $\geq C_4$ .....	180
1.1- Sources atmosphériques.....	180
1.2- Mesures atmosphériques.....	181
1.3- Absorption dans l'UV et photolyse.....	182
1.4- Réactivité des hydroxycétones avec les radicaux OH, NO <sub>3</sub> et Cl.....	183
1.5 Conclusions.....	186
2. Photolyse de la 3H3M2B.....	189

2.1- Conditions expérimentales .....	189
2.2- Tests préliminaires.....	189
2.3- Cinétiques de photolyse.....	189
2.4- Rendement quantique global.....	192
2.5- Etude des produits de photolyse .....	194
2.6- Discussion et mécanisme chimique proposé .....	201
<b>3- Etude de la photolyse de la 4H2B.....</b>	<b>209</b>
3.1- Conditions expérimentales .....	209
3.2- Tests préliminaires.....	209
3.3- Etude cinétique.....	211
3.4- Rendement quantique.....	212
3.5- Etude des produits de photolyse .....	212
3.6- Discussion et mécanisme chimique proposé .....	217
4- Implications atmosphériques.....	224
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>229</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>233</b>
<b>Annexe 1 : Synthèse de méthyle nitrite CH<sub>3</sub>ONO.....</b>	<b>262</b>
<b>Annexe 2 : Publications .....</b>	<b>264</b>



## Liste des Figures

<i>Figure 1- 1: Schéma représentatif des couches constitutives de l'atmosphère d'après (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000)</i> .....	31
<i>Figure 1- 2 : Flux solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (angle zénithal 0°) (adapté d'après (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000))</i> .....	33
<i>Figure 1- 3 : Influence de différents facteurs sur le bilan radiatif de la terre d'après (Forster and Ramaswamy 2007)</i> .....	34
<i>Figure 1- 4 : Comparatif entre deux photos (2010 et mars 2014) de la ville de Paris illustrant l'épisode de smog photochimique de Mars 2014</i> .....	36
<i>Figure 1- 5 : Représentation schématique des principaux processus de chimie atmosphérique (COVO : composé organique volatil oxygéné) d'après (Delmas et al. 2005).</i> .....	37
<i>Figure 1- 6 : Emissions atmosphériques des COVNM par secteur en France métropolitaine en kt par an d'après (CITEPA 2013)</i> .....	38
<i>Figure 1- 7 : Schéma simplifié de l'oxydation d'un COV par le radical OH• au sein du réacteur chimique atmosphérique</i> .....	40
<i>Figure 1- 8: Schéma simplifié de l'oxydation des COV dans la troposphère d'après (Atkinson 2000)</i> .....	51
<i>Figure 1- 9: Schéma simplifié représentant le mécanisme d'ozonolyse des alcènes dans la troposphère d'après (Salisbury et al. 2001)</i> .....	56
<i>Figure 1- 10: Evolution temporelle des espèces carbonées lors de l'oxydation du n-heptane ; a) répartition du carbone, b) répartition du carbone secondaire de longueur de chaîne différente, c) répartition du carbone secondaire en C<sub>7</sub> selon le nombre de groupes fonctionnels (Aumont et al. 2005)</i> .....	59
<i>Figure 2- 1: Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai. (a) photographie – (b) vue schématique d'après (Turpin 2004).</i> .....	69
<i>Figure 2- 2: Spectres superposés des tubes fluorescents Philips TLK et Sylvania</i> .....	70
<i>Figure 2- 3: Schéma de la chambre d'introduction des réactifs</i> .....	71

Figure 2- 4: Schéma de principe du couplage boucle à gaz – TCT- GC – FTIR – FID (d'après Turpin, 2004) .....	74
Figure 2- 5: Schéma de fonctionnement du système d'injection « boucle à gaz + TCT ». (1) étape de remplissage, (2) étape de piégeage, (3) étape d'injection d'après (Turpin 2004). .....	74
Figure 2- 6: Dispositif de prélèvement sur cartouche DNPH.....	78
Figure 2- 7: Chromatogramme d'un étalon des hydrazones des composés carbonylés obtenu par HPLC-UV (356 nm).....	80
Figure 2- 8: Dispositif de prélèvement par piégeage dans deux barboteurs.....	81
Figure 2- 9: Schéma du dispositif expérimental de la chambre de simulation atmosphérique rigide, d'après (Djehiche 2011).....	83
Figure 2- 10: Photographie de la chambre de simulation rigide avec le spectromètre cw-CRDS .....	84
Figure 2- 11: Principe de base de la méthode de cw-CRDS. Les flèches représentent les différentes réflexions du faisceau laser. Les points verts représentent un composé absorbant. $\tau$ est le temps de déclin ou temps ring-down. ..	85
Figure 2- 12: Exemple de détermination de $\tau_0$ et $\tau_{abs}$ sur une raie de formaldéhyde .....	88
Figure 2- 13: Extrait d'un scan en masse d'un échantillon gazeux de 2,3-pentanedione (PTD) à 50 Torr dans l'air zéro. $[PTD] = 2,10 \times 10^{+15}$ molécule $cm^{-3}$ . (a) avant la photolyse ; (b) après 300 min de photolyse avec 12 lampes. ....	92
Figure 2- 14: Courbe d'étalonnage de la PTD pour le pic à $m/z = 100,12$ .....	93
Figure 3- 1: Schéma général d'élimination du méthylglyoxal dans l'atmosphère, d'après (Talukdar et al. 2011) .....	104
Figure 3- 2: (a) Spectres d'absorption et (b) rendements quantiques $\Phi(HO_2)$ du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du glyoxal, du méthylglyoxal et de l'hydroxyacétaldéhyde d'après (Barret 2011) .....	106
Figure 3- 3 : Spectres d'absorption du biacétyl (Horowitz et al. 2001), de la 2,3-pentanedione (Szábo' et al. 2011)( $\sigma \times 2$ pour plus de clarté), du $NO_2$ (IUPAC 2013) et spectre solaire enregistré au sol avec un angle zénithal de $0^\circ$ (Bonle et al. 1999). .....	109

Figure 3- 4: Mécanisme de formation de 2,3-pentanedione à partir de l'ozonolyse de 2-éthyl-but-1-ène .....	112
Figure 3- 5: Courbe d'étalonnage de la PTD réalisée par analyse chromatographique GC-FID .....	117
Figure 3- 6: Courbes d'éloignement de la PTD et de la HEX réalisées par FTIR-cellule de White .....	117
Figure 3- 7: Stabilité de la concentration de la PTD dans la chambre de simulation atmosphérique dans le noir. [PTD] <sub>0</sub> = 20 ppm.....	119
Figure 3- 8 : Cinétiques de photolyse de la PTD en présence et en absence de piègeur des radicaux OH <sup>•</sup> (1-pentène, éthanol et cyclopentane) avec 6 et 12 lampes.....	121
Figure 3- 9: Cinétiques de photolyse de la HEX en absence et en présence de cyclopentane déterminée avec 6 et 12 lampes. ....	121
Figure 3- 10: Profils temporels de la PTD, de l'acétaldéhyde (ACT), du CH <sub>2</sub> O et du CO obtenus lors de la photolyse de la PTD en présence de cyclopentane comme piègeur des radicaux OH <sup>•</sup> . Conditions : [PTD] <sub>0</sub> = 48 ppm ; 12 lampes. Tous les tracés sont ajustés par une fonction polynomiale à l'exception de la PTD (exponentiel) .....	127
Figure 3- 11: Profils temporels de la HEX, du propanal, du CH <sub>2</sub> O et du CO obtenus lors de la photolyse de l'HEX en présence de cyclopentane comme piègeur des radicaux OH <sup>•</sup> . Conditions : [HEX] <sub>0</sub> = 15 ppm ; 12 lampes. Tous les tracés sont ajustés par une fonction polynomiale à l'exception de l'HEX (exponentiel) .....	127
Figure 3- 12: Rendements molaires moyens de formaldéhyde (CH <sub>2</sub> O) et acétaldéhyde (ACT) en présence des piègeurs des radicaux OH avec 6 et 12 lampes obtenus au cours de la photolyse de la PTD. Les valeurs de l'ACT sont décalées d'une valeur de 4 pour plus de clarté. ....	128
Figure 3- 13: Rendements molaires moyens de formaldéhyde (CH <sub>2</sub> O) et propanal en présence des piègeurs des radicaux OH avec 6 et 12 lampes obtenus au cours de la photolyse de l'HEX. ....	129
Figure 3- 14: Courbes de rendements de production de CO en présence et en absence de cyclopentane. Conditions : [PTD] <sub>0</sub> = 45-49, 12 lampes ; [HEX] <sub>0</sub> = 35-36 ppm en absence-présence cyclopentane, 6 lampes. ....	131
Figure 3- 15: Exemple d'un chromatogramme obtenu par chromatographie ionique/MS de la photolyse de HEX en présence de cyclopentane. Conditions : [HEX] <sub>0</sub> = 37 ppm; 6 lampes TLK.....	132
Figure 3- 16: Courbe de rendement de production de l'acide acétique en présence et en absence d'éthanol. ....	133

Figure 3- 17: Mécanisme général simplifié de photolyse de la PTD et de la HEX entre 330-480 nm, à partir des radicaux acylperoxydes $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ et $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ initialement formés (au centre du schéma).....	141
Figure 3- 18: Profils temporels expérimentaux et simulés pour (a) : photolyse de la PTD et (b) : photolyse de la HEX.....	148
Figure 3- 19: Raie d'absorption à 50 Torr de $\text{CH}_2\text{O}$ à $6639,33 \text{ cm}^{-1}$ . $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 1,54 \times 10^{+14} \text{ molécule cm}^{-3}$ .....	152
Figure 3- 20: Coefficient d'absorption de la raie à $6639,33 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la concentration en formaldéhyde. Le coefficient directeur de la droite donne la section efficace du formaldéhyde. ....	153
Figure 3- 21: Cinétique de photolyse de la PTD en fonction de la pression en absence de cyclopentane avec 12 lampes (excepté à 760 Torr réalisée en absence et en présence de cyclopentane).....	154
Figure 3- 22: Courbe de Stern-Volmer pour la photolyse de PTD entre 330 et 480 nm. ....	157
Figure 3- 23 : Courbes de rendements de $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}$ . Les concentrations de $\text{CO}$ ont été multipliées par 2 pour plus de clarté.....	158
Figure 3- 24: Mécanisme général pour la réaction $\text{R}-\text{C}(\text{O})^\bullet$ avec $\text{O}_2$ .....	160
Figure 3- 25: Tracés de l'inverse des rendements de $\text{OH}$ ( $\alpha_{16}^{-1}$ ) en fonction de la pression; données de (Groß et al. 2014) comparées aux données de (Talukdar et al. 2006; Carr et al. 2011; Carr et al. 2007) ; Les étoiles représentent les données obtenues dans l'air, les cercles représentent les données obtenues dans un mélange de $\text{O}_2$ dans $\text{N}_2$ .....	161
Figure 3- 26: Profils temporels expérimentaux et simulés de photolyse de la PTD à 50 Torr.....	165
Figure 3- 27: Réaction de la PTD et de la HEX avec $\text{Cl}^\bullet$ : cinétique relative en présence de méthanol comme composé de référence. ....	170
Figure 3- 28: Réaction de la PTD et de la HEX avec $\text{Cl}^\bullet$ : cinétique relative en présence d'éthanol comme composé de référence. ....	171
Figure 3- 29: Réaction HEX avec $\text{OH}^\bullet$ : cinétique relative en présence de toluène, n-hexane et n-pentane utilisés comme composés de référence.....	171

Figure 3- 30: Structure du complexe réactif à 6 et à 7 atomes entre le radical OH <sup>•</sup> et les composés carbonyles d'après (Alvarez-Idaboy et al. 2004) .....	176
Figure 4- 1: Mécanisme de formation de 1-hydroxy-2-butanone à partir de la réaction OH <sup>•</sup> + 1,3-butanediol, d'après (Bethel et al. 2003).....	181
Figure 4- 2: Spectres d'absorption de quelques hydroxycétones (Messaadia et al. 2012) et de monocarbonyles (IUPAC 2013). .....	183
Figure 4- 3: Cinétiques de photolyse de la 3H3M2B en présence et en absence de piègeur de radicaux OH <sup>•</sup> avec un suivi analytique de la 3H3M2B par GC-FID.....	190
Figure 4- 4: Cinétiques de photolyse de 3H3M2B en présence et en absence de piègeur des radicaux OH <sup>•</sup> avec un suivi analytique de la 3H3M2B par FTIR-cellule de White. ....	191
Figure 4- 5: Profils des concentrations de 3H3M2B et des principaux produits de photolyse au cours du temps en présence d'un piègeur de radicaux OH <sup>•</sup> . Les courbes correspondent aux ajustements polynomiaux (à l'exception d'un ajustement exponentiel pour la 3H3M2B). ....	195
Figure 4- 6: Courbes de rendement de formation de l'acétone (GC-FID), du formaldéhyde (HPLC-UV) et du méthanol (GC-FID) en présence et en absence de piègeur des radicaux OH <sup>•</sup> . ....	196
Figure 4- 7: Courbes de rendement de formation de l'acide acétique et de CO en présence et en absence de <i>m</i> -xylène et cyclopentane piègeur des radicaux OH <sup>•</sup> , respectivement.....	197
Figure 4- 8: Photolyse de 3H3M2B: formation d'aérosols organiques secondaires en présence de <i>m</i> -xylène. Conditions : [3H3M2B] <sub>0</sub> = 50 ppm ; [ <i>m</i> -xylène] <sub>0</sub> = 200 ppm.....	201
Figure 4- 9: Mécanisme réactionnel principal de photolyse de la 3H3M2B (270 - 390 nm).....	207
Figure 4- 10: Cinétique de photolyse de la 4H2B en présence et en absence de piègeur des radicaux OH <sup>•</sup> . ....	211
Figure 4-11: Profils temporels de photolyse de la 4H2B, en présence de cyclopentane comme piègeur de radicaux OH <sup>•</sup> . [4H2B] <sub>0</sub> = 56 ppm. Les courbes correspondent aux ajustements polynomiaux (à l'exception d'un ajustement exponentiel pour la 4H2B).....	213
Figure 4-12: Rendements de formation de formaldéhyde et d'acétone en présence et en absence de cyclopentane. .	214

<i>Figure 4-13: Évolution de la concentration de CO en fonction de la concentration de 4H2B consommée.</i>	
<i>[4H2B]<sub>0</sub>=53 ppm sans piègeur ; [4H2B]<sub>0</sub>=56 ppm en présence de cyclopentane. ....</i>	<b>215</b>
<i>Figure 4- 14: Formation d'acétone par réarrangement intramoléculaire dans la photolyse de 4H2B (270 – 390) nm.....</i>	<b>220</b>
<i>Figure 4- 15: Mécanisme de dégradation de 4H2B par photolyse (270 - 390 nm). Les produits encadrés ont été détectés expérimentalement. Les produits encadrés en rouge ont été quantifiés.....</i>	<b>223</b>
<i>Figure A- 1: Schéma du montage pour la synthèse de méthyle nitrite (CH<sub>3</sub>ONO).....</i>	<b>262</b>

## Liste des Tableaux

Tableau 1- 1: Réactivité totale de $\text{OH}^\bullet$ manquante MR obtenue dans différentes campagnes de mesures, d'après (Lou et al. 2010).....	58
Tableau 1- 2: Structure moléculaire des COVO étudiés au cours de cette thèse .....	61
Tableau 2- 1: Exemples de chambres de simulation atmosphérique dans le monde .....	67
Tableau 2- 2: Récapitulatif des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS.....	76
Tableau 2- 3: Composition de la phase mobile au cours de l'analyse .....	79
Tableau 2- 4: Etalonnage du MS : concentrations en PTD dans la CSA, intensités moyennes à $m/z = 100, 12$ et écart-types.....	93
Tableau 2- 5: Produits et réactifs utilisés .....	97
Tableau 3- 1: Puits atmosphériques de glyoxal au niveau global (Fu et al. 2008) .....	102
Tableau 3- 2: Puits atmosphériques de méthylglyoxal au niveau global (Fu et al. 2008) .....	105
Tableau 3- 3 : Fréquences de photolyse de différents composés carbonylés calculées par le modèle de l'Atmospheric Chemistry Division de la NCAR. Paramètres de calcul pour la France : latitude : $46^\circ\text{N}$ ; longitude : $2^\circ$ ; date : 01 juin 2012 à 12h GMT (13h en heure locale).....	107
Tableau 3- 4 : Récapitulatif des différentes déterminations de la constante de photolyse de la PTD et de la HEX en fonction des conditions expérimentales : présence ou absence d'un piègeur de radicaux $\text{OH}^\bullet$ , avec 6 ou 12 lampes. ....	122
Tableau 3- 5 : Tableau récapitulatif des rendements molaires moyens des produits de photolyse de la PTD et de la HEX en absence d'un piègeur de radicaux $\text{OH}^\bullet$ , à 6 et 12 lampes. ....	134
Tableau 3- 6: Mécanisme chimique simplifié de la photolyse de la PTD .....	145
Tableau 3- 7: Mécanisme chimique simplifié de la photolyse de HEX .....	147
Tableau 3- 8: Fréquences de photolyse de la PTD en fonction de la pression ; pour toutes les pressions sauf 760 Torr, les valeurs de $J_{\text{phot}}$ avec piègeur correspondent à 80% de la valeur sans piègeur.....	155

Tableau 3- 9: Mécanisme chimique proposé pour la photolyse de la PTD à 50 Torr .....	164
Tableau 3- 10: Constantes de vitesse des composés de référence utilisés dans la cinétique relative. ....	169
Tableau 3- 11: Réactions $Cl^\bullet / OH^\bullet$ avec $\alpha$ -dicétones : conditions expérimentales et résultats obtenus en cinétique relative à 1 atm et $297 \pm 2$ K .....	172
Tableau 3- 12: Tableau comparatif des constantes de vitesse avec $Cl^\bullet$ déterminées pour PTD et HEX avec celles issue de la littérature pour des alcanes et cétones de même structure carbonée. 2,3-BUT : 2,3-butanedione .....	173
Tableau 3- 13: Tableau comparatif des constantes de vitesse avec $OH^\bullet$ déterminées pour HEX avec celles issue de la littérature pour des alcanes et cétones de même structure carbonée, la PTD et la 2,3-BUT : 2,3-butanedione .....	174
Tableau 3- 14: Durées de vie de la PTD et de la HEX par rapport à la photolyse, $OH^\bullet$ et $Cl^\bullet$ .....	178
Tableau 4- 1: Compilation des constantes de vitesse connues ( $k$ , $cm^3$ molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) pour la réaction du radical $OH^\bullet$ avec les hydroxycétones et temps de vie correspondant $\tau$ .....	184
Tableau 4- 2: Compilation des constantes de vitesse connues ( $k$ , $cm^3$ molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) pour la réaction du radical $NO_3^\bullet$ avec les hydroxycétones ( $\geq C_4$ ), d'après (Aschmann et al. 2000a) et temps de vie correspondants $\tau$ .....	185
Tableau 4- 3: Compilation de constantes de vitesse connues ( $k$ , $cm^3$ molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) pour la réaction du radical $Cl^\bullet$ avec les hydroxycétones, d'après (Messaadia et al. 2013; Sleiman et al. 2014) et temps de vie correspondants $\tau$ .....	186
Tableau 4- 4: Fréquences de photolyse de la 3H3M2B obtenues dans différentes conditions expérimentales en fonction du type d'analyse de la 3H3M2B. ....	191
Tableau 4- 5: Rendements molaires moyens des produits de photolyse de 3H3M2B déterminés en absence et en présence de piègeur de radicaux $OH^\bullet$ . L'absence de valeur symbolisée par – signifie que le produit n'a pas été analysé par la technique susmentionnée. ....	198
Tableau 4- 6: Formation de formaldéhyde et d'acétone par thermo-dégradation supposée de 4H2B au moment de l'injection dans la chambre d'évaporation. ....	210
Tableau 4- 7: Fréquences de photolyse de la 4H2B obtenues en présence et en absence d'un piègeur des radicaux $OH^\bullet$ . ....	212

Tableau 4-8: Photolyse de la 4H2B (270 - 390 nm) : conditions initiales, fréquences de photolyse et rendements des produits de la réaction. ....216

Tableau 4- 9 : Durées de vie troposphérique de la 3H3M2B et de la 4H2B par rapport à la photolyse et aux réactions avec OH<sup>•</sup>, Cl<sup>•</sup> et NO<sub>3</sub><sup>•</sup> .....226



## Introduction Générale

L'atmosphère, enveloppe fine et fragile d'air autour de la Terre, joue un rôle primordial sur l'environnement dans lequel nous vivons. Aujourd'hui, la qualité de l'environnement atmosphérique de notre planète constitue l'une des grandes préoccupations de l'humanité. Il apparaît désormais certain que l'essor industriel et la poussée démographique provoquent depuis plus d'un siècle une profonde modification de la composition de l'atmosphère. L'atmosphère, maintenue autour de la Terre par gravité, constitue en effet le réceptacle de nombreux composés émis par les activités humaines ( $\text{NO}_x$ , composés organiques volatils, ...), composés qui, bien que très minoritaires en concentration, jouent, par leur présence et leur réactivité, un rôle déterminant dans la qualité de l'air. Ce réacteur photochimique qu'est l'atmosphère est également fortement affecté par les phénomènes internes de diffusion turbulente et de transport, et par le paramètre externe essentiel qu'est le rayonnement solaire (Delmas *et al.* 2005; Monks *et al.* 2009).

Les concentrations ambiantes de ces composés minoritaires sont caractérisées par une très grande variabilité spatiale et temporelle liée à la grande diversité de leurs sources et de leurs puits (réactivité), ces composés étant impliqués dans différents processus physico-chimiques, souvent étroitement couplés. Cette variabilité (sources, processus, puits) liée à la diversité de la nature des processus impliqués (oxydation radicalaire en phase gazeuse, oxydation en phase condensée, ...) explique les conséquences diverses de ces composés minoritaires.

La pollution atmosphérique a été définie dans la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie n° 96-1236 parue au Journal Officiel du 01 janvier 1997 comme : « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

La pollution de l'air n'est pas un problème moderne, plusieurs exemples sont disponibles à partir de l'Antiquité et du Moyen-âge. La littérature historique fait habituellement débiter aux écrits du physicien et médecin Moses Mainonides (1135-1204), une description documentée de la qualité de l'air : « *the air becomes stagnant, turbid, thide, misty and foggy* ». Le texte de J. Evelyn, ayant pour titre « *Fumifugium or the inconveniencie of the Aer and Smoak of London Dissipatide* » et publié en

1648, est généralement présenté comme le premier ouvrage entièrement consacré à la pollution atmosphérique. Cet ouvrage illustre bien les débuts de la « pré-révolution » industrielle avec une utilisation croissante de charbon comme combustible pour l'industrie et le chauffage, et les impacts environnementaux qui en résultèrent. Alors que le texte était jusque-là uniquement cantonné au domaine de la description de la pollution et des impacts sanitaires, la réflexion sur la composition chimique commence à émerger avec R. Boyle dans son ouvrage intitulé « *General history of the air (1692)* ». En 1852, R.A. Smith, s'appuyant sur des mesures, décrit de manière documentée la pollution qui affecte la Grande-Bretagne. Il note que la nature de la pollution est différente selon la localisation et, de fait, selon l'éloignement des sources d'émissions. En 1905, le médecin anglais H. Antoine introduit le terme « Smog » pour décrire « *a fog intensified by smokes* » ; le terme est popularisé après son étude des épisodes de pollution sur Glasgow (automne 1909). Tout s'accélère ensuite sur le plan scientifique, d'une part par la montée en puissance des domaines de la physique et de la chimie (qui permet une compréhension de plus en plus fine des processus), et d'autre part, par l'augmentation des émissions en liaison avec le développement industriel et les débuts de l'automobile. Alors que l'ozone commence à être mesuré dès la seconde moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, des mécanismes chimiques sont proposés tout au long du 20<sup>ème</sup> siècle pour expliquer la composition chimique de l'atmosphère. S. Chapman propose, au début des années 30, un premier mécanisme décrivant la formation de l'ozone stratosphérique. L'intérêt pour les problèmes de la qualité de l'air est relancé lorsque la région de la vallée de la Meuse en Belgique est touchée par un épisode de smog. La commission d'enquête de l'accident de pollution mortelle (plus de 63 décès) affirmait que si une telle catastrophe survenait à Londres « on aurait à déplorer plus que 3000 décès ». Environ 20 ans après, le fameux désastre lié au smog sulfureux de Londres faisait plus de 3000 morts (Nemery *et al.* 2001). J. Haagen-Smit décrit la composition probable du smog photochimique de Los Angeles au début des années 50 comme un mélange d'ozone, d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils. La perception de l'atmosphère comme un milieu chimiquement réactif est définitivement installée par les travaux de P.J. Crutzen, M.J. Molina et F.S. Rowland, parmi d'autres scientifiques, récompensés par le prix Nobel en 1995 « *for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone* » (Sportisse 2008).

La qualité de l'air continue d'être une question très importante pour la santé publique, l'économie et l'environnement. Comprendre l'état d'évolution de la qualité de l'air est essentielle pour soutenir un développement planétaire, européen, national et régional durable, et informer les communautés de recherche et d'innovation des défis les plus importants dans l'évaluation et la

gestion de la qualité de l'air qui doivent être relevés dans un avenir proche et à moyen terme. Malgré les succès au niveau législatif et dans le traitement de certaines émissions dans l'air, une grande partie de la population respire encore un air avec des niveaux de pollution dépassant les normes de l'UE et de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). De nos jours, de plus en plus fréquemment, les grandes métropoles du globe (Paris, Pékin, Tokyo, Los Angeles...) sont touchées par des épisodes de pollution (smogs photochimiques urbains) caractérisés par la formation d'ozone troposphérique responsable de nuisances sanitaires et environnementales. L'OMS estime que 2,4 millions de personnes meurent chaque année sous l'effet de la pollution atmosphérique (Monks *et al.* 2009). En effet, l'augmentation des concentrations en photo-oxydants tels que l'ozone, le nitrate de peroxyacétyle (PAN), les peroxydes ou bien des produits de photo-oxydation tels que les composés organiques volatils oxygénés (COVO) et les aérosols atmosphériques dans la troposphère, constitue l'un des problèmes environnementaux parmi les plus préoccupants. Fin 2013, l'OMS a classé la pollution atmosphérique en cancérigène certain. Les polluants cités présentent tous un impact direct sur le bien-être des populations.

Les mécanismes de dégradation atmosphérique des composés organiques volatils (COV) qui conduisent à la formation de photo-oxydants comme l'ozone sont au cœur des problèmes de pollution de l'air. Notre besoin de compréhension et de maîtrise de ces problèmes appelle des réponses à plusieurs questions qui concernent ces mécanismes. Par exemple, que devient un composé après son émission dans l'environnement ? Par quelles voies est-il majoritairement dégradé ? Quelles sont les propriétés physico-chimiques des produits de dégradation ? Quel est l'impact global de ce composé sur la qualité de l'air ? A ces questions d'actualité, la communauté scientifique s'efforce d'apporter des réponses au travers de nombreuses études en laboratoire ou de terrain pour pouvoir toujours mieux évaluer le devenir des COV et leurs impacts. De façon schématique, au cours de la dégradation des COV dans l'atmosphère, différents intermédiaires radicalaires oxydés sont formés qui vont évoluer vers la formation de composés oxygénés multifonctionnels porteurs de fonctions carbonylées et/ou hydroxylées. Malgré les travaux sur la réactivité atmosphérique des COV oxygénés réalisés ces dernières années, le devenir atmosphérique des COVO multifonctionnels reste à ce jour très peu étudié et de très fortes incertitudes liées à la chimie troposphérique de ces composés persistent ; par conséquent, les modèles chimiques ne peuvent pas les intégrer de manière précise.

Comme pour la plupart des COV hydrocarbonés, la réactivité des COVO avec le radical  $\text{OH}^\bullet$ , oxydant principal de l'atmosphère, est généralement importante. Cependant, la présence

d'un chromophore efficient comme  $>C=O$  peut rendre la photolyse directe de ces composés significative dans l'atmosphère, conduisant à la formation de radicaux libres et augmentant ainsi la capacité oxydante de l'atmosphère. Notons également que les fonctions carbonyles et hydroxyles confèrent à ce type de composés une solubilité aqueuse relativement élevée, ce qui a une incidence sur leur devenir atmosphérique.

Il s'avère donc de première importance d'étudier la réactivité des COVO multifonctionnels pour enrichir les bases de données cinétiques et mécanistiques et améliorer nos connaissances de type structure-réactivité. Vu le nombre important de composés COVO polyfonctionnels et par la suite l'impossibilité d'étudier individuellement tous les composés, deux familles ont retenu notre attention : les  $\alpha$ -dicétones et les hydroxycétones. Outre les sources primaires de ces composés, ces deux types de composés sont quasiment systématiquement formés in situ dans l'atmosphère à partir de la photo-oxydation de nombreux COV. Pour la famille des  $\alpha$ -dicétones, deux composés dont la chaîne carbonée est supérieure à 4 carbones ont été choisis dans cette étude : la 2,3-pentanedione (2,3-PTD) et la 2,3-hexanedione (2,3-HEX). Pour la famille des hydroxycétones, deux composés ont été choisis : la 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) et la 4-hydroxy-2-butanone (4H2B).

L'objectif de ce travail de thèse sera dans un premier temps de renseigner la réactivité atmosphérique des deux  $\alpha$ -dicétones choisies vis-à-vis de la photolyse et des radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  et chlore  $Cl^\bullet$ . Dans un second temps, l'importance de la voie de photolyse des hydroxycétones sera étudiée pour les deux composés choisis. On essaiera alors de proposer des pistes dans le cadre des relations structure-activité en agrégeant les données de la littérature.

Le manuscrit de thèse est découpé en quatre parties :

- Dans le 1<sup>er</sup> chapitre, nous rappelons les éléments essentiels de la chimie troposphérique, les sources et les puits des polluants majeurs, les principaux mécanismes contrôlant la capacité oxydante de l'atmosphère et quelques questions scientifiques actuelles. Les objectifs de la thèse et la démarche scientifique sont décrits en fin de chapitre.
- Dans un second chapitre, nous décrivons les dispositifs expérimentaux et méthodes utilisés : les chambres de simulation atmosphérique souple et rigide et les différents moyens analytiques utilisés pour l'identification et la quantification des réactifs et produits.

- Le 3<sup>ème</sup> chapitre est consacré à la réactivité des  $\alpha$ -dicétones. Nous présentons les résultats cinétiques et mécanistiques de la photolyse des  $\alpha$ -dicétones étudiées en chambres de simulation souple et rigide. Les résultats sur les cinétiques de réaction avec  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{Cl}^\bullet$  sont également présentés et confrontés aux cinétiques de photolyse.
- Le 4<sup>ème</sup> chapitre est consacré à l'évaluation de la voie la photolyse dans la réactivité de 3H3M2B et 4H2B en chambre de simulation souple afin de renseigner l'impact atmosphérique de la dégradation de ces composés.



# Chapitre 1 : Contexte atmosphérique

# 1- Généralités

Dans cette partie, nous nous proposons de rappeler dans un premier temps quelques caractéristiques de l'atmosphère afin de montrer comment celle-ci est influencée par la pollution. Les généralités contenues dans cette partie sont décrites en détail dans les ouvrages et revues de chimie et physique de l'atmosphère à partir desquelles nous avons basé ce chapitre (voir par exemple (Delmas *et al.* 2005; Atkinson 2000; Atkinson and Arey 2003a; b; Atkinson *et al.* 2006; Jenkin *et al.* 1997; Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000)).

## 1.1- Composition de l'atmosphère

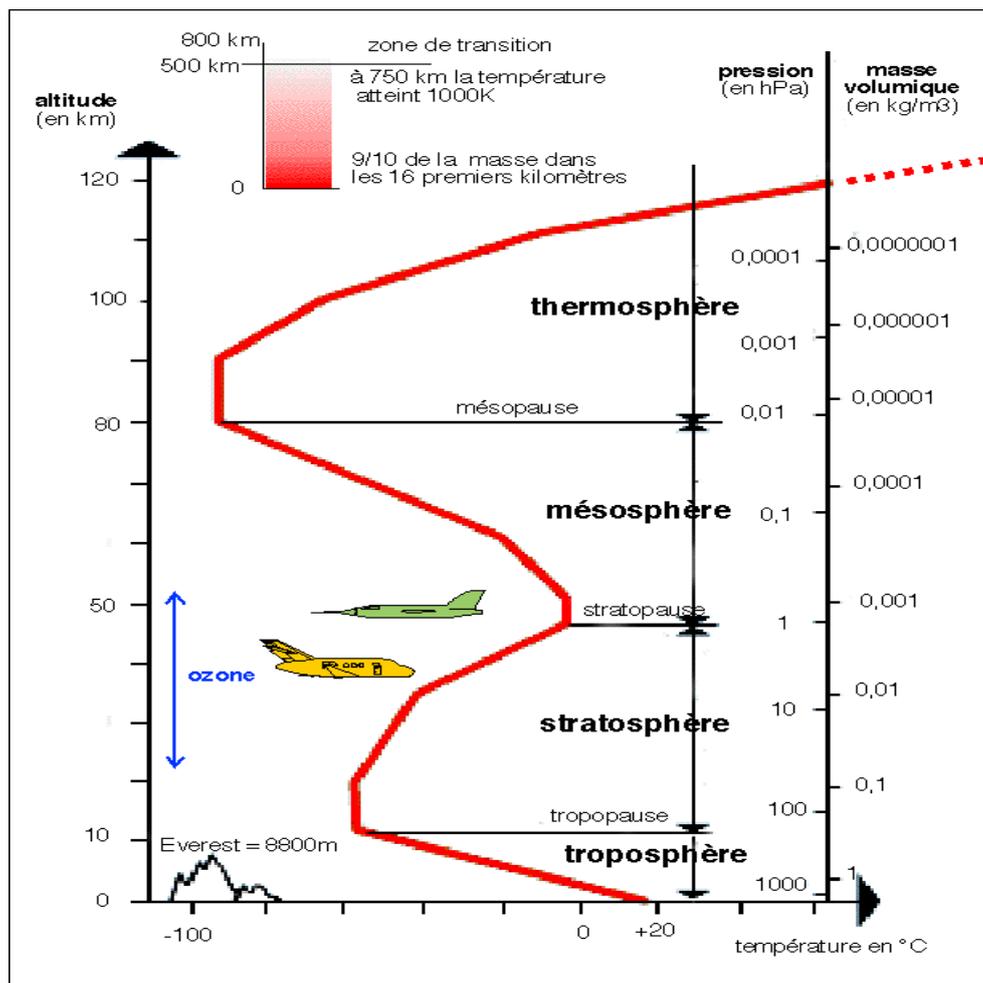
L'atmosphère est l'enveloppe externe gazeuse de notre planète. Les constituants majeurs sont l'azote ( $\approx 78\%$ ) et le dioxygène ( $\approx 21\%$ ), les pourcentages (volumiques) étant exprimés par rapport à l'air sec. La vapeur d'eau est le troisième constituant de l'atmosphère (0,33% en moyenne). Les gaz rares (argon, néon, hélium), chimiquement inertes, ont des concentrations entre 0,1 et 1%. Mais l'atmosphère contient aussi une multitude d'autres espèces à l'état de traces en phases gazeuse, liquide ou solide qui représentent en pourcentage quelques millièmes en volume et dont la concentration présente une variabilité spatio-temporelle importante : ce sont les composés organiques volatils (COV), les particules fines, les radicaux, etc. Actuellement, les observations atmosphériques mettent en évidence une augmentation relativement importante de certains de ces constituants présents à l'état de traces, attribuée principalement aux émissions des diverses activités humaines (Delmas *et al.* 2005).

Les constituants mineurs sont en concentrations infimes, mais leur rôle dans l'environnement terrestre peut être considérable car :

- ils peuvent influencer directement ou indirectement sur le bilan radiatif de la Terre (gaz à effet de serre, aérosols) ;
- ils peuvent influencer sur la « qualité chimique » de l'air atmosphérique et des précipitations, notamment l'acidité et la capacité oxydante ;
- ils peuvent être toxiques pour les êtres vivants.

## 1.2- Structure verticale de l'atmosphère

On distingue principalement la troposphère et la stratosphère, qui contiennent 99% de la masse totale de l'atmosphère. C'est à partir des profils de température qu'un certain nombre de couches 'fictives' ont été mises en évidence. La Figure 1-1 présente la structure verticale de l'atmosphère (troposphère, stratosphère, mésosphère et thermosphère) avec les variations de pression et température avec l'altitude et leurs limites supérieures correspondantes (tropopause, stratopause et mésopause).



*Figure 1- 1: Schéma représentatif des couches constitutives de l'atmosphère d'après (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000)*

Les couches mises en évidence sont :

- la troposphère : s'étend de la surface de la terre jusqu'à la tropopause située à une altitude de 6 à 18 km selon la latitude et la saison, qui la sépare de la stratosphère. La température

y diminue avec l'altitude. L'air chaud près de la surface de la Terre a tendance à s'élever car il est moins dense que l'air plus froid au-dessus de lui, ce qui provoque un mélange vertical, de sorte que les espèces émises à la surface peuvent atteindre la tropopause. Cependant, dans la couche limite atmosphérique (0-1 km), il peut arriver que la température augmente avec l'altitude. Une telle situation, appelée « inversion de température », limite le mélange vertical de l'air ce qui peut entraîner des épisodes de pollution sévères. La troposphère contient 85-90% de la masse de l'atmosphère et environ 10 % de l'ozone atmosphérique. Celui-ci est au contact des espèces vivantes animales et végétales avec lesquelles il agit comme une espèce irritante et polluante. Par ailleurs, la tropopause constitue une zone de transition pour la concentration de certains constituants atmosphériques en trace (par exemple, le cas de l'ozone).

- La couche suivante est la stratosphère et s'étend de la tropopause à une altitude d'environ 50 km. C'est un domaine caractérisé par une stratification plus forte que celle de la troposphère, stable verticalement du fait d'un gradient de température positif avec l'altitude. C'est dans cette couche que se concentre près de 90 % de l'ozone de l'atmosphère. L'ozone stratosphérique agit comme une couche protectrice en absorbant le rayonnement ultra-violet solaire le plus énergétique (UVB,  $\lambda < 290$  nm) susceptible de détruire les structures moléculaires des organismes vivants (Atkinson 2000). L'augmentation de la température avec l'altitude résulte de l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'ozone (Delmas *et al.* 2005).
- Au-delà se trouve la mésosphère qui voit une nouvelle décroissance de la température jusqu'à environ  $-100^{\circ}\text{C}$  vers 80-90 km (due à la diminution de la concentration d' $\text{O}_3$  avec l'altitude) et un brassage vertical se produit.

Ces trois couches de l'atmosphère constituent l'homosphère. Au-delà de 90 km se trouve l'hétérosphère qui comporte :

- la thermosphère qui s'étend jusqu'à une altitude de 700 km. Dans cette couche, les molécules de gaz sont rares. La température augmente à nouveau en raison de l'augmentation de l'absorption du rayonnement solaire de longueurs d'onde  $< 200$  nm par  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  ainsi que par des espèces atomiques, et pour atteindre des valeurs maximales qui dépendent étroitement des quantités d'énergie reçues du soleil. Les molécules peuvent y être fortement ionisées ou dissociées en atomes, on parle alors d'ionosphère.

- l'exosphère où les molécules échappent à l'attraction terrestre.

### 1.3- Le bilan radiatif terrestre

L'énergie disponible à la surface de la Terre provient du soleil et atteint la surface terrestre sur un large domaine de longueurs d'onde (Figure 1-2). Environ un tiers de cette énergie est renvoyée vers l'espace, soit par réflexion, soit par diffusion par les nuages et les particules en suspension dans l'atmosphère. C'est l'effet parasol, qui participe au refroidissement. L'énergie restante est absorbée soit par l'atmosphère, soit par la surface de la Terre et transformée en chaleur. La température théorique d'équilibre de la surface de la Terre à partir de la quantité d'énergie reçue du Soleil à travers l'atmosphère est  $-18^{\circ}\text{C}$ . Or, la température moyenne observée est d'environ  $15^{\circ}\text{C}$ . Cette différence provient du fait que le rayonnement infrarouge terrestre n'est pas entièrement rediffusé vers l'espace. Une grande partie est interceptée par certains gaz de l'atmosphère : les gaz dits à effet de serre. Les molécules de ces gaz absorbent le rayonnement infrarouge terrestre et participent donc au réchauffement de la Terre. C'est l'effet de serre naturel, propice au développement de la vie. Les gaz majeurs à effet de serre sont  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , et la vapeur d'eau. Les aérosols ainsi que les nuages, qui ont une grande opacité au rayonnement infrarouge thermique, participent également à cet effet de serre naturel.

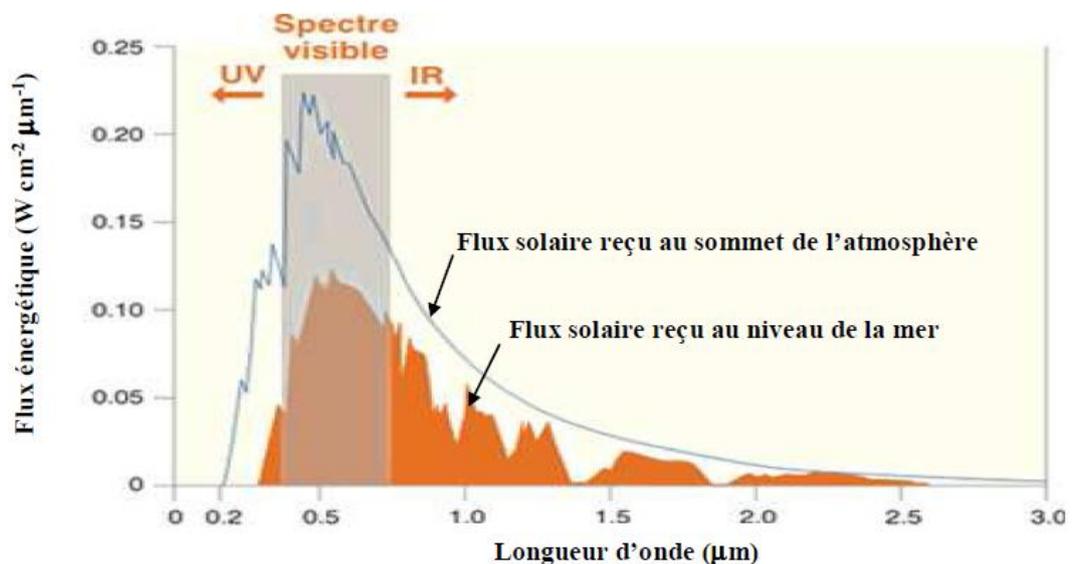


Figure 1-2 : Flux solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (angle zénithal  $0^{\circ}$ ) (adapté d'après (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000))

L'effet des gaz à effet de serre dépend de l'augmentation de leurs concentrations dans l'atmosphère et de leurs temps de séjour. La directive européenne 2009/09/CE du 23 avril 2009, mentionne que le conseil européen de mars 2007 a pris l'engagement ferme de réduire, à 2020, les émissions globales de gaz à effet de serre de la Communauté Européenne d'au moins 20 % par rapport à leurs niveaux de 1990. Le CO<sub>2</sub> est le principal gaz à effet de serre visé par cette directive, car sa concentration a fortement augmenté (+ 140 % en 200 ans).

La concentration d'ozone troposphérique de fond a aussi augmenté de manière significative depuis l'ère préindustrielle, en raison de l'augmentation des émissions de ses précurseurs provenant de la combustion fossile (CO, COV et NO<sub>x</sub>) (Dahlmann *et al.* 2011). Comme pour le CO<sub>2</sub>, l'accumulation de l'ozone dans la troposphère a des conséquences sur l'équilibre énergétique par l'augmentation de l'absorption du rayonnement infrarouge par O<sub>3</sub>, ce qui induit un effet de serre additionnel (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000).

L'effet de serre additionnel s'exprime en général en termes de forçage radiatif complémentaire exercé sur la surface terrestre. Ce forçage traduit une augmentation ou une diminution du flux radiatif. La contribution au forçage radiatif de quelques facteurs influencés par les activités humaines depuis l'ère préindustrielle est présentée dans la Figure 1.3 (Forster and Ramaswamy 2007).

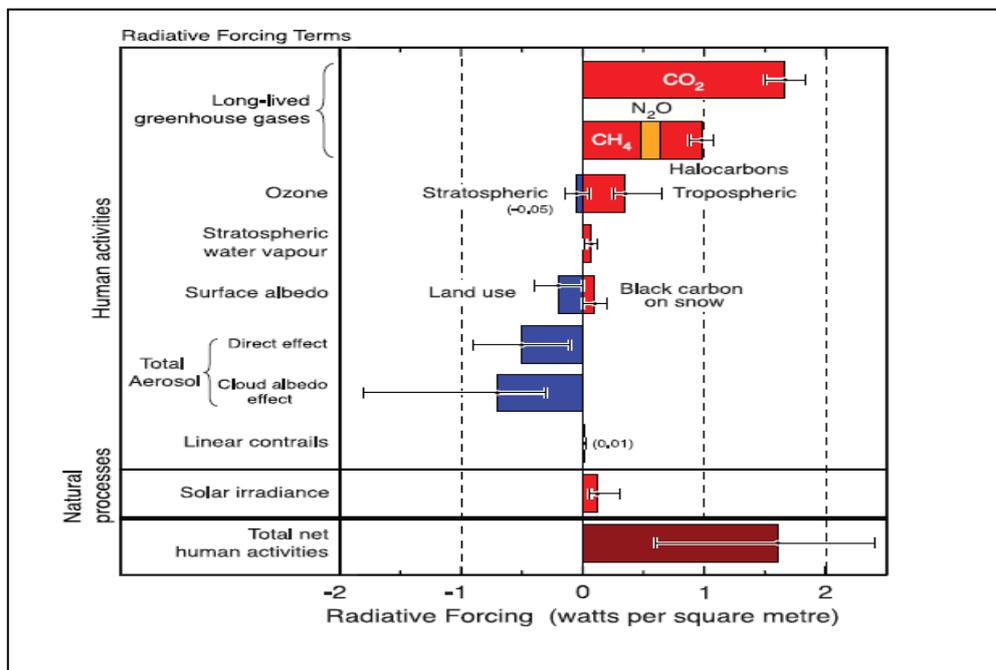
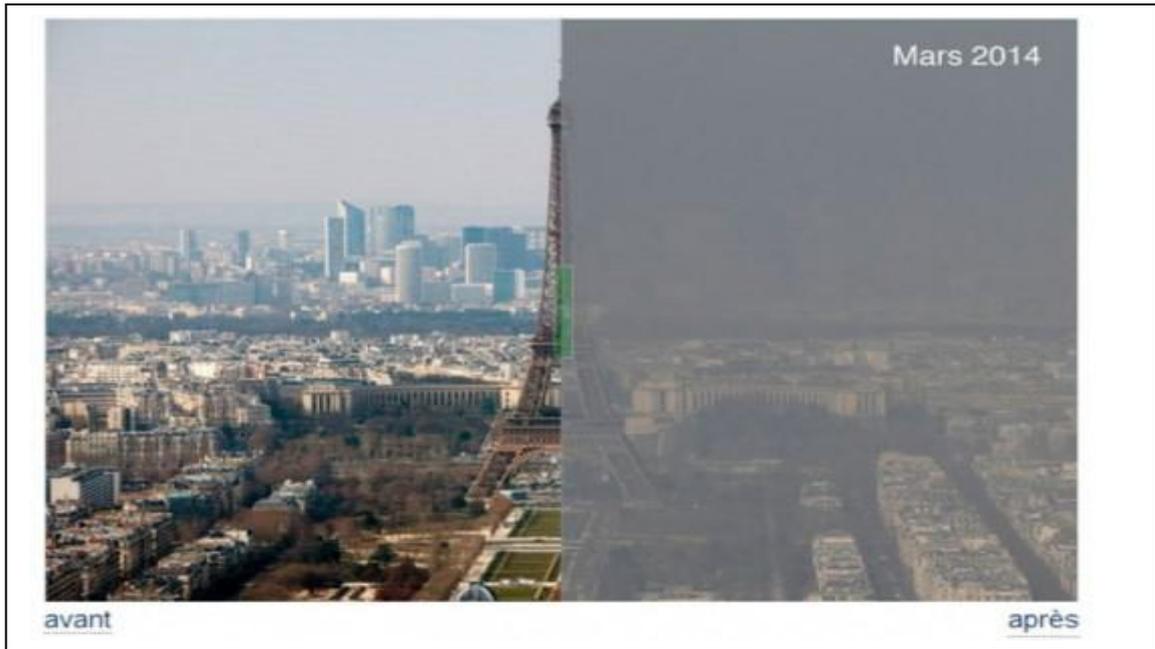


Figure 1-3 : Influence de différents facteurs sur le bilan radiatif de la terre d'après (Forster and Ramaswamy 2007)

Cette figure montre que l'estimation du forçage radiatif anthropique de CO<sub>2</sub> depuis l'ère préindustrielle est de  $1,60 \pm 0,15 \text{ W m}^{-2}$ , alors que pour l'ozone troposphérique le forçage radiatif depuis l'ère préindustrielle est de  $0,35 \pm 0,15 \text{ W m}^{-2}$ , ce qui rend ce gaz le troisième plus important gaz à effet de serre à côté de dioxyde de carbone et du méthane.

## 2- L'atmosphère : un réacteur chimique

L'atmosphère est un réacteur multiphasique où se déroulent de nombreux processus. De plus en plus fréquemment, ce milieu est touché par des épisodes de pollution photochimique (smog urbain). C'est à la fin des années 1940 que ce phénomène a été mis en évidence dans la région de Los Angeles. A l'opposé du smog de Londres de 1952 (dit smog sulfureux), le smog photochimique est caractérisé par l'accumulation de l'ozone troposphérique, oxydant gazeux irritant et phyto-toxique et des particules fines. Ce phénomène affecte aujourd'hui la plupart des grandes zones urbaines, comme par exemple le récent épisode de smog photochimique qui a touché Paris en mars 2014 (voir Figure 1-4). La compréhension de ce phénomène complexe passe nécessairement par la connaissance des acteurs des processus physico-chimiques impliqués pour le développement *in fine* de stratégies de lutte. En effet, s'il est bien connu que la formation de ce smog fait intervenir principalement les COV émis par différents sources biogéniques et anthropiques, les particules, la lumière solaire et les NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>), les détails de la chimie sous-jacente sont encore loin d'être tous élucidés (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000).



*Figure 1- 4 : Comparatif entre deux photos (2010 et mars 2014) de la ville de Paris illustrant l'épisode de smog photochimique de Mars 2014*

## **2.1- Composés organiques volatils : COV**

D'après la directive européenne du 11 mars 1999, un composé organique volatil (COV) est un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

Le méthane est généralement exclu de la liste des COV du fait de sa provenance de sources différentes (agricoles et naturelles), des flux importants émis dans l'atmosphère, de sa réactivité assez lente et d'une comptabilisation spécifique. En outre, son influence sur l'environnement est différente (effet de serre) de celle des COV qui eux, ont plus spécifiquement un impact sur la pollution photochimique. On parle alors de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM).

Les COV sont généralement classés par famille en fonction de leurs groupements fonctionnels.

### 2.1.1- Sources des COV

Les composés organiques volatils émis directement par des sources naturelles (type végétation, océan, sol, volcans, ...) et par des sources anthropiques (trafic routier, industrie, agriculture, ...) – dit COV primaires – sont généralement des molécules réduites ou incomplètement oxydées. La végétation constitue une source naturelle importante d'émission de COV, appelés alors COV biogéniques (COVB) (Padhy and Varshney 2005). Par ailleurs, les émissions de COVB à partir de la végétation dépendent de la température (Owen *et al.* 2002). A l'échelle globale, les COV émis (Tg/an) dans l'atmosphère sont essentiellement d'origine naturelle (à environ 90 %), le reste – environ 10 % – sont d'origine anthropique (Guenther *et al.* 1995). A l'échelle de la France, cette répartition est d'environ 50-50. Une fois émis, ces composés primaires peuvent être transportés ou déposés par dépôt sec ou humide. Au cours de leur transport, ils peuvent être transformés et conduire à des composés secondaires comme l'ozone troposphérique, les nitrates organiques et d'autres composés organiques volatils multifonctionnels ou encore former des aérosols organiques secondaires (AOS).

De nombreuses sources des constituants mineurs atmosphériques sont situées à la surface de la Terre (Figure 1-5) ; cependant, les composés secondaires comme l'ozone et les aérosols secondaires sont produits majoritairement au sein du réservoir atmosphérique.

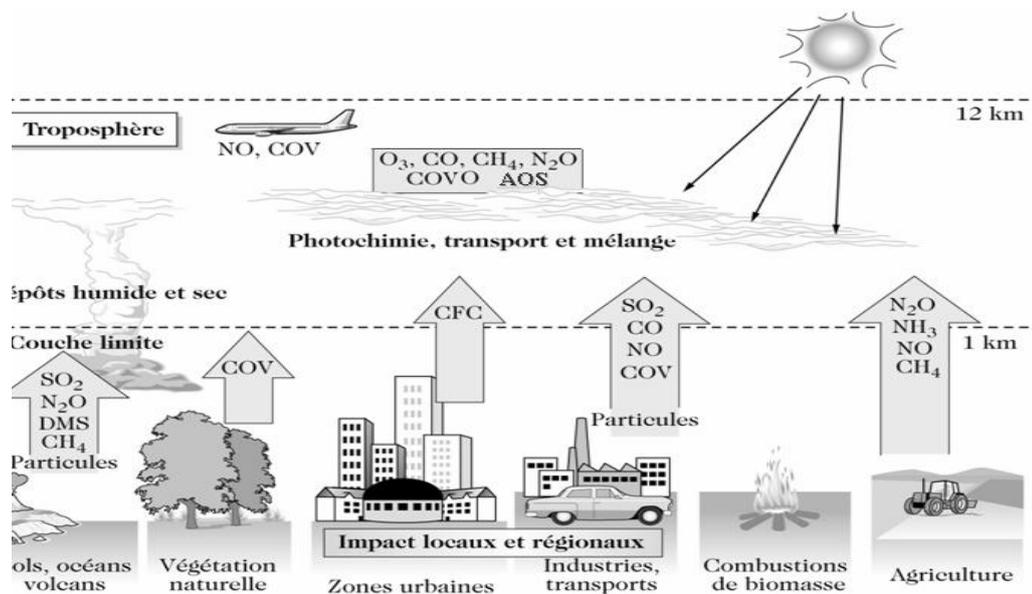


Figure 1-5 : Représentation schématique des principaux processus de chimie atmosphérique (COVO : composé organique volatil oxygéné) d'après (Delmas *et al.* 2005).

Le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) recense, par secteur d'activités et par année, en France, les émissions de polluants dans l'atmosphère à partir des sources anthropiques. Pour les COV non méthaniques (Figure 1-6), en 2011, les émissions représentent 734 kt. Ces émissions ont fortement baissé depuis 1988 (-1927 kt, soit une baisse de 72 % sur la période), avec de fortes disparités en fonction des sources. On peut noter, par exemple, une baisse sensible dans le secteur des transports routiers (-92 %) due à la mise en place des pots catalytiques pour les véhicules essence depuis 1993, mais aussi à la part croissante de véhicules diesel moins émetteurs de COVNM. Dans le domaine industriel, une diminution significative (-54 %) est constatée.

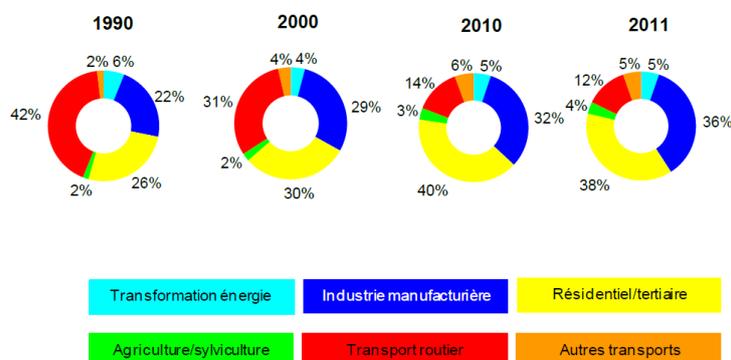
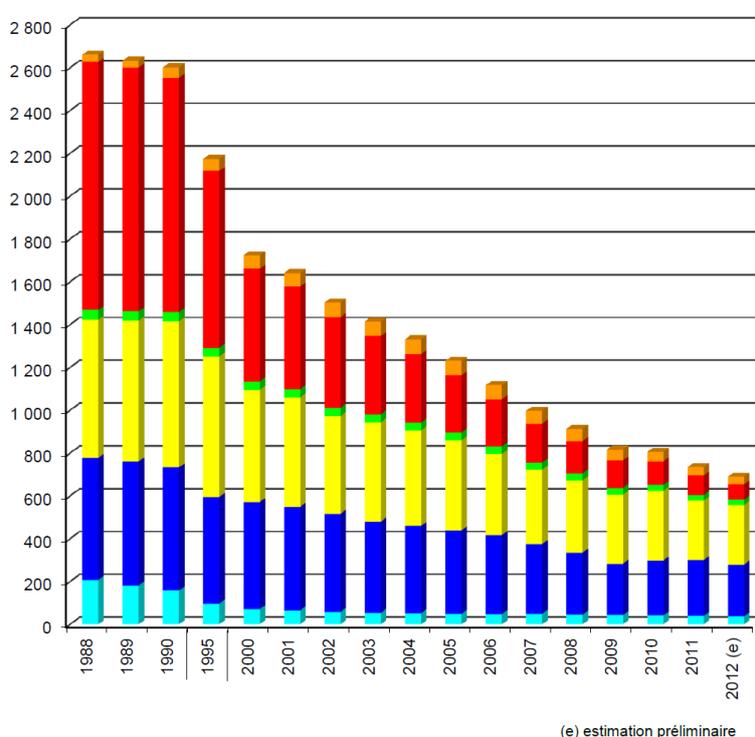


Figure 1- 6 : Emissions atmosphériques des COVNM par secteur en France métropolitaine en kt par an d'après (CITEPA 2013)

### *2.1.2- Cycle catalytique d'oxydation des COV*

Les composés organiques volatils sont éliminés de l'atmosphère par des procédés physiques, y compris les dépôts humides et secs, et/ou par des processus de dégradation physico-chimiques. Les transformations physico-chimiques des COV sont souvent des réactions d'oxydation et jouent un rôle important sur la composition de la troposphère en constituants traces. La présence de dioxygène au sein de l'atmosphère terrestre va induire une oxydation progressive de ces composés. Cependant, l'oxygène moléculaire n'intervient pas directement dans les transformations des constituants chimiques dans l'atmosphère. L'essentiel des phénomènes d'oxydation dans l'atmosphère résulte de réactions photochimiques, initiées par le rayonnement solaire, et impliquant des espèces radicalaires réactives. Ces espèces, présentes en quantités infimes, agissent comme des catalyseurs des réactions chimiques atmosphériques. Les composés chimiques ont donc tendance à évoluer au sein de l'atmosphère vers des états d'oxydation supérieurs, avant d'être éliminés du réservoir atmosphérique par les processus de dépôts sec ou humide (Atkinson 2000). Le radical  $\text{OH}^\bullet$  est considéré comme le principal oxydant de l'atmosphère. Cette espèce très réactive joue le rôle de « détergent » de l'atmosphère en réagissant avec la plupart des composés émis, en particulier les COV. La principale source de génération de  $\text{OH}^\bullet$  est la photolyse de l'ozone ; par conséquent, le radical  $\text{OH}^\bullet$  contrôle la chimie diurne dans l'atmosphère de la plupart des COV.

La Figure 1-7 montre d'une manière simplifiée le cycle radicalaire d'oxydation d'un COV, impliquant l'interconversion de  $\text{NO}_x$  et mettant en jeu plusieurs espèces radicalaires :  $\text{HO}_2^\bullet$  (radical hydroperoxyde),  $\text{RO}_2^\bullet$  (radicaux peroxydes) et  $\text{RO}^\bullet$  (radicaux alcoxydes). Cette oxydation conduit à la formation de composés organiques secondaires tels que les nitrates organiques, les PANs et notamment des COVO. On remarque l'importance des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  qui peuvent subir une interconversion en présence de  $\text{NO}_x$ . Le radical  $\text{OH}^\bullet$  reformé peut réagir de nouveau sur d'autres COV. La transformation de NO en  $\text{NO}_2$  est à l'origine d'une production nette d'ozone troposphérique caractéristique du phénomène de smog urbain. Les COVO formés au cours de ce cycle catalytique peuvent à leur tour être oxydés par le radical  $\text{OH}^\bullet$  conduisant à la formation de nouveaux composés secondaires qui pourraient être fortement fonctionnalisés et en conséquence peu volatils. Ces composés polyfonctionnels peuvent alors s'adsorber sur les aérosols et/ou se solubiliser dans les hydrométéores où ils peuvent subir des oxydations et/ou polymérisations, contribuant ainsi à la charge en AOS. Cette capacité des radicaux à consommer les COV dans l'atmosphère est appelée capacité oxydante de l'atmosphère. Ce paramètre

détermine en grande partie le temps de résidence troposphérique d'un grand nombre de composés organiques volatils. La capacité oxydante de la troposphère est fonction des concentrations des principaux oxydants de la troposphère, majoritairement les radicaux HO<sub>x</sub> (OH<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et RO<sub>2</sub><sup>•</sup>), les NO<sub>x</sub>, les radicaux nitrates et l'ozone, mais aussi des niveaux des composés organiques volatils (Elshorbany *et al.* 2009). Par conséquent, toute variation des concentrations de ces oxydants aura un impact sur l'évolution des différents COV dans la troposphère.

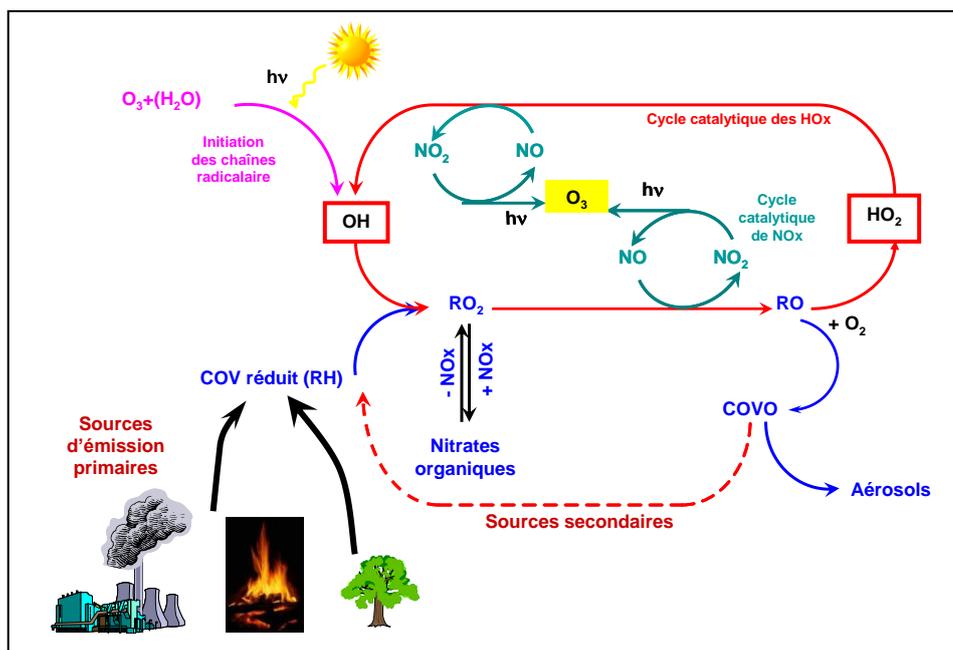


Figure 1- 7 : Schéma simplifié de l'oxydation d'un COV par le radical OH<sup>•</sup> au sein du réacteur chimique atmosphérique

### 2.1.3- Impacts des COV

Il est connu actuellement que l'exposition – aigüe ou chronique – aux polluants atmosphériques peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Les symptômes peuvent par exemple comprendre l'irritation des yeux ou des voies respiratoires (irritations sensorielles) (Meininghaus *et al.* 2003).

Les conclusions d'une évaluation menée en 2013 par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de l'OMS ont révélé que la pollution de l'air extérieur était cancérigène. Les particules en suspension ont plus d'effets que tous les autres polluants sur le nombre accru de cancers, en particulier le cancer du poumon. En 2012, l'OMS estime à 3,7 millions le nombre de

décès prématurés provoqués dans le monde seulement par la pollution de l'air extérieur dans les zones urbaines et rurales. Outre la pollution de l'air extérieur, l'OMS estime que la pollution de l'air intérieur des habitations est encore plus grave et serait responsable de 4,3 millions de décès prématurés en 2012.

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) (AFSSET 2007), dans son rapport « Valeurs guides de qualité d'air intérieur », a classé le formaldéhyde (un des COVO les plus répandus dans l'atmosphère et dont les sources de productions sont variées, incluant la photo-oxydation des COV) comme un irritant des voies aériennes supérieures lorsqu'il est inhalé. Une irritation des yeux, du nez et de la gorge par le formaldéhyde peut apparaître dès 0,3 mg m<sup>-3</sup> pour des expositions uniques (études contrôlées chez le volontaire, de quelques minutes à 5 heures), et de 0,12 mg m<sup>-3</sup> pour des expositions chroniques via l'air intérieur. Le formaldéhyde est aussi à l'origine du cancer nasopharynx chez l'homme (AFSSET 2007). En milieu rural, une relation entre l'asthme et l'exposition au formaldéhyde a été observée (Hulin *et al.* 2010).

Des études récentes montrent que pour les populations infantiles en milieux urbain et rural, l'exposition à l'acétaldéhyde et au toluène était significativement associée à un risque plus élevé d'asthme (Hulin *et al.* 2010). Les résultats de (Hulin *et al.* 2010) suggèrent qu'une exposition continue à des polluants peut être impliquée dans l'asthme même à faible exposition. Les composés aromatiques tel que les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) possèdent également des effets associés à l'asthme (Hulin *et al.* 2010; Le Cann *et al.* 2011).

L'impact d'un COV est aussi lié à sa contribution à la formation d'ozone troposphérique. A des concentrations élevées, l'ozone a des effets marqués sur la santé humaine. Des problèmes respiratoires, le déclenchement de crises d'asthme, une diminution de la fonction pulmonaire et l'apparition de maladies respiratoires ont été observés (OMS). Des études ont montré que l'ozone troposphérique affecte aussi les plantes (Ahmad 2006; van Goethem *et al.* 2013). Avnery *et al.* (2011a) ont estimés la baisse du rendement des cultures mondiales de trois produits de base (soja, blé et maïs) pour l'année 2000 due à l'exposition à l'ozone de surface : des pertes annuelles entre 11 et 18 milliards de dollars américain dont plus de 3 milliards seulement aux USA. Ces pertes pourraient être plus importantes en 2030 avec des valeurs estimées entre 17-35 milliards de dollars (Avnery *et al.* 2011b).

Au-delà des aspects sanitaires, une première étude des conséquences socio-économiques de la pollution de l'air intérieur pour la société a été réalisée en France en 2014 (coût estimés des décès prématurés, coût estimé de la prise en charge des soins, coût estimé des pertes de production, etc.). Selon la méthode développée, le coût pour la collectivité serait de l'ordre de 19 milliards d'euros pour une année. Cette étude permet d'apporter des informations utiles pour l'orientation des mesures de prévention.

## **2.2- Aérosol atmosphérique**

Went (1960) a été le premier à reporter un phénomène de brouillard bleu observé au-dessus des forêts européennes et visible à des kilomètres de distance. Il expliquait la formation de ce brouillard par la présence de particules fines issues de la photo-oxydation des composés terpéniques et qui diffusaient la lumière naturelle.

Le terme d'aérosol atmosphérique désigne uniquement les particules solides ou liquides en suspension dans une masse d'air, à l'exclusion des gouttelettes de nuage et de pluie, définis sous le terme « hydrométéores ». L'aérosol atmosphérique est constitué d'un mélange complexe de composés organiques et inorganiques et joue un rôle important sur la physico-chimie de l'atmosphère (Delmas *et al.* 2005).

Les sources d'émissions (naturelles et anthropiques) de particules sont nombreuses et variées. Les particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère à partir de différentes sources comme la combustion de la biomasse et des combustibles fossiles, le trafic routier, les activités de l'agriculture, les océans (sels marins), les éruptions volcaniques, l'érosion des sols (Hallquist *et al.* 2009). Les particules secondaires, au contraire, sont formées dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz-particules comme la nucléation homogène ou hétérogène ou encore la condensation de produits de réaction en phase gazeuse sur les particules préexistantes (Delmas *et al.* 2005; Hallquist *et al.* 2009).

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont le résultat du transfert des produits d'oxydation des composés organiques volatils en phase gaz vers la phase particulaire. Comme exposé brièvement précédemment, les COV émis dans l'atmosphère sont soumis à l'oxydation atmosphérique en formant des composés plus ou moins volatils qui peuvent se condenser pour donner des AOS (Ortiz *et al.* 2006). Ces AOS peuvent représenter la majorité des aérosols organiques dans l'atmosphère (jusqu'à 80 %) (Zhang *et al.* 2007) et être transportés sur de longues

distances. Néanmoins, il existe encore des incertitudes considérables sur les mécanismes de formation des AOS.

Les aérosols atmosphériques, en particulier les particules ultrafines ( $< 100$  nm) ont un impact important sur la santé humaine, et il est maintenant bien établi que l'exposition à des aérosols dans l'air ambiant est associée à des effets néfastes sur le système respiratoire et cardiovasculaire (Davidson *et al.* 2005; Harrison and Yin 2000; Nel 2005; Pope and Dockery 2006; Valavanidis *et al.* 2008; ZHENG 2011). Le nombre de décès suite à l'exposition aux particules fines est estimé à plus de 500 000 par an (Nel 2005). Une exposition à long terme à des concentrations plus ou moins élevées de  $PM_{10}$  (particules en suspension dans l'air, d'un diamètre aérodynamique (ou diamètre aéraulique) inférieur à 10 micromètres) augmente le risque de cancer du poumon et de maladies respiratoires, tandis que les pics d'exposition à court terme peuvent provoquer une exacerbation de plusieurs formes de maladies respiratoires, y compris la bronchite et l'asthme, ainsi que des changements dans le rythme cardiaque (Zhang *et al.* 2011).

Outre les impacts sanitaires, les aérosols atmosphériques affectent d'une manière importante le climat à des échelles locales et globales (Forster and Ramaswamy 2007). Ils diffusent et absorbent le rayonnement solaire et terrestre, ils réduisent la visibilité et affectent la formation et la distribution des précipitations en favorisant la croissance des nuages (Hallquist *et al.* 2009). Par conséquent, les aérosols affectent sensiblement le bilan radiatif de la Terre. La Figure 1-3 du paragraphe 1.3 montre l'effet radiatif des aérosols estimé par l'IPCC (Foster 2001). Les aérosols atmosphériques contribuent au refroidissement du climat à l'échelle continentale voire globale. Le forçage radiatif est estimé à environ  $-1,2$   $W/m^2$  avec une barre d'erreur importante par rapport aux valeurs estimées pour les gaz à effet de serre. Par ailleurs, leurs impacts sanitaires, climatiques et chimiques dépendent à la fois de la composition chimique des particules, de leurs distributions en taille et de leurs propriétés physico-chimiques de surface.

L'analyse de 37 études de terrain en zones rurales éloignées des influences des émissions anthropiques indique l'omniprésence et la dominance d'espèces organiques oxygénées dans les aérosols atmosphériques, dont une majeure partie est susceptible d'être d'origine secondaire (Zhang *et al.* 2007). De plus, il est maintenant bien connu que les processus atmosphériques en phase aqueuse peuvent être une source importante d'aérosols organiques secondaires (Ervens and Kreidenweis 2007; Lim *et al.* 2010). En effet, l'oxydation en phase aqueuse peut convertir des COV solubles dans l'eau (tels que les composés oxygénés multifonctionnels) en composés fortement oxygénés moins volatils, et/ou en oligomères, qui peuvent contribuer à la formation

des AOS lors de l'évaporation de l'eau (Zhao *et al.* 2012). Ainsi, il apparaît que les COV multifonctionnels jouent un rôle important dans la formation des AOS. De cette manière, les phénomènes de conversion gaz-particules peuvent peser dans le devenir atmosphérique des COVO.

La compréhension des processus physico-chimiques jouant un rôle clé dans la troposphère nécessite donc l'étude des déterminants de la chimie atmosphérique. Nous tenterons dans les parties suivantes de préciser les principaux processus physico-chimiques initiés par la lumière et les oxydants de l'atmosphère impliqués dans la chimie de la troposphère, de présenter les composés qui y contribuent le plus et de mettre en évidence les effets majeurs sur la chimie atmosphérique globale.

### **3- La chimie des composés organiques volatils dans la troposphère**

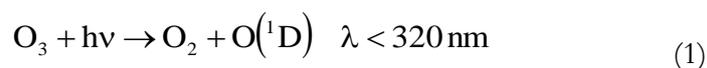
#### **3.1- Les principaux oxydants de la troposphère**

##### ***3.1.1- Le radical OH<sup>•</sup>***

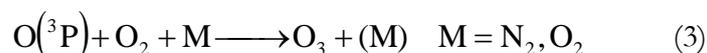
Le radical hydroxyle (OH<sup>•</sup>) est sans doute l'oxydant le plus important dans la troposphère. En effet, OH<sup>•</sup> réagit avec la plupart des composés organiques volatils et contrôle ainsi leur durée de vie et leurs concentrations dans l'atmosphère (Atkinson 2000).

##### **3.1.1.1- Sources des radicaux OH<sup>•</sup>**

La source principale de radicaux OH<sup>•</sup> dans la troposphère est la source photochimique liée à la photodissociation de l'ozone en présence de vapeur d'eau (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000) (réactions (1) et (2)). La photodissociation de l'ozone par le rayonnement solaire UV produit un atome d'oxygène dans un état excité O(<sup>1</sup>D). Cette photodissociation est suivie de la réaction de l'atome d'oxygène excité avec la vapeur d'eau pour générer les radicaux OH<sup>•</sup> selon (Atkinson and Arey 2003a) :



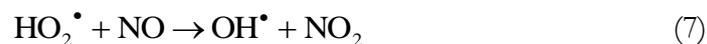
Il faut noter qu'une partie seulement (environ 10%) des  $O(^1D)$  se transforme en radicaux  $OH^\bullet$  ; l'autre partie retourne à l'état fondamental  $O(^3P)$  par collision puis réagit avec  $O_2$  pour reformer  $O_3$  via la réaction (3) :



Une autre source importante de radicaux  $OH^\bullet$  vient de la photolyse des composés organiques oxygénés, principalement le formaldéhyde (HCHO) et l'acétone ( $CH_3C(O)CH_3$ ) en présence de NO (Delmas *et al.* 2005). Par exemple, pour le formaldéhyde, on a :



Le radical  $HO_2^\bullet$ , produit de la photodissociation du HCHO, va conduire à la formation de radical  $OH^\bullet$  suivant la réaction (7) :



La photolyse de l'acide nitreux (HONO) et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) constitue des sources minoritaires de radicaux  $OH^\bullet$  (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000) :



La réaction (8) peut prendre de l'importance au moment du lever du soleil, compte tenu de l'accumulation de l'acide nitreux pendant la nuit et du plus faible niveau d'UV dans le spectre solaire qui réduit momentanément l'importance de la photolyse de l'ozone.

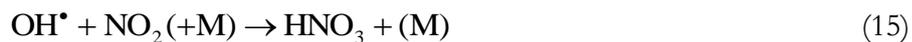
Enfin, la réaction d'ozonolyse des alcènes peut être une source significative de radicaux  $OH^\bullet$ , notamment la nuit (Atkinson 2000).

### 3.1.1.2- Puits des radicaux OH<sup>•</sup>

Les principaux puits des radicaux OH<sup>•</sup> sont l'oxydation du CH<sub>4</sub>, du CO et des COV. Cependant, bien qu'un radical OH<sup>•</sup> soit initialement détruit, la présence de NO dans l'atmosphère conduit généralement à une régénération d'un ou plusieurs radicaux OH<sup>•</sup> (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000). Ainsi, le schéma de dégradation troposphérique du méthane par OH<sup>•</sup> (l'hydrocarbure le plus présent dans l'atmosphère) en présence de NO conduit à la reformation d'un radical OH<sup>•</sup> (bilan neutre) selon le schéma réactionnel suivant :



D'autres réactions – puits de OH<sup>•</sup> peuvent avoir lieu en milieu riche en NO<sub>x</sub> conduisant à la formation des acides nitrique et nitreux :



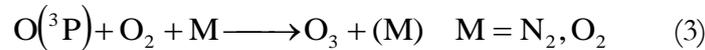
### **3.1.2- L'ozone**

L'ozone (O<sub>3</sub>) joue un rôle important dans le contrôle de la composition chimique de la troposphère (Guicherit and Roemer 2000). C'est une espèce relativement stable dont la durée de vie dans la troposphère est d'environ 1 à 2 mois (Atkinson 2000).

#### 3.1.2.1- Sources d'ozone

L'ozone troposphérique est un composé secondaire formé par deux réactions successives : 1) la photolyse de NO<sub>2</sub> par le rayonnement UV solaire pour produire un atome

d'oxygène dans son état fondamental  $O(^3P)$  et une molécule de monoxyde d'azote NO ; 2) la réaction de  $O(^3P)$  avec le dioxygène de l'air pour produire l'ozone (Guicherit and Roemer 2000) :



Une fois formé, le NO peut être oxydé en  $NO_2$  par réaction avec  $O_3$  :



Il s'établit ainsi un équilibre entre  $O_3$ , NO et  $NO_2$ , appelé cycle de Leighton. La photolyse de  $NO_2$  est la seule source chimique d'ozone dans l'atmosphère. Une autre source additionnelle d'ozone troposphérique vient de la pénétration de l'ozone stratosphérique dans la troposphère (Atkinson 2000; Guicherit and Roemer 2000) (Figure 1-7).

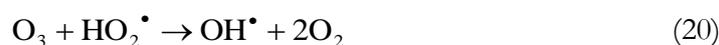
D'une manière générale, les concentrations d'ozone ont augmenté de manière importante dans la troposphère depuis le début de l'ère industrielle, en raison de l'augmentation des émissions de ses précurseurs, à savoir CO, COV et  $NO_x$ . Cette production est étroitement liée aux réactions d'oxydation du CO,  $CH_4$  et des composés organiques volatils par les radicaux  $OH^\bullet$  en présence d'oxydes d'azote (Atkinson 2000; Guicherit and Roemer 2000).

### **3.1.2.2- Puits d'ozone**

L'ozone est éliminé dans la troposphère principalement par photolyse pour des longueurs d'ondes inférieures à 320 nm selon la réaction (1).

Un deuxième puits d'ozone est représenté par sa réaction avec des COV oléfiniques comme les monoterpènes. Ce puits peut être important à proximité des sources de ces composés.

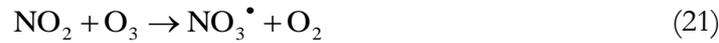
En absence de NO, ou à faible concentration ( $< 10$  pptv), les réactions de l'ozone avec les radicaux  $OH^\bullet$  et  $HO_2^\bullet$  sont des processus additionnels d'élimination de l'ozone troposphérique (Atkinson 2000) :



### 3.1.3- Radicaux nitrates $\text{NO}_3^\bullet$

#### 3.1.3.1- Sources des radicaux nitrates

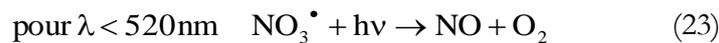
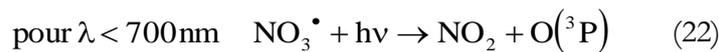
La principale source de  $\text{NO}_3^\bullet$  est l'oxydation relativement lente de  $\text{NO}_2$  avec l'ozone selon (Brown and Stutz 2012) :



D'autres sources mineures existent, comprenant la réaction  $\text{OH}^\bullet + \text{HNO}_3$  et la photolyse de certains nitrates organiques.

#### 3.1.3.2- Puits des radicaux nitrates

Le radical  $\text{NO}_3^\bullet$  est le principal oxydant nocturne. En effet,  $\text{NO}_3^\bullet$  est efficacement photolysé le jour selon :



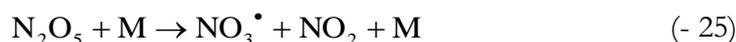
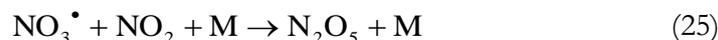
La première réaction représente environ 90% du processus de photolyse global. La durée de vie de ces radicaux n'excède pas 5 s pendant une journée sans nuage, c'est pourquoi l'implication du  $\text{NO}_3^\bullet$  dans la chimie troposphérique n'est importante que la nuit (Atkinson 2000).

Pendant la nuit, le puits principal de  $\text{NO}_3^\bullet$  est sa réaction avec les COV, surtout les hydrocarbures insaturés tels que l'isoprène et les monoterpènes, ainsi que certains composés soufrés réduits. L'autre puits principal de  $\text{NO}_3^\bullet$  est sa réaction avec NO (Brown and Stutz 2012) :



Avec une constante de vitesse à température ambiante  $k_{(24)}(298 \text{ K}) = 2,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , la durée de vie de  $\text{NO}_3^\bullet$  en présence de  $[\text{NO}] = 2,5 \times 10^9 \text{ molécule cm}^{-3}$  est seulement de 15 s, ce qui montre l'importance de ce puits pendant la journée en milieu pollué.

Enfin,  $\text{NO}_3^\bullet$  peut réagir avec  $\text{NO}_2$  pour former  $\text{N}_2\text{O}_5$  selon l'équation (25), constituant ainsi un réservoir de  $\text{NO}_x$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5$  est instable et peut redonner le radical  $\text{NO}_3^\bullet$  selon l'équation (-25) :

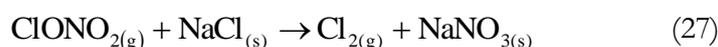
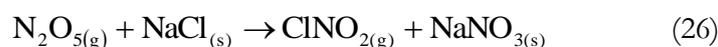


### 3.1.4- Les atomes de chlore

Actuellement, il y a une reconnaissance croissante que  $\text{Cl}^\bullet$ , outre son rôle clé dans la chimie de la couche limite marine, pourrait aussi jouer un rôle important dans la troposphère continentale (Young *et al.* 2014).

#### 3.1.4.1- Sources de l'atome de $\text{Cl}^\bullet$

La source principale de l'atome de chlore est la réaction des espèces gazeuses telles que  $\text{N}_2\text{O}_5$  et  $\text{ClONO}_2$  avec les particules solides de  $\text{NaCl}$  en suspension dans l'atmosphère (Keene *et al.* 2007) selon :



La photolyse de  $\text{ClNO}_2$  et  $\text{Cl}_2$  libère ensuite les atomes de chlore selon :



En région côtière, la concentration peut atteindre  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  (Keene *et al.* 2007). Des quantités importantes de précurseur  $\text{ClNO}_2$  ont aussi été observées en zone continentale, jusqu'à 1400 km de la côte (Thornton *et al.* 2010), et avec des concentrations importantes détectées au cours de la majorité des nuits (jusqu'à  $[\text{ClNO}_2] = 800 \text{ pptv} \approx 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) (Mielke *et al.* 2011). Par conséquent, le matin, la production de  $\text{Cl}^\bullet$  pourrait dépasser de façon significative celle du radical  $\text{OH}^\bullet$  par photolyse de l'ozone, conduisant vraisemblablement à une augmentation de la production de  $\text{O}_3$  (Thornton *et al.* 2010; Mielke *et al.* 2011).

D'autres sources minoritaires peuvent contribuer à la production de l'atome de chlore (Keene *et al.* 2007).

### **3.1.4.2- Puits des atomes de chlore**

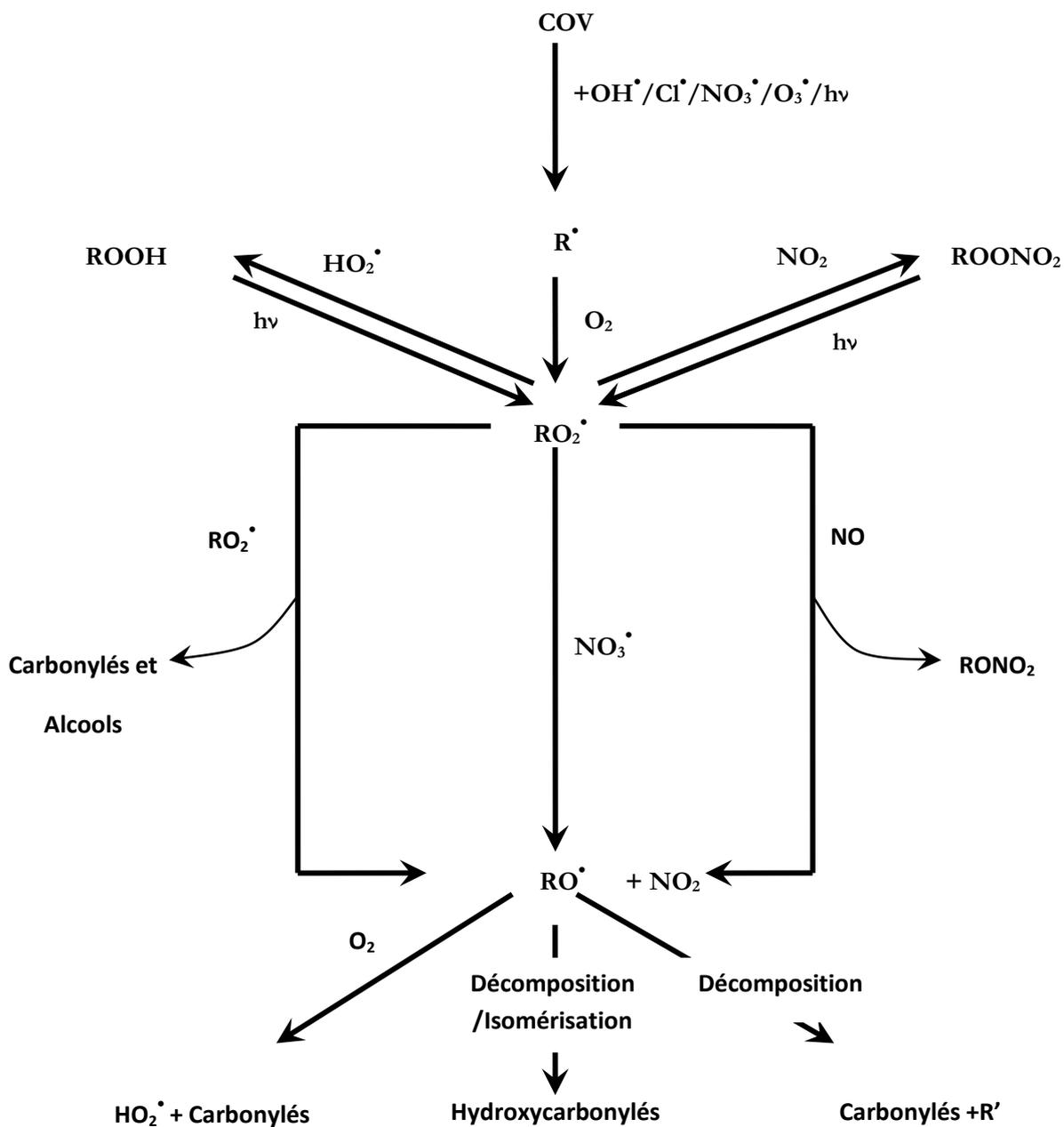
Le puits principal de l'atome de chlore est l'oxydation de COV, ainsi que de nombreuses autres espèces dans l'atmosphère y compris le méthane et le mercure (Keene *et al.* 2007). Les constantes de vitesse de  $\text{Cl}^\bullet$  avec les COV sont souvent plus élevées que celles du radical  $\text{OH}^\bullet$ .

La chimie atmosphérique est une chimie oxydante qui suit des chemins complexes, impliquant divers processus et de nombreuses espèces intermédiaires (catalyseurs, radicaux, ...). La diversité des processus et espèces impliqués, souvent couplés, rend très difficile une description complète des mécanismes réactionnels atmosphériques. La section suivante portera sur la présentation des principaux déterminants de cette chimie atmosphérique radicalaire qui résident dans les mécanismes chimiques d'oxydation des COV et leurs temps de résidence dans l'atmosphère affectant les bilans d'ozone, de  $\text{NO}_x$  et des polluants organiques.

## **3.2- Mécanismes d'oxydation et temps de résidence des COV dans la troposphère**

La dégradation d'un COV est initiée soit par l'action d'un oxydant ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{Cl}^\bullet$ ) soit par photolyse suite à l'absorption d'un photon solaire. Les constantes de vitesse relatives à chacune de ces voies d'oxydation ont une grande importance dans l'évaluation du comportement et du devenir de ces composés dans la troposphère.

La Figure 1-8 ci-dessous présente un schéma général de mécanisme d'oxydation des COV dans la troposphère.



*Figure 1- 8: Schéma simplifié de l'oxydation des COV dans la troposphère d'après (Atkinson 2000)*

Dans la plupart des cas, ces réactions impliquent la formation d'un radical alkyle  $\text{R}^\bullet$  qui réagit avec  $\text{O}_2$  pour former des radicaux peroxy  $\text{RO}_2^\bullet$ . Les radicaux peroxy peuvent réagir avec  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et les autres radicaux peroxy (Atkinson and Arey 2003b; Atkinson 2007) conduisant soit à la formation de radicaux alkoxy  $\text{RO}^\bullet$ , soit à la formation d'espèces oxygénés stables (carbonylés, alcools, ROOH) et nitrés.

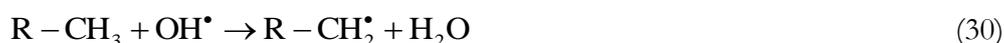
Dans les conditions troposphériques, les  $RO^\bullet$  peuvent subir des réactions avec  $O_2$ , des isomérisations et des décompositions unimoléculaires, pour former d'autres produits, principalement carbonylés et qui peuvent être hautement fonctionnalisés (dicarbonylés, hydroxycarbonylés, ...) (Atkinson and Arey 2003b; Atkinson 2007; Devolder 2003). Ces composés carbonylés présentent un intérêt atmosphérique important en affectant la capacité oxydante de l'atmosphère et la formation des AOS.

### 3.2.1- Oxydation amorcée par $OH^\bullet/NO_3^\bullet/Cl^\bullet$

#### 3.2.1.1- Oxydation

Les réactions des radicaux  $OH^\bullet$ ,  $NO_3^\bullet$  et de l'atome de  $Cl^\bullet$  avec les COV procèdent soit par arrachement d'un atome d'hydrogène soit par addition sur une double liaison; dans tous les cas, un dérivé radicalaire très réactif est formé (Atkinson and Arey 2003b).

Le mécanisme d'arrachement d'un atome d'hydrogène par  $OH^\bullet$  peut être illustré par l'oxydation d'un hydrocarbure  $R-CH_3$  en aldéhyde  $RCHO$ . Le mécanisme est quasiment le même dans le cas de  $NO_3^\bullet$  et  $Cl^\bullet$  :



On constate que le radical  $OH^\bullet$  est intégralement recyclé. On note toutefois que la présence de  $NO$  est indispensable au recyclage des  $OH^\bullet$  ; cela n'est durablement possible que si le  $NO_2$  formé possède lui-même une voie de recyclage en  $NO$ . C'est le cas, via sa photolyse qui conduit à la formation de  $O_3$ , selon les équations (17) et (3) vues plus haut. En définitive, on obtient :



Dans ce schéma, le couple NO/NO<sub>2</sub> intervient donc lui aussi comme catalyseur. En théorie un radical OH<sup>•</sup> et une molécule de NO pourraient suffire à l'oxydation de tous les COV. Ce n'est évidemment pas le cas à cause de la présence de réactions de terminaison.

Pour les composés insaturés (alcènes, aromatiques), le radical OH<sup>•</sup> (de même pour NO<sub>3</sub><sup>•</sup> et Cl<sup>•</sup>) peut également s'additionner sur la double liaison éthylénique ou sur le cycle aromatique, conduisant à la formation de radicaux hydroxyalkyles. Cette voie d'addition est souvent majoritaire par rapport aux réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène. La voie d'addition la plus favorable est généralement celle qui conduit au radical le plus substitué. Cependant, la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène peut aussi devenir importante pour les alcènes à longue chaîne carbonée (Nishino *et al.* 2009).

Les radicaux β-hydroxyalkyles (et β-nitrooxyalkyles dans le cas d'une addition par NO<sub>3</sub><sup>•</sup>) ainsi formés évoluent dans la troposphère suivant les conditions à faibles ou à fortes concentrations de NO<sub>x</sub> (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000).

Pour les aldéhydes aliphatiques simples, les données cinétiques et mécanistiques disponibles montrent que c'est l'hydrogène aldéhydique qui est principalement arraché par OH<sup>•</sup> ou Cl<sup>•</sup> pour conduire, en présence de O<sub>2</sub>, à la formation d'un radical acylperoxy RC(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup> et de l'eau selon (Mellouki *et al.* 2003) :



En présence de NO<sub>2</sub>, le radical acylperoxy est en équilibre avec une espèce hautement toxique, le nitrate de peroxyacyle (PAN : RC(O)OONO<sub>2</sub>) qui joue un rôle de réservoir de NO<sub>x</sub> :



### **3.2.1.2- Temps de vie**

L'impact d'un COV est premièrement lié à son temps de vie ou de résidence dans l'atmosphère, deuxièmement aux produits de réaction. Le temps de vie d'un COV dans l'atmosphère peut se définir par le temps nécessaire pour que sa concentration initiale C<sub>0</sub> soit divisée par un facteur e (e ≈ 2,72) (Delmas *et al.* 2005) :

$$C_{\tau} = \frac{C_0}{e} \quad (39)$$

Dans le cas de la réaction avec une espèce  $X^{\bullet}$  ( $X^{\bullet} = OH^{\bullet}/NO_3^{\bullet}/Cl^{\bullet}$ ), cette durée de vie est fonction de la constante de vitesse et de la concentration en espèce  $X^{\bullet}$ .

Soit une réaction d'oxydation d'un COV par l'espèce  $X^{\bullet}$  :



avec  $k_{(X-COV)}$  la constante de vitesse de la réaction.

La loi de vitesse de cette réaction sera exprimée par :

$$-\frac{d[COV]}{dt} = k_{(X-COV)} \times [COV] \times [X^{\bullet}] \quad (41)$$

En supposant que  $[X^{\bullet}]$  est constante, l'intégration de l'équation (41) entre  $t_0 = 0$  et  $t$  donne :

$$[COV]_t = [COV]_0 \times e^{-k_{(X-COV)} \times t \times [X^{\bullet}]} \quad (42)$$

où  $[COV]_0$  et  $[COV]_t$  représentent les concentrations initiale et à un instant  $t$  en COV, respectivement.

D'après l'équation (42), la durée de vie d'un COV par rapport à sa réaction avec l'espèce  $X^{\bullet}$  est :

$$\tau_{X-COV} = \frac{1}{k_{(X-COV)} \times [X^{\bullet}]} \quad (43)$$

### ***3.2.2- Réaction de photolyse***

#### **3.2.2.1- Photochimie des COV**

Dans la troposphère, tout COV absorbant dans le domaine spectral 290 nm à 800 nm est susceptible d'être photolysé, conduisant à une production nette de radicaux. C'est le cas de nombreux composés carbonylés, qui absorbent significativement à  $\lambda > 290$  nm. Le photon absorbé fournit l'énergie requise pour surmonter la barrière de potentiel (énergie d'activation) associée à la transformation (Delmas *et al.* 2005). Par exemple, le spectre de la 2,3-pentanedione montre deux bandes maximales d'absorption, la première bande autour de 260 nm, l'autre autour de 420 nm (Szabó *et al.* 2011). Ce composé est donc susceptible d'être photolysé dans la troposphère. Par contre, pour l'acétone, le spectre d'absorption présente une bande d'absorption maximale autour de 260 nm et une absorption très faible après 290 nm (Atkinson *et al.* 2006). Sa photolyse sera donc limitée, au moins dans la basse troposphère.

### 3.2.2.2- Vitesse des réactions de photolyse

Soit une réaction de photolyse d'un composé AB :



La vitesse de cette réaction peut être exprimée par :

$$v = -\frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = J_p C_{AB} \quad (45)$$

où  $J_p$  est la constante de photolyse exprimée en  $\text{temps}^{-1}$ , souvent appelée « fréquence de photolyse » et habituellement notée  $J$ .  $C_{AB}$ ,  $C_A$  et  $C_B$  représentent les concentrations en réactif « AB » et en produits « A » et « B », respectivement.

$$J \text{ peut aussi être calculée à partir de : } J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\sigma(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda \quad (46)$$

avec :

- $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  : respectivement limites inférieure et supérieure des longueurs d'onde entraînant la photodissociation (en nm) ;
- $\sigma(\lambda)$  : section efficace d'absorption de la molécule à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ) ;
- $\Phi(\lambda)$  : rendement quantique primaire de photodissociation à la longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité) ;
- $F(\lambda)$  : flux actinique reçu par les molécules à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

La fréquence de photolyse dépend donc de l'efficacité d'absorption du rayonnement par la molécule considérée, du rendement quantique primaire de dissociation, mais aussi de l'intensité du rayonnement solaire qui varie avec la météorologie, le lieu (l'altitude et l'angle zénithal) et la période de l'année. Les paramètres  $\sigma(\lambda)$  et  $\Phi(\lambda)$  sont des propriétés intrinsèques aux molécules absorbantes. Ces propriétés sont mesurées expérimentalement en laboratoire. Comme le rayonnement UV de  $\lambda < 290 \text{ nm}$  est totalement absorbé par l'ozone stratosphérique, seul le domaine spectral de  $\lambda > 290 \text{ nm}$  est disponible pour les réactions photochimiques dans la troposphère.

### 3.2.2.3- Temps de vie

La durée de vie d'un COV par rapport à la photolyse sera estimée à partir de la constante de photolyse déterminée dans des conditions données, soit expérimentalement, soit

théoriquement à partir des valeurs de  $\sigma(\lambda)$  et  $\Phi(\lambda)$ . Le temps de vie correspondra alors à l'inverse de la constante cinétique  $J_p$  :  $\tau = 1/J_p$ . Le mode de calcul du temps de vie troposphérique sera plus détaillé dans les chapitres 3 et 4.

### 3.2.3- Ozonolyse des composés insaturés

La voie de dégradation des composés insaturés par l'ozone est une voie importante et qui reste mal connue jusqu'à maintenant. La réaction procède par une addition de l'ozone sur la double liaison pour former un ozonide instable. Cet ozonide se décompose rapidement selon 2 voies en un composé carbonylé dit primaire et un intermédiaire de type oxyde de carbonyle appelé intermédiaire de Criegee excité. Ces intermédiaires de Criegee excités peuvent ensuite se stabiliser par collision avec un tiers corps M ou se décomposer de façon unimoléculaire pour former  $\text{OH}^\bullet$  et un radical peroxyde (Grosjean and Grosjean 1997) selon le schéma en Figure 1-9.

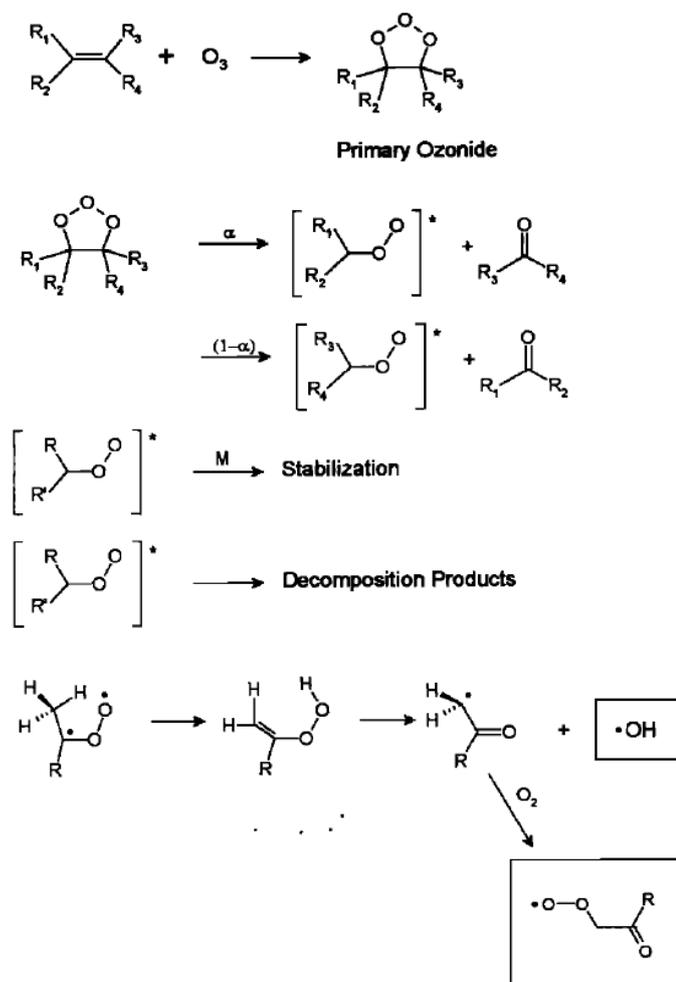


Figure 1- 9: Schéma simplifié représentant le mécanisme d'ozonolyse des alcènes dans la troposphère d'après (Salisbury et al. 2001)

### 3.3- Niveau de compréhension de la chimie atmosphérique

De nombreuses campagnes de terrain ont été menées ces dernières années dans différents environnements (urbain, rural, forêt boréale ou tropicale, mégapole, ...) en mettant en œuvre une batterie de techniques d'analyse pour évaluer notre niveau de compréhension de la chimie atmosphérique. Outre de nombreux composés stables (COV, NO<sub>x</sub>, etc.), 2 indicateurs sont aussi mesurés : les concentrations en radicaux OH<sup>•</sup> et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et la réactivité totale de OH<sup>•</sup>. Les niveaux radicalaires mesurés sont alors confrontés aux niveaux calculés via la mesure des concentrations en COV et l'étude de la contribution des différentes réactions d'initiation et de recyclage à la production de ces radicaux. Les niveaux radicalaires calculés sont le résultat des modèles de boîte 0D contenant des mécanismes chimiques complexes et qui représentent l'état actuel des connaissances de la chimie de l'atmosphère. La réactivité totale de OH<sup>•</sup> définie par  $R_{calc} = \sum k_{OH+X_i} [X_i] = \tau_{OH}^{-1}$  est confrontée à la réactivité totale mesurée  $R_{mes}$  directement à travers des instruments de terrain (par le CRM – Chemical Reactivity Measurement, photolyse laser/FAGE ou bien tube à écoulement rapide/FAGE).  $[X_i]$  représente la concentration de l'espèce  $X_i$  dans l'air ambiant et  $k_{OH\cdot X_i}$  la constante biomoléculaire entre OH<sup>•</sup> et l'espèce  $X_i$ .

Plusieurs campagnes ont révélé des écarts importants entre les niveaux de OH<sup>•</sup> et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> mesurés et calculés, et entre la réactivité totale de OH<sup>•</sup> mesurée et calculée (Dolgorouky *et al.* 2012; Dusanter *et al.* 2009; Ingham *et al.* 2009; Nölscher *et al.* 2012), principalement dans des environnements pauvres en NO<sub>x</sub> et riches en COV : sous-estimation des concentrations de OH<sup>•</sup> et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> par les modèles et réactivité de OH<sup>•</sup> manquante (jusqu'à 90% (Nölscher *et al.* 2012)). Comme évoqué dans ces études, une des raisons de ces écarts pourrait être la présence de COV oxygénés non mesurés lors de ces campagnes. Lou *et al.* (2010) et Peeters *et al.* (2009) suggèrent en outre que ces désaccords pourraient être dus à la photolyse de composés carbonyles.

La Tableau 1-1 reporte une comparaison de la réactivité totale du radical OH<sup>•</sup> définie par le rapport MR (Missing Reactivity) =  $R_{mes}/R_{calc}$  dans différents milieux (rural, urbain, forestier, marin) et à différentes périodes de l'année. Les résultats montrent un désaccord de la réactivité pour la plupart des campagnes allant jusqu'à un facteur de 3. Lou *et al.* (2010) concluent que les désaccords entre mesures et modèles proviennent d'un manque de connaissance de la composition chimique des masses d'air échantillonnées. Par ailleurs, ils suggèrent que les défauts

de réactivité totale de  $\text{OH}^\bullet$  sont principalement dus à des COV oxygénés non mesurés issus de l'oxydation de COV précurseurs.

Campaign	Site	Months, Year	Conditions	$k_{\text{OH}} (\text{s}^{-1})^a$	MR <sup>b</sup>	Measured Species <sup>c</sup>	Reference
TORCH-2	Weybourne, Norfolk, UK	Apr–May 2004	Marine, Coast	2–10	$\lesssim 3$	SFO	Ingham et al. (2009)
INTEX-B	Pacific Ocean	Apr–May 2006	Marine, h = 0–2 km <sup>e</sup>	$4.0 \pm 1.0^d$	2.5	SFO	Mao et al. (2009a)
SOS	Nashville, US	Jun–Jul 1999	Urban	$11.3 \pm 4.8^d$	1.4	SFO	Kovacs et al. (2003)
TEXAQ2000	Houston, US	Aug–Sep 2000	Urban	7–12	$\sim 1$	SFO	Mao et al. (2010b)
PMTACS	New York, US	Jun–Aug 2001	Megacity	15–25	$\sim 1$	SFO	Ren et al. (2003a)
–	Tokyo, Japan	Jul–Aug 2003	Megacity	25–85	$\leq 1.5$	SFOB	Sadanaga et al. (2004a)
MILAGRO	Mexico City	Apr 2003	Megacity	10–200	–	–	Shirley et al. (2006)
PMTACS	New York, US	Jan–Feb 2004	Megacity	10–100	$\leq 1.5$	SF	Ren et al. (2006a)
–	Tokyo, Japan	Nov 2004	Megacity	10–100	$\sim 1$	SFOB	Yoshino et al. (2006)
–	Mainz, Germany	Aug 2005	Urban	6–18	–	–	Sinha et al. (2008)
TRAMP2006	Houston, US	Aug–Sep 2006	Urban	10–25	$\sim 1$	SFOB	Mao et al. (2010b)
–	Tokyo, Japan	Aug 2007	Megacity	10–55	$\sim 1.3$	SFOB	Chatani et al. (2009)
PROPHET	Michigan, US	Jul–Aug 2000	Mixed Forest	1–12	$\sim 1.5$	SFOB	Di Carlo et al. (2004)
–	Pennsylvania, US	May–Jun 2002	Rural	2–10	–	–	Ren et al. (2005)
PMTACS	Whiteface-Mountain, US	Jul–Aug 2002	Rural, Forest	4–10	$\sim 1$	SFO	Ren et al. (2006b)
–	Brownsberg, Suriname	Aug 2005	Tropics, Rainforest	53 <sup>f</sup>	$\sim 3$	(g)	Sinha et al. (2008)
OP-3	Borneo, Malaysia	Apr–May 2008	Tropics, Rainforest	10–60	–	–	Ingham et al. (2009)
PRIDE-PRD2006	PRD, China	Jul 2006	Subtropics, Rural	10–120	$\sim 2$	S	This Work

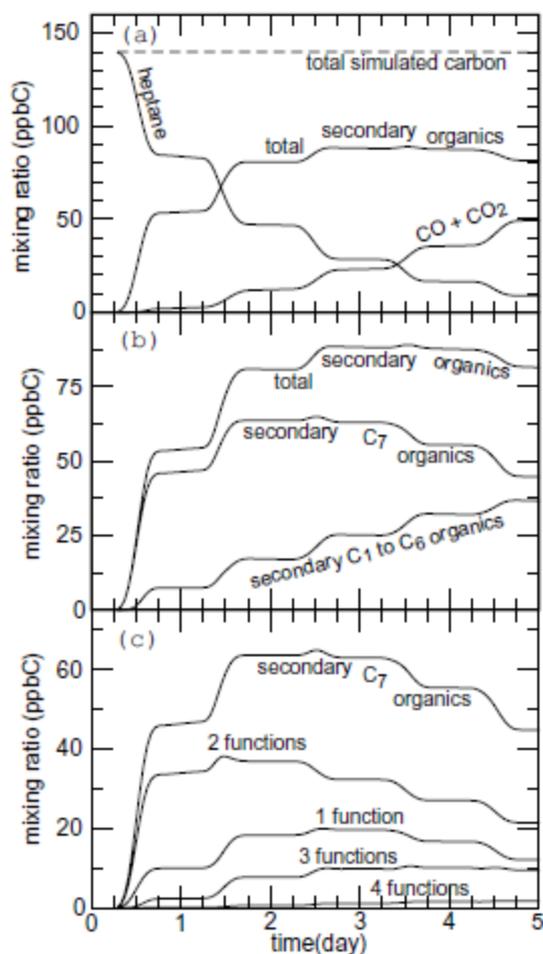
**Tableau 1- 1: Réactivité totale de  $\text{OH}^\bullet$  manquante MR obtenue dans différentes campagnes de mesures, d'après (Lou et al. 2010)**

Dans la continuité, pendant la campagne IMPACT en hiver dans la ville de Tokyo, (Kanaya *et al.* 2007) ont constaté qu'une augmentation des concentrations d'hydrocarbures non méthaniques combinée aux processus d'ozonolyse d'alcènes et de photolyse de composés carbonylés permettait d'améliorer l'accord entre le modèle et les mesures de radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$ .

Dans le cadre de la campagne de terrain MCMA (Mexico City Metropolitan Area), (Dusanter *et al.* 2009) ont observé que le modèle sous-estimait de manière importante les concentrations des radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ . Les auteurs expliquent ces résultats par la forte contribution de la photolyse de COVO (HONO, glyoxal, méthylglyoxal et d'autres composés dicarbonylés) à la production de radicaux au cours de cette campagne.

Ces suggestions concernant la participation significative de COV oxygénés à la chimie locale sont corroborées par des études modélisant l'oxydation d'un composé hydrocarboné (Aumont *et al.* 2005) (Figure 1-10) ou l'évolution chimique d'une parcelle d'air provenant d'une mégapole tropicale (Mexico) (Madronich 2006), qui montrent la formation de nombreux

composés polyfonctionnels, notamment carbonylés. Dans le cas de l'étude de l'évolution chimique d'une parcelle d'air, les concentrations additionnées des composés polyfonctionnels peuvent être très importantes, notamment pour les composés ayant 2 groupes fonctionnels.



**Figure 1-10: Evolution temporelle des espèces carbonées lors de l'oxydation du n-heptane ; a) répartition du carbone, b) répartition du carbone secondaire de longueur de chaîne différente, c) répartition du carbone secondaire en C<sub>7</sub> selon le nombre de groupes fonctionnels (Aumont et al. 2005)**

Ces données et observations suggèrent ainsi la présence d'une classe de COVO carbonylés multifonctionnels susceptibles de jouer un rôle majeur dans la chimie atmosphérique, classe de COV actuellement peu prise en compte dans les modèles et dont les connaissances sont très limitées, notamment pour les composés à longue chaîne carbonée (> C<sub>4</sub>). Ces COVO multifonctionnels sont produits à partir de l'oxydation photochimique de nombreux COV. Du fait de la présence d'une (ou plusieurs) fonction carbonylée, ils peuvent se décomposer par photolyse et conduire à la production de radicaux qui vont alimenter la charge en radicaux de

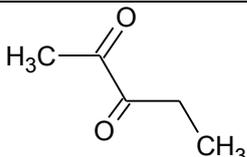
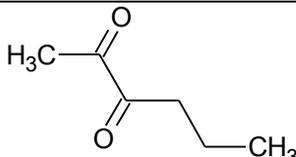
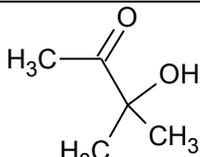
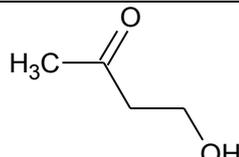
l'atmosphère et augmenter sa capacité oxydante (Spaulding *et al.* 2003). Ces composés sont donc susceptibles de jouer un rôle important dans la chimie de l'atmosphère, non seulement en raison de leur abondance, mais aussi en raison de leurs effets potentiels sur la santé humaine (Ueno *et al.* 1991a; b; Ueno *et al.* 1991c; Murata-Kamiya and Kamiya 2001) et de leur contribution à la formation et à la croissance des aérosols atmosphériques (Altieri *et al.* 2008; Healy *et al.* 2008; Liggio *et al.* 2005). De tels composés carbonylés multifonctionnels sont peu mesurés dans l'air ambiant à travers des techniques analytiques conventionnelles ; quelques campagnes montrent des concentrations relativement élevées en zone urbaine (Matsunaga *et al.* 2005), dans la banlieue de Tokyo (Ortiz *et al.* 2006), en milieu rural (forestier) et en milieu 'propre' (Matsunaga *et al.* 2003; Seaman *et al.* 2006).

## 4- Objectifs de la thèse et démarche scientifique

Ce travail s'inscrit dans une meilleure compréhension du devenir atmosphérique des COVO en phase gazeuse. Parmi les nombreux COVO qui influent sur la chimie de l'atmosphère (Calvert *et al.* 2011), deux familles ont particulièrement retenu notre attention : les  $\alpha$ -dicétones et les hydroxycétones. Les critères de sélection de ces deux familles sont basés sur leur présence dans l'atmosphère, en particulier due à leur formation dans les mécanismes de dégradation des COV, et sur l'influence de leur structure sur leur devenir et leur impact atmosphérique potentiel. Pour ces deux familles, les objectifs sont les suivants :

- $\alpha$ -dicétones : étude de l'importance de la voie de photolyse pour les composés dont la chaîne carbonée est  $\geq C_5$ . L'effet de l'allongement de la chaîne carbonée sur la réactivité globale de ce type de composés sera investigué, à la fois la photolyse et les réactions avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{Cl}^\bullet$ .
- Hydroxycétones : Les connaissances sur la réactivité chimique de ces composés sont limitées et incomplètes. En étudiant l'importance de la voie de photolyse sur leur devenir atmosphérique, notre but est double : déterminer l'effet de leur structure sur leur réactivité, notamment la position du groupement hydroxyl par rapport au carbonyle d'une part, et la longueur de la chaîne carbonée et sa ramification d'autre part. C'est au cours de cette étude qu'une étroite collaboration a été menée dans le cadre d'un projet de recherche national LEFE-CHAT-INSU qui associe des études cinétiques en laboratoire mettant en œuvre différents dispositifs complémentaires.

Les structures développées de COVO étudiés sont reportées dans le Tableau 1-2 :

$\alpha$ -Dicarbonylés		Hydroxycétones	
<b>2,3-pentanedione</b>	<b>2,3-hexanedione</b>	<b>3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone</b>	<b>4-hydroxy-2-butanone</b>
			

*Tableau 1- 2: Structure moléculaire des COVO étudiés au cours de cette thèse*

Dans ces différentes investigations, nous chercherons toujours à proposer *in fine* des relations structure-activité, en comparant nos résultats avec la littérature sur des composés similaires.

En termes de démarche scientifique, les expériences ont été réalisées principalement dans une chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon. Une chambre en quartz équipée d'un spectromètre cw-CRDS a également été utilisée dans le cas de la 2,3-pentanedione, afin d'étudier i) l'effet de pression sur la réaction de photolyse et ii) le niveau de cohérence entre les concentrations en radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> mesurées et modélisées. L'utilisation de deux chambres de simulation atmosphérique différentes constitue un atout pour ce type d'études de la réactivité de COVO en réalisant des expériences dans des conditions expérimentales plus variées avec des techniques d'analyse très complémentaires, ce qui permet d'obtenir des résultats plus robustes.

## **Chapitre 2 : Méthodes expérimentales**

# 1- Simulation atmosphérique

Pour une meilleure compréhension du devenir atmosphérique des composés organiques volatils (COV) émis dans l'atmosphère et de leur incidence sur la capacité oxydante de l'atmosphère, et pour s'affranchir des processus liés aux émissions, au transport et au dépôt, une approche par simulation atmosphérique dans des conditions à la fois contrôlées, maîtrisées et proches de celles de l'atmosphère réelle s'avère nécessaire. Ceci est faisable notamment par l'utilisation de chambres de simulation atmosphérique (CSA) qui permettent de cibler des scénarios atmosphériques simplifiés en partant de conditions physiques (température, pression et flux lumineux) et chimiques (composition, concentrations) connues (Seakins 2010).

## 1.1- Description générale des chambres de simulation atmosphérique

Les chambres de simulation atmosphérique sont des réacteurs photochimiques de taille variable (quelques litres à plusieurs dizaines de m<sup>3</sup>) qui ont joué et jouent un rôle crucial dans l'étude de la chimie des processus atmosphériques homogène et hétérogène. Fondamentalement, ces réacteurs permettent de déterminer les constantes de vitesses et d'élucider les mécanismes chimiques d'oxydation des COV et de tester également des instruments de terrain (Seakins 2010; Dodge 2000).

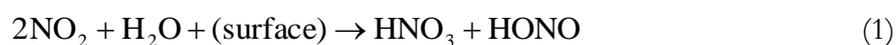
Afin de caractériser la réactivité des composés organiques volatils, un parc analytique développé plus au moins important est associé aux CSA, permettant ainsi de suivre les changements de la composition chimique du milieu réactionnel dans la phase gazeuse au cours du temps, tout en se rapprochant des conditions atmosphériques.

Dans une expérience type, un mélange réactionnel initialement défini (par exemple COV/NO<sub>x</sub>/air) est soumis au rayonnement solaire ou à une irradiation artificielle au sein du réacteur et, potentiellement, à l'agression des oxydants de l'atmosphère (OH, Cl, NO<sub>3</sub> ou ozone). L'évolution temporelle des concentrations des espèces chimiques est enregistrée ce qui permet d'accéder à des données cinétiques et mécanistiques, indispensables pour les modèles de la chimie de l'atmosphère.

## 1.2- Limitation des chambres de simulation atmosphérique

### 1.2.1- Effet des parois

Les parois du réacteur peuvent entraîner des processus d'adsorption/désorption ainsi que des réactions hétérogènes. Par exemple, des espèces comme O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCHO se déposent facilement même à température ambiante sur les parois. L'ozone se décompose à la surface avec une vitesse fonction de la nature de la surface. Un processus hétérogène semble être impliqué dans la formation de HONO dans les CSA à travers l'adsorption de NO<sub>2</sub> gazeux et de l'eau suivie de réactions hétérogènes (réaction (1)). Ce processus est d'ailleurs aussi une des sources additionnelles de radicaux OH suspectées dans l'atmosphère, via la formation puis la photolyse de l'acide nitreux (réaction (2)) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000) :



Les expériences montrent que l'intensité de ces effets de parois varie fortement d'une chambre à l'autre et, pour une chambre donnée, d'une expérience à l'autre (Dodge 2000). Il est donc particulièrement délicat d'évaluer quantitativement la contribution de ces processus hétérogènes au cours d'une expérience (Dodge 2000). L'utilisation de CSA de rapports surface/volume plus faibles (EUPHORE par exemple) permet de remédier partiellement à ce défaut. Des protocoles stricts de nettoyage des CSA et analyse du blanc avant expérience permettent également de s'affranchir en bonne partie de la pollution des parois. Enfin, les biais éventuels dus aux effets de paroi peuvent être limités en réalisant des expériences avec des réacteurs différents.

### 1.2.2- Effet du rayonnement irradiant

La plupart des chambres de simulation atmosphérique utilisent un rayonnement artificiel pour initier les réactions photochimiques, rayonnement qui diffère du spectre solaire au sol. Cette différence n'est en général pas gênante, sauf dans le cas d'expériences visant à déterminer les fréquences de photolyse d'un composé. Par ailleurs, la caractérisation de l'intensité spectrale du rayonnement et de sa répartition spatiale dans l'enceinte réactionnelle lors des expériences, aussi bien pour les chambres avec une irradiation naturelle et artificielle, est particulièrement délicate. Pour contourner ces difficultés, on utilise des actinomètres (NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ...) dont on détermine les fréquences de photolyse dans les mêmes conditions opératoires que celles du composé à étudier.

Ces taux de photolyse sont supposés être constants tout au long de l'expérience et ils sont déterminés périodiquement, mais des incertitudes élevées (> 20%) y sont associées (Dodge 2000). Les fréquences de photolyse déterminées pour les espèces étudiées sont donc sujettes à des incertitudes relativement importantes.

### ***1.2.3- Effet des concentrations***

Les échelles de temps requises pour l'oxydation complète d'un COV à l'état de trace dans l'atmosphère (quelques jours à quelques mois) ne sont guère compatibles avec les échelles de temps des expériences au laboratoire. En conséquence, les expériences simulées sont souvent conduites avec des niveaux de concentration largement plus élevés que ceux observés dans l'atmosphère, d'une part pour avoir des cinétiques suffisamment rapides, et d'autre part (mais dans une moindre mesure) afin de pallier les problèmes associés aux limites de détection des instruments. Ces conditions expérimentales particulières pourraient être une autre contrainte quant à la représentativité et l'extrapolation des mesures en CSA aux conditions de l'atmosphère réelle. L'effet des concentrations est généralement contrôlé en réalisant des expériences sur une large plage de concentrations. Les expériences sont également fréquemment conduites en utilisant des rapports COV/NO<sub>x</sub> élevés afin de minimiser les effets de parois liés aux transformations hétérogènes indésirables de NO<sub>2</sub> et la désorption de NO<sub>x</sub> des parois (Dodge 2000) (cf eq (1) et (2)).

## **1.3- Exemples de chambres de simulation atmosphérique**

De nombreuses chambres de simulation atmosphérique ont été construites à travers le monde. Les matériaux de construction, la source d'irradiation, le rapport surface/volume de la chambre, ainsi que la température et la pression de fonctionnement sont les caractéristiques qui diffèrent d'une chambre à une autre. Chaque type de chambre possède ses avantages et ses inconvénients. Dans le Tableau 2-1, nous avons répertorié quelques exemples de CSA développées dans le monde ainsi que les 2 chambres du département SAGE utilisées dans ce travail.

Chambre	Forme et Volume	Matériau	Irradiation	Température/Pression
<i>ICARE</i> <sup>(a)</sup> (Orléans)	Cube 7,3 m <sup>3</sup>	Téflon FEP (Fluoro-Ethène-Propène)	Artificielle : tubes fluorescents centrés sur 254 et 365 nm	Température ambiante et pression atmosphérique
<i>EUPHORE</i> <sup>(b)</sup> (Valencia-Espagne)	Deux chambres hémisphériques de 200 m <sup>3</sup>	Téflon FEP (épaisseur 0,13 mm)	Naturelle	Température ambiante et pression atmosphérique
<i>CESAM</i> <sup>(c)</sup> (Paris)	Cylindre 4,2 m <sup>3</sup>	Inox	3 Lampes Xénon à arc sous haute pression	Température et pression atmosphérique contrôlées
<i>EMD-1</i> <sup>(d)</sup> (Douai)	« Oreiller » 250 à 300 L	Téflon FEP (épaisseur de 0,05 mm)	Artificielle : tubes fluorescents centrés sur 254, 312 ou 365 nm	Température ambiante et pression atmosphérique
<i>EMD-2</i> <sup>(e)</sup> (Douai)	Cylindre 110 L	Quartz	Artificielle : tubes fluorescents centrés sur 254, 312 ou 365 nm	Température ambiante et basse pression (1 – 760 Torr)
<i>SAPHIR</i> <sup>(f)</sup> (Allemagne)	Cylindre 270 m <sup>3</sup>	Téflon FEP (épaisseur de 0,15 mm) à double paroi	Naturelle	Température ambiante et pression 50 Pa supérieure à P atm
<i>QUAREC</i> <sup>(g)</sup> - (Allemagne)	Cylindre 1080 L	Quartz	Artificielle : tubes fluorescents centrés sur 254, 365 nm	Température 283- 313 K et pression (0 – 760 Torr)
<i>LPCA-1</i> <sup>(h)</sup> - (France)	Cubique 8 m <sup>3</sup>	PolyMéthyl Méthacrylate (PMMA)	Artificielle : tubes fluorescents : 400-850 nm	Température ambiante et pression atmosphérique
<i>CSIRO</i> <sup>(i)</sup> - <i>Australie</i>	Deux Cubes 2 × 18 m <sup>3</sup>	Téflon FEP	Artificielle : tubes fluorescents	Température ambiante et pression atmosphérique
<i>Helios</i> <sup>(j)</sup> -Orléans	chambres hémisphériques de 90 m <sup>3</sup>	Téflon FEP (épaisseur 0,13 mm)	Naturelle et artificielle (arc à argon de 200kW)	Température ambiante et pression atmosphérique
<i>CE-CERT</i> <sup>(k)</sup> - <i>Californie</i>	2 réacteurs cubiques de 90m <sup>3</sup>	Téflon FEP	Artificielle	Température ambiante et pression atmosphérique

**Tableau 2- 1: Exemples de chambres de simulation atmosphérique dans le monde**

<sup>(a)</sup>: (Bernard 2009).

<sup>(d)</sup>: (Turpin 2004).

<sup>(g)</sup>: (Olariu et al. 2013).

<sup>(j)</sup>: inaugurée vendredi 21 juin 2013

<sup>(b)</sup>: (Muñoz et al. 2011).

<sup>(e)</sup>: (Djehiche 2011).

<sup>(h)</sup>: (Henry et al. 2008).

<sup>(c)</sup>: (Wang et al. 2011).

<sup>(f)</sup>: (Carter et al. 2005).

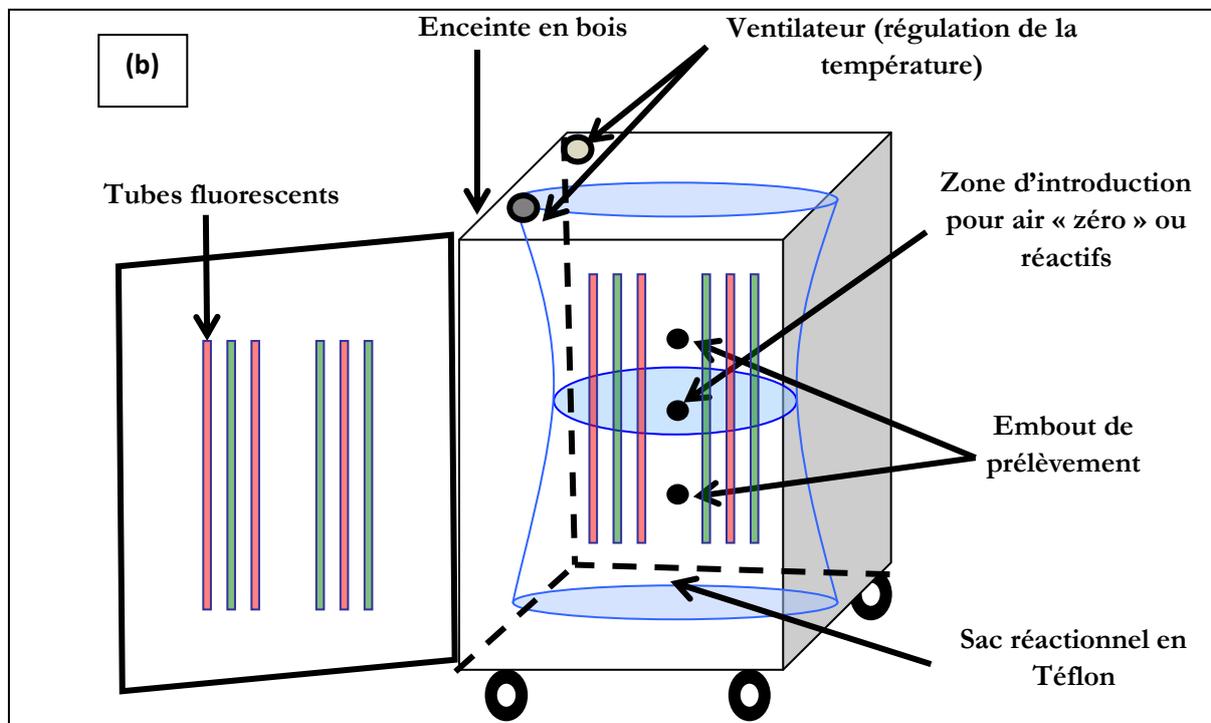
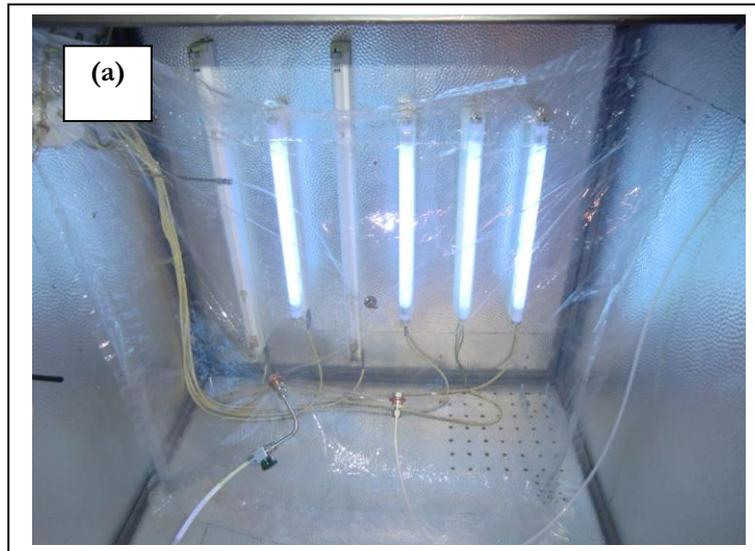
<sup>(i)</sup>: (White et al. 2010).

<sup>(k)</sup>: (Carter et al. 2005).

## **2- Chambre de simulation atmosphérique souple et parc analytique associé**

### **2.1- Description de la chambre de simulation**

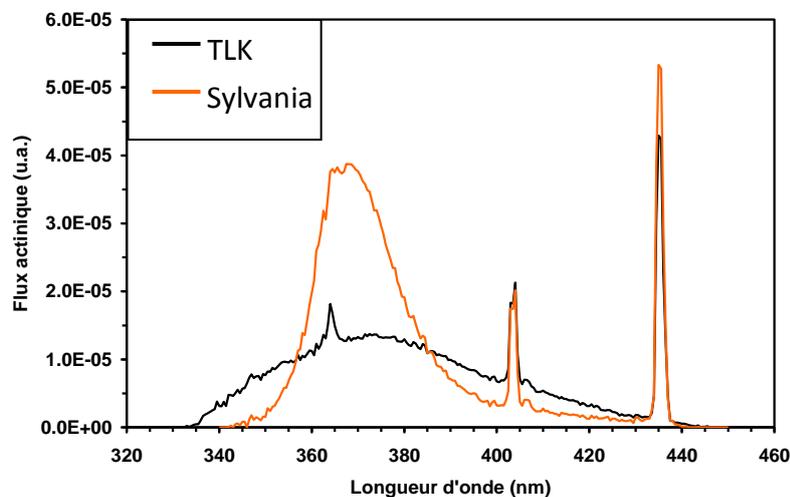
La chambre de simulation atmosphérique souple a été développée dans le cadre de la thèse d'Estelle Turpin (2004) (Figure 2-1). Elle est composée d'une enceinte parallélépipédique  $1,20 \times 1,20 \times 1,00$  (longueur  $\times$  hauteur  $\times$  largeur) en bois, d'un réacteur en Téflon et de lignes d'introduction et de prélèvement d'échantillons gazeux.



*Figure 2- 1: Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai. (a) photographie – (b) vue schématique d'après (Turpin 2004).*

Cette enceinte peut être équipée de différents tubes fluorescents : des tubes Philips TLK – 40 W/05 et Sylvania Blacklight 368-40 W de longueur d'onde maximale d'émission 365 nm, des tubes Philips T-20 M dont la longueur d'onde maximale d'émission est centrée à 312 nm et des lampes à lumière monochromatique à 254 nm.

Les spectres d'émission de deux types de lampes (TLK et Sylvania) ont été enregistrés au laboratoire à l'aide d'un spectroradiomètre (SolaTell) et sont donnés en Figure 2-2. On remarque que la bande principale centrée vers 365 nm est plus étroite pour les Sylvania que pour les TLK.



*Figure 2- 2: Spectres superposés des tubes fluorescents Philips TLK et Sylvania*

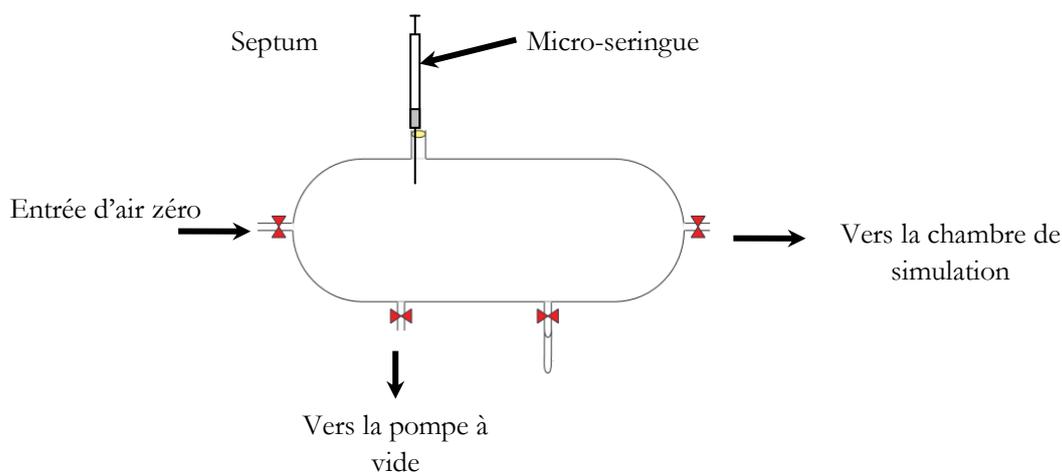
Ces tubes fluorescents sont disposés verticalement sur deux des faces de la chambre, afin de répartir le rayonnement émis de manière homogène sur l'ensemble du volume de l'enceinte. Des interrupteurs permettent de choisir le nombre de lampes allumées. Les faces internes de cette enceinte sont tapissées d'un revêtement d'aluminium qui permet une réflexion maximale des rayonnements.

Le fonctionnement des tubes induit une augmentation de la température qui est limitée à moins de 5°C au-dessus de la température ambiante à l'aide de deux ventilateurs d'une capacité d'extraction totale de 180 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Un thermocouple placé à l'intérieur de l'enceinte permet de mesurer la température lors des expériences.

Le réacteur photochimique est fabriqué au laboratoire par thermosoudage d'un film Téflon FEP (épaisseur de 50 µm). Le volume du réacteur est d'environ 250-300 litres. Le rapport surface/volume est alors d'environ 9 m<sup>-1</sup>. Le volume réactionnel exact est déterminé à partir de la durée de remplissage avec l'air zéro fourni par un générateur d'air zéro, et dont le débit est contrôlé avec un régulateur de débit massique. La pression à l'intérieur de l'enceinte est égale à la pression atmosphérique. Le Téflon présente l'avantage d'être largement transparent à la lumière émise par les tubes fluorescents (95% à 365 nm) et d'être un matériau inerte vis-à-vis des espèces habituellement manipulées dans les CSA. Le réacteur en Téflon est maintenu au milieu de la

chambre par des crochets fixes et présente, en fin de remplissage, une forme « d'oreiller ». Il est équipé de trois embouts étanches permettant pour l'un le remplissage et l'introduction des réactifs, pour les deux autres, le prélèvement des produits vers les différents outils d'analyse.

L'introduction des réactifs est réalisée en utilisant une chambre d'introduction en verre chauffée et sous vide au moment de l'injection (Figure 2-3). Cette méthode permet de vaporiser les composés liquides.



*Figure 2- 3: Schéma de la chambre d'introduction des réactifs*

## 2.2- Outils analytiques associés à la chambre

L'évolution temporelle du mélange réactionnel peut être suivie par différents outils d'analyse : la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR et à un détecteur à ionisation de flamme FID (GC-FTIR-FID) en série, la GC couplée à un spectromètre de masse et à un détecteur FID en parallèle (GC-FID/MS), la spectroscopie FTIR en cellule de White, la Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à la détection UV (HPLC-UV) et la chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse (IC-MS).

### 2.2.1- Chaîne analytique GC-FTIR-FID

Cette méthode analytique utilise la chromatographie en phase gazeuse (Clarus 500 de PerkinElmer) pour la séparation des composés, couplée à deux détecteurs en ligne : la

spectroscopie FTIR (pour l'identification de différents produits formés) et le FID (pour la quantification).

Le système d'échantillonnage est constitué d'une boucle à gaz de 20 mL et d'une vanne à 6 voies. Le remplissage de la boucle s'effectue par aspiration de l'échantillon à un débit de 100 mL min<sup>-1</sup> à l'aide d'un régulateur de débit massique et d'une pompe. Le transfert des composés est effectué via une ligne de prélèvement d'environ 2 mètres de long, 1/8 de pouce de diamètre en Silcosteel. L'injection du gaz contenu dans la boucle à gaz dans le système analytique est effectuée en commutant la vanne 6 voies en mode injection. Pour plus de détails sur la méthode de prélèvement puis d'injection du gaz dans le système analytique, le lecteur peut consulter les thèses et publications d'Estelle Turpin (2004) et de Sabine Crunaire (2006) (Crunaire *et al.* 2006; Turpin *et al.* 2006).

Le système d'échantillonnage et d'injection est complété par un dispositif de concentration cryogénique, basé sur un injecteur TCT-Chrompack (Thermodesorption and Cold Trap). Ce système sert à la concentration et à l'injection des composés en tête de colonne (Figure 2-5).

Le dispositif est constitué de deux parties différentes :

- une partie haute (four de désorption), où est installée une cartouche en verre vide servant de simple ligne de transfert.
- Une partie basse (un piège froid), constituée d'un tube de silice désactivée (0,53 mm de diamètre) rempli sur 3 cm de billes de verre qui renforcent l'efficacité de piégeage pour les composés très volatils. Il peut être refroidi jusqu'à - 200°C par l'azote liquide, et chauffé jusque 300°C.

Ce dispositif fonctionne en trois étapes distinctes :

- 1<sup>ère</sup> étape : balayage et remplissage de la boucle pendant 1 min 50 s à débit constant de 100 mL min<sup>-1</sup>. Durant cette étape a lieu le refroidissement de la partie basse de l'injecteur à -200°C par l'azote liquide.
- 2<sup>ème</sup> étape : basculement de la vanne en position injection et transfert du contenu de la boucle dans le piège. La partie haute est chauffée à 100°C pour éviter une condensation des composés peu volatils pendant que la partie basse est maintenue à -200°C afin de

concentrer dans un petit volume les COV au niveau de cette partie. La durée de cette étape est de 2 minutes.

- 3<sup>ème</sup> étape : chauffage très rapide du piège froid de -200°C à +200°C (30°C/s), ce qui permet une injection quasi instantanée de l'ensemble des composés dans le système chromatographique.

Ce système n'a été utilisé que pour les expériences de photolyse de la 2,3-pentanedione (le TCT a brûlé en juillet 2012).

Suite à l'injection, les composés sont élués à travers la colonne capillaire apolaire (CP SIL 5CB d'une longueur de 50 m et d'un diamètre interne de 0,32 mm), qui est bien adaptée à la séparation des COV. La température de la colonne est réglée par l'intermédiaire d'un four programmable en température.

Les composés élués sont transférés vers le spectromètre infrarouge (Nicolet 6700) via une ligne de transfert chauffée (210 °C). Les composés entrent dans la cellule « light-pipe » également chauffée à 210°C où ils sont analysés par spectroscopie FTIR (Figure 2-4). La résolution spectrale choisie est de 16 cm<sup>-1</sup> et le nombre d'interférogrammes moyennés pour obtenir un spectre global est de 4. Chaque spectre est intégré et converti par la méthode de reconstruction Gram-Schmidt (méthode d'intégration sur la totalité du spectre) en un point sur le chromatogramme ayant pour abscisse le temps et pour ordonnée une réponse infrarouge relative. Des bibliothèques de spectres permettent l'identification des composés. Dans notre cas, la bibliothèque utilisée est Nicolet Vapor Phase sample library.

Après passage dans la cellule d'absorption IR, les composés poursuivent leur élution jusqu'au détecteur FID.

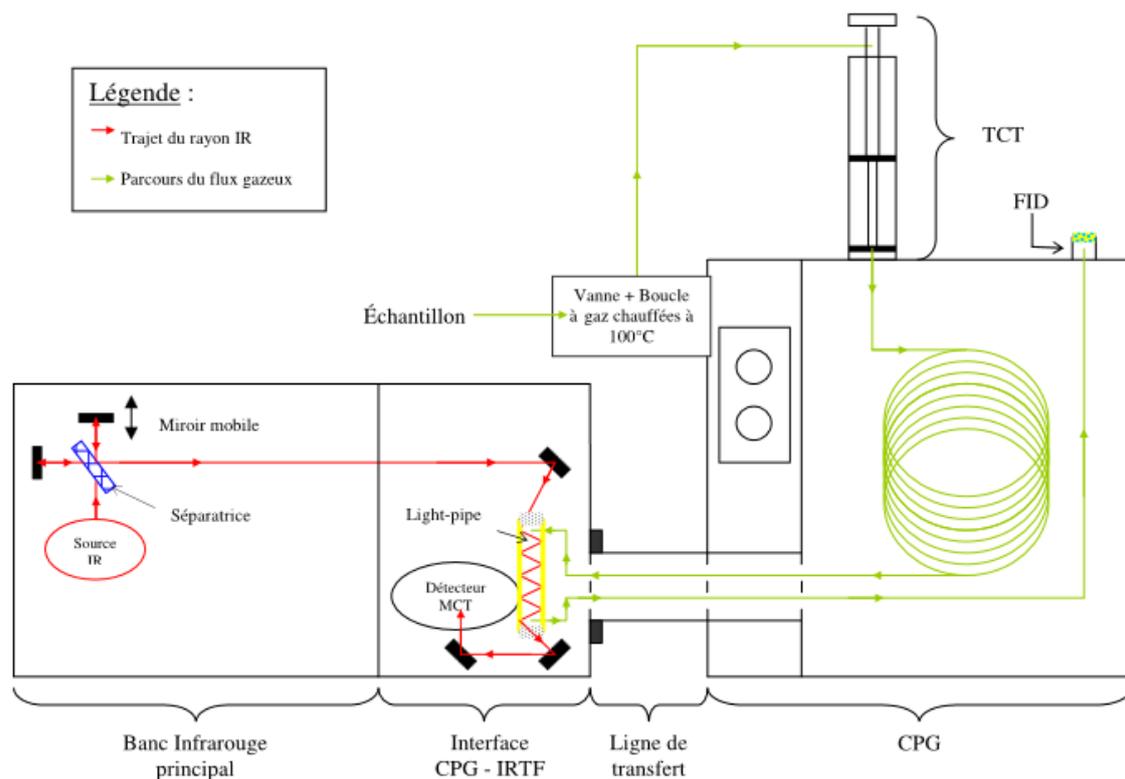


Figure 2- 4: Schéma de principe du couplage boucle à gaz – TCT- GC – FTIR – FID (d'après Turpin, 2004)

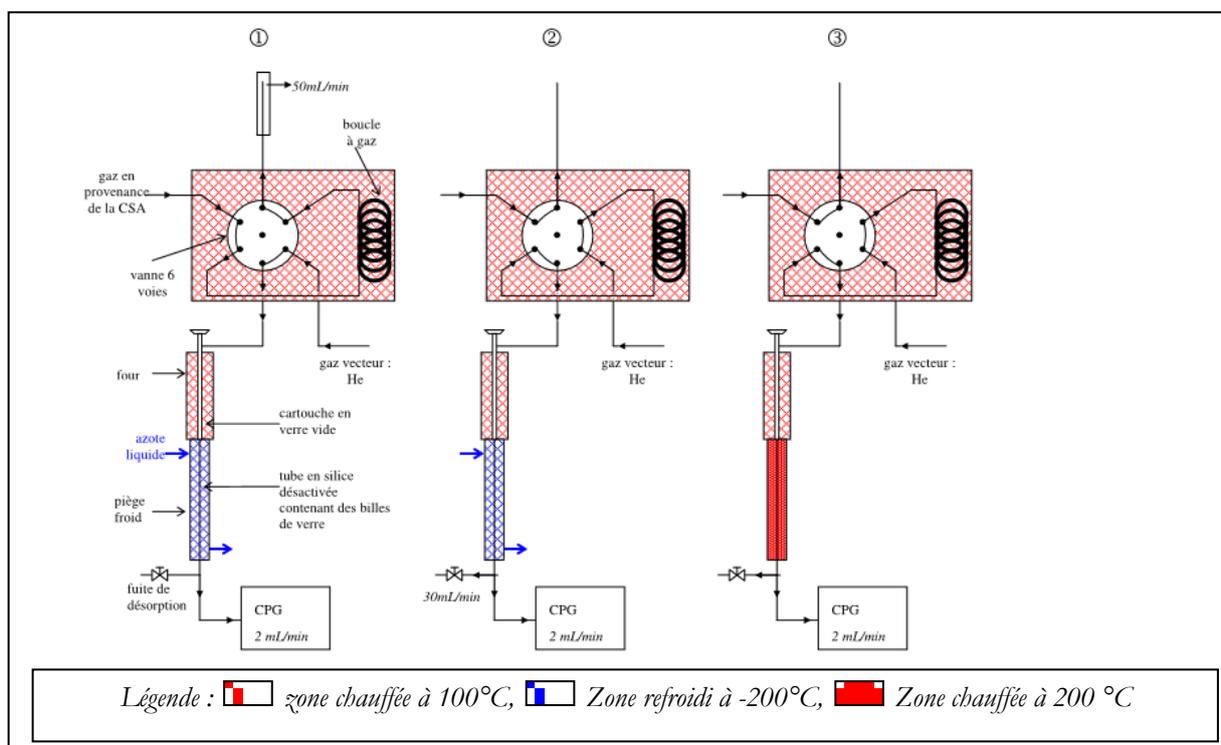


Figure 2- 5: Schéma de fonctionnement du système d'injection « boucle à gaz + TCT ». (1) étape de remplissage, (2) étape de piégeage, (3) étape d'injection d'après (Turpin 2004).

Pour les expériences de photolyse de 3H3M2B et 4H2B, le système analytique GC-FTIR-FID a été équipé d'un nouveau thermodésorbeur (Turbomatrix TD 100 de Perkin Elmer). Le principe de fonctionnement est très proche de l'ancien système. L'échantillon gazeux du mélange réactionnel est prélevé avec un débit de 20 ml/min pendant 5 min (soit un volume total de 100 mL) et piégé sur une cartouche d'adsorbant (Tenax) à une température de -30°C (piège refroidi par effet Peltier). Les composés piégés sont ensuite thermodésorbés par chauffage flash (40°C/s) à 300°C pendant 10 min. Les COV sont entraînés par un flux d'hélium avec un débit de 11 mL/min et injecté avec un mode split (de rapport 10) dans la colonne GC.

### **2.2.2- Chaîne analytique GC-FID-MS**

Un nombre limité d'expériences de photolyse de 3H3M2B et 4H2B ont aussi été analysées par TD-GC-MS/FID afin d'avoir plus d'information sur les produits de la réaction. Le système utilisé correspond à celui utilisé par (Debono *et al.* 2013), il est composé d'un GC (Agilent 6890N-G1540N) équipé d'un thermodésorbeur (TD) Gerstel TDS-G, d'un spectromètre de masse (MS Agilent Technologies 5975B Inert MSD) à impact électronique et d'un détecteur FID. Le thermodésorbeur est constitué de deux parties, un TDS (Thermo Desorption System) et un CIS (Cooled Injection System). Les différents COV du mélange réactionnel sont piégés et préconcentrés suite à un prélèvement avec un débit de 330 mL/min pendant 3 min à l'aide d'une pompe et d'un RDM (régulateur de débit massique) sur des cartouches remplies avec trois lits d'adsorbants afin de piéger les différents composés (C<sub>3</sub> – C<sub>20</sub>). Les composés sont ensuite désorbés par chauffage à 250°C pendant 5 min avec un rampe de température de 50°C/min. Les composés désorbés sont entraînés par l'hélium vers le CIS refroidi à -100 °C. Les paramètres de système analytique utilisés sont résumés dans le Tableau 2-2. Après désorption, les composés sont élués sur une colonne apolaire diméthylsiloxane greffée 5% diphényl de 60 m de longueur, 0,32 mm de diamètre et d'une épaisseur de film de 1 µm. La séparation est optimisée pour les composés les plus volatils et polaires grâce à un refroidissement initial à l'azote liquide du four du chromatographe à une température de -50°C.

<b>Prélèvement et piégeage</b>	
Débit (mL./min)	330
Durée (min)	3
<b>Cartouche d'adsorbant (TDS)</b>	
1 <sup>er</sup> adsorbant	Carbopack C
2 <sup>ème</sup> adsorbant	Carbopack B
3 <sup>ème</sup> adsorbant	Carbopack X
<b>Transfert du TDS</b>	
Débit (mL./min)	50
Vitesse de montée en température (°C/min)	50
Température de fin (°C)	250
Température du CIS (°C)	-100
Durée de maintien de la température finale (min)	5
<b>Injection CIS</b>	
Mode	Split (ratio de 10)
Vitesse de montée en température (°C/s)	12
Température de fin (°C)	250
<b>GC</b>	
Mode	Débit constant
Débit colonne (mL./min)	4
Détecteurs	FID/MS (parallèle)

**Tableau 2- 2: Récapitulatif des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS**

### **2.2.3- Spectroscopie FTIR en cellule de White**

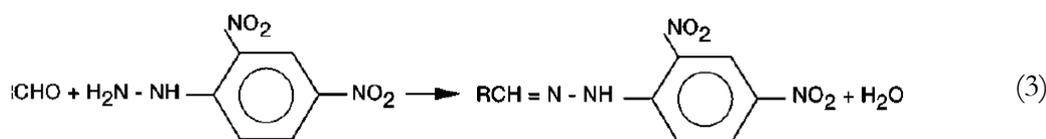
Le mélange réactionnel peut aussi être analysé sans séparation préalable par spectroscopie IR grâce à une cellule d'absorption multipassage de type White de 10 mètres de trajet optique d'un volume de 2 litres de ThermoFisher Scientific, couplée au spectromètre FTIR présenté précédemment. Ce spectromètre permet d'acquérir des spectres entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres IR résultent d'une co-addition de 100 scans collectés pendant environ 4 minutes.

La cellule possède deux vannes à l'entrée et à la sortie, ce qui permet de travailler soit en balayage soit en régime statique. Un spectre de l'air zéro est enregistré comme spectre de fond (background) avant chaque analyse du mélange gazeux. Les échantillons à analyser sont transférés du réacteur vers la cellule White via une ligne de prélèvement chauffée à 65°C d'environ 3 m de long, 1/8 de pouce de diamètre en Téflon. Après avoir fait un vide primaire dans la ligne de prélèvement et la cellule, l'échantillon du mélange gazeux est introduit dans la cellule après une courte purge de la ligne et de la cellule suite à l'ouverture de la vanne d'entrée et la fermeture de la vanne de sortie. La vanne d'entrée est ensuite fermée et le spectre est enregistré.

Au cours de l'avancement des réactions, les mélanges gazeux se complexifient dans le réacteur. Les spectres infrarouges obtenus correspondent à l'absorption de tous les composés simultanément présents dans le mélange. Ce sont donc des signaux complexes, dans lesquels il faut reconnaître les spectres des réactifs et des produits. Le logiciel « OMNIC » inclut l'utilitaire d'analyse quantitative « TQ Analyst » pour l'étude de composés multiples dans des mélanges relativement simples. Des outils chimiométriques comme la PLS (*Partial Least Squares*), CLS (*Classic Least Squares*), PCA (*Principal Component Analysis*) et la PCR (*Principal Component Regression*) sont disponibles pour les mélanges plus complexes. Ainsi, nous avons créé un modèle via le logiciel « TQ Analyst » pour la quantification du CO en utilisant les bandes de vibrations entre 2163 et 2170 cm<sup>-1</sup> selon la méthode CLS (*Classic Least Squares*) à partir d'une série d'étalons Praxair de 0,4 à 2 ppm injectés dans le réacteur. Pour chaque concentration, 100 scans ont été moyennés.

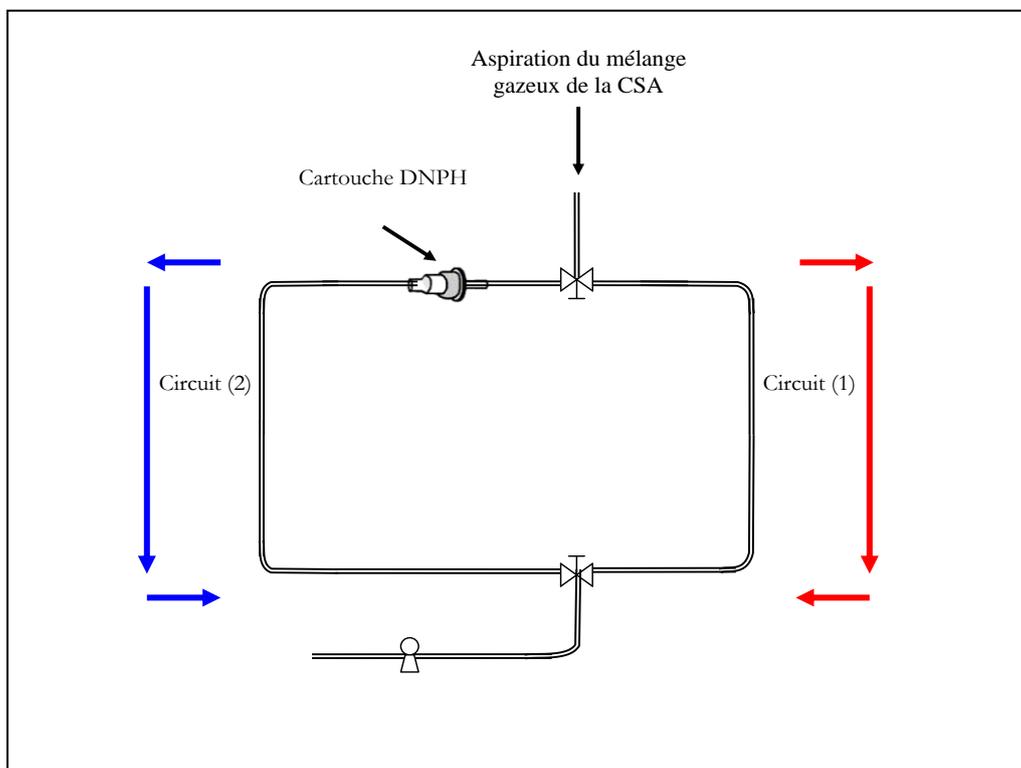
#### 2.2.4- Dispositif analytique DNPH-HPLC-UV

Cette méthode consiste à prélever des échantillons du mélange réactionnel sur une cartouche (Sep-Pack, Waters) contenant de la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazone). La DNPH présente sur le support de la cartouche réagit avec les composés carbonylés pour former les hydrazones correspondantes :



Les hydrazones sont ensuite analysées par HPLC-UV à 365 nm.

La méthode utilisée est adaptée de (EPA 1999; Kean *et al.* 2001). La Figure 2-6 représente le dispositif de prélèvement du mélange gazeux de la chambre de simulation atmosphérique sur cartouche DNPB.



**Figure 2- 6: Dispositif de prélèvement sur cartouche DNPB**

La première étape consiste à pomper le mélange gazeux à travers le circuit (1) (flèches rouges) pendant 2 minutes afin d'avoir un mélange homogène dans le système de prélèvement. La 2<sup>ème</sup> étape consiste à piéger les composés carbonylés sur la cartouche DNPB par aspiration du mélange gazeux à travers le circuit (2) (sens de flèches bleu) en basculant les deux vannes 3 voies dans le sens du circuit (2). Le débit de prélèvement est fixé de 85 à 830 mL min<sup>-1</sup> pour un temps de prélèvement de 2 minutes. Les cartouches sont ensuite conservées dans des flacons fermés sans contamination ou altération des composés prélevés dans un congélateur et analysées généralement dans la semaine (García-Alonso and Pérez-Pastor 1998).

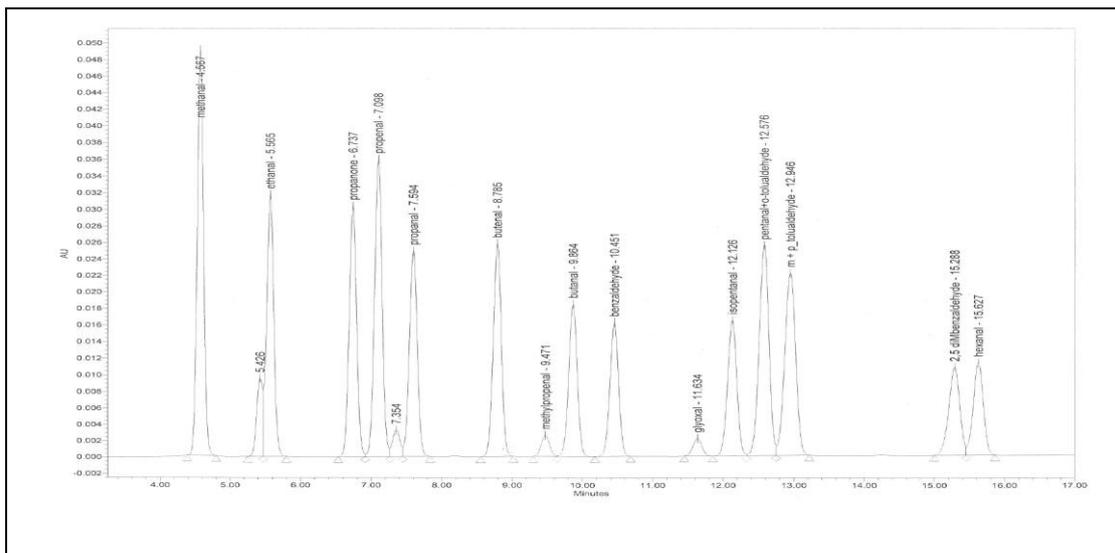
Le traitement des cartouches DNPB commence par la désorption des dérivés des composés carbonylés piégés. 4 à 6 mL (selon la concentration des composés carbonylés) d'acétonitrile sont percolés goutte à goutte à travers la cartouche pendant une durée de 2 à 4 min.

La solution obtenue est ensuite analysée par HPLC. Des tests préliminaires ont été effectués pour vérifier que l'élution des hydrazones est totale. Des cartouches ont ainsi été éluées deux fois : la première fois avec des volumes compris entre 4 et 6 mL d'acétonitrile, suivie d'une deuxième élution avec 2 mL. Les deux éluats étaient ensuite analysés par HPLC-UV. Tous les résultats montrent l'absence de composés carbonylés dans la deuxième élution et par conséquent, une seule élution par 4 à 6 mL d'acétonitrile pendant 2 et 4 min est suffisante dans nos conditions expérimentales.

La chaîne analytique utilisée pour l'analyse des composés carbonylés est une HPLC munie d'un détecteur UV à 365 nm (Waters 2695, équipée d'un dégazeur et d'un détecteur de type « Dual  $\lambda$  2487 »). La séparation est réalisée sur une colonne C<sub>18</sub> (phase inverse) de dimensions 25 cm  $\times$  4,6 mm  $\times$  5  $\mu$ m thermostatée à 40°C avec un gradient d'élution et un débit constant de 1,5 mL min<sup>-1</sup>. La phase mobile utilisée est un mélange ternaire d'acétonitrile, tétrahydrofurane et eau dont la composition évolue avec l'élution (Tableau 2-3). Les concentrations des différents composés carbonylés sont calculées à partir des coefficients de réponse déterminés selon la méthode d'étalonnage externe. Les étalons utilisés sont des solutions commerciales des hydrazones correspondant à chaque composé carbonylé. Un exemple de chromatogramme d'un étalon des hydrazones des carbonylés est présenté dans la Figure 2-7. Il faut noter que les cartouches vierges contiennent une très faible quantité de composés carbonylés. Ces concentrations dans le blanc sont déterminées à partir de la moyenne des concentrations de l'analyse de 9 cartouches vierges de chaque lot des cartouches achetées. La limite de détection des composés est de l'ordre de 3 à 5  $\mu$ g/L selon l'espèce.

	<b>Acétonitrile</b>	<b>Tétrahydrofurane</b>	<b>Eau</b>
Conditions initiales ( <i>t</i> = 0 <i>minute</i> )	30%	20%	50%
Elution progressive ( <i>t</i> = 0 à <i>t</i> = 15 <i>minutes</i> )	65%	5%	30%
Stabilisation ( <i>t</i> = 15 <i>minutes</i> à <i>t</i> = 27 <i>minutes</i> )	65%	5%	30%

**Tableau 2- 3: Composition de la phase mobile au cours de l'analyse**

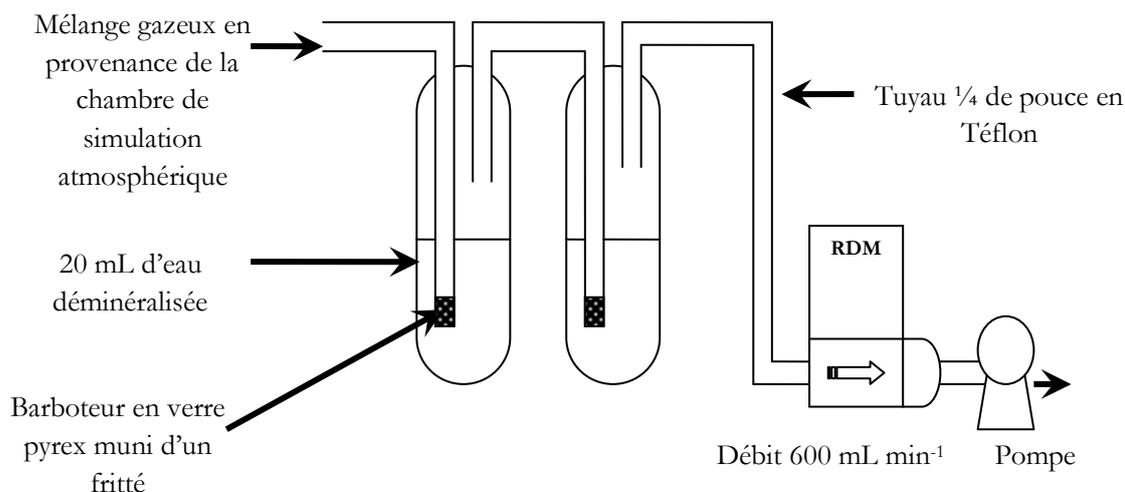


**Figure 2- 7: Chromatogramme d'un étalon des hydrazones des composés carbonyles obtenu par HPLC-UV (356 nm)**

### **2.2.5- Chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse**

La méthode décrite ci-dessous a été mise au point dans la thèse de Marie Verrièle (2011). Elle permet d'analyser les acides organiques du mélange réactionnel. Cette technique comprend une ligne de prélèvement en Téflon (en 1/4 de pouce, longueur d'environ 1 m) reliée directement à un système de piégeage. Le piège est constitué de deux barboteurs en série (en pyrex) contenant chacun 20 mL d'eau déminéralisée à température ambiante. Le deuxième barboteur sert d'une part à piéger l'excès des acides organiques pour les échantillons concentrés, et d'autre part pour vérifier l'efficacité de piégeage. Le piégeage a lieu par circulation forcée du mélange réactionnel dans les deux barboteurs, à un débit de prélèvement de 600 ml min<sup>-1</sup> au moyen d'un régulateur de débit massique et d'une pompe. A la fin du prélèvement, les extraits sont analysés par chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse. Les résultats permettent d'identifier et quantifier les acides carboxyliques.

La Figure 2-8 représente le dispositif de prélèvement par piégeage du mélange gazeux de la chambre de simulation atmosphérique souple par barbotage dans les deux barboteurs en série.



**Figure 2- 8: Dispositif de prélèvement par piégeage dans deux barboteurs**

La chaîne analytique utilisée est une chromatographie ionique Dionex ICS 5000, équipée d'un passeur automatique Dionex AS40 et d'une colonne IonPac AS 11 de 25 cm de longueur et 4 mm de diamètre interne, couplée à un spectromètre de masse (Thermo Scientific MSQ plus). La température de la colonne est de 30°C.

L'élution a été effectuée avec une phase mobile aqueuse de KOH par gradient (0 à 8 min : 1mM ; 8 à 28 minutes : 29 mM ; 28 à 38 minutes : 1mM). Le débit de la phase mobile a été réglé à 0,375 mL min<sup>-1</sup>. L'acquisition des données est réalisée avec le logiciel d'analyse « Chromeleon SE ». Les concentrations ont été déterminées par un étalonnage externe.

### 3- Chambre de simulation atmosphérique rigide et outils d'analyse associés

#### 3.1- Description de la chambre de simulation

La chambre de simulation atmosphérique rigide (CSA rigide) en quartz a été développée et validée dans le cadre de la thèse de M. Djehiche (Djehiche 2011). Afin de quantifier in situ des espèces très réactives telles que le HO<sub>2</sub> et d'autres espèces stables (CO, CO<sub>2</sub>, formaldéhyde, NO<sub>2</sub>, HONO), la chambre a la particularité d'être couplée à un spectromètre cw-CRDS (continuous wave – Cavity Ring-Down Spectroscopy).

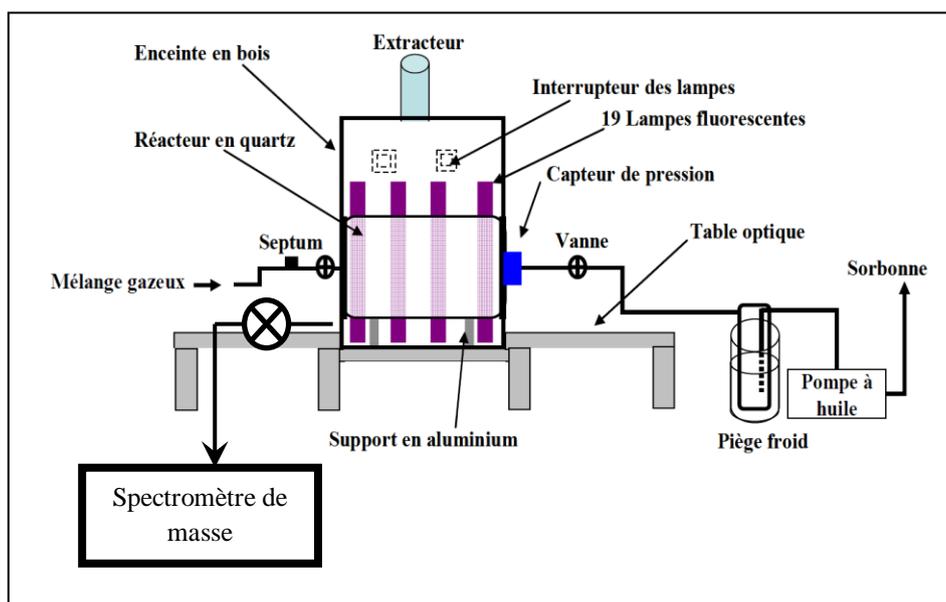
L'enceinte réactionnelle est un cylindre en quartz de 80 cm de longueur et 42 cm de diamètre intérieur, soit un volume de 110 L. Le réacteur est fermé par deux flancs en inox munis de 8 ouvertures :

- deux ouvertures assez grandes (diamètre 10 cm) pour l'introduction d'une carte sensible au rayonnement IR nécessaire pour l'alignement du laser ;
- deux ouvertures avec bride KF soudée pour le positionnement des supports de miroirs ;
- deux ouvertures pour le remplissage et pompage du mélange réactionnel avec bride KF soudée ;
- une ouverture avec bride KF soudée pour le contrôle de la pression avec une jauge pression (Thyracont Vacuum Instrument VD85M), qui permet de mesurer des pressions allant jusqu'à  $3 \times 10^{-4}$  Torr.
- une ouverture vers la ligne de transfert du mélange réactionnel vers un spectromètre de masse pour la quantification des réactifs.

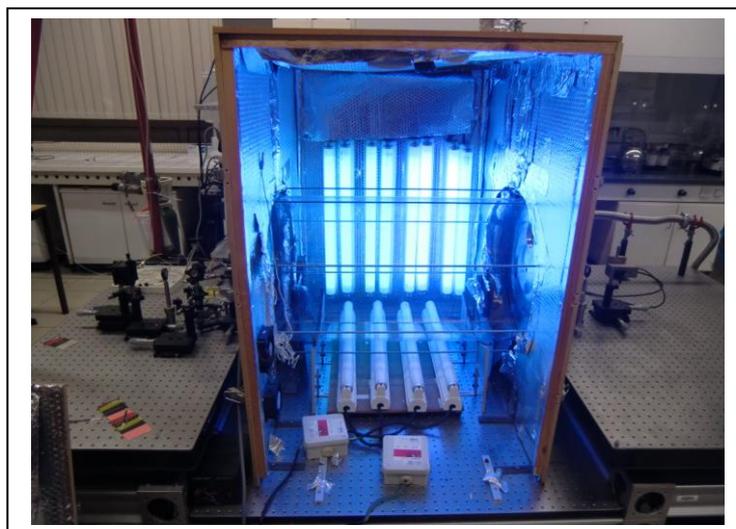
Le réacteur positionné sur deux supports sur une table optique est placé dans une enceinte en bois, dont les surfaces internes sont tapissées par un revêtement en aluminium pour maximiser la réflexion du rayonnement. Le quartz présente l'avantage d'avoir une très bonne transparence pour la lumière UV. L'enceinte en bois est équipée de lampes (jusqu'à 19 lampes au total : 254 nm, centrées à 312 nm et à 365 nm, comme pour la CSA souple) réparties autour du réacteur pour initier les réactions chimiques. Plusieurs interrupteurs sont disponibles permettant de faire varier le nombre des lampes allumées et donc la puissance de la photolyse.

Le pompage est assuré par une pompe à l'huile avec un piège froid (mélange d'éthanol/azote liquide à environ  $-30^{\circ}\text{C}$ ) entre le réacteur et la pompe pour protéger la chambre des vapeurs d'huile qui pourraient diffuser vers le réacteur.

Les réactifs liquides sont injectés directement dans la chambre à basse pression (10 Torr à 15 Torr) à travers un septum connecté à la ligne d'introduction de l'air. Le schéma et une photographie de l'enceinte réactionnelle avec son équipement sont présentés sur les Figures 2-9 et 2-10 ci-dessous.



*Figure 2- 9: Schéma du dispositif expérimental de la chambre de simulation atmosphérique rigide, d'après (Djehiche 2011)*



**Figure 2- 10: Photographie de la chambre de simulation rigide avec le spectromètre cw-CRDS**

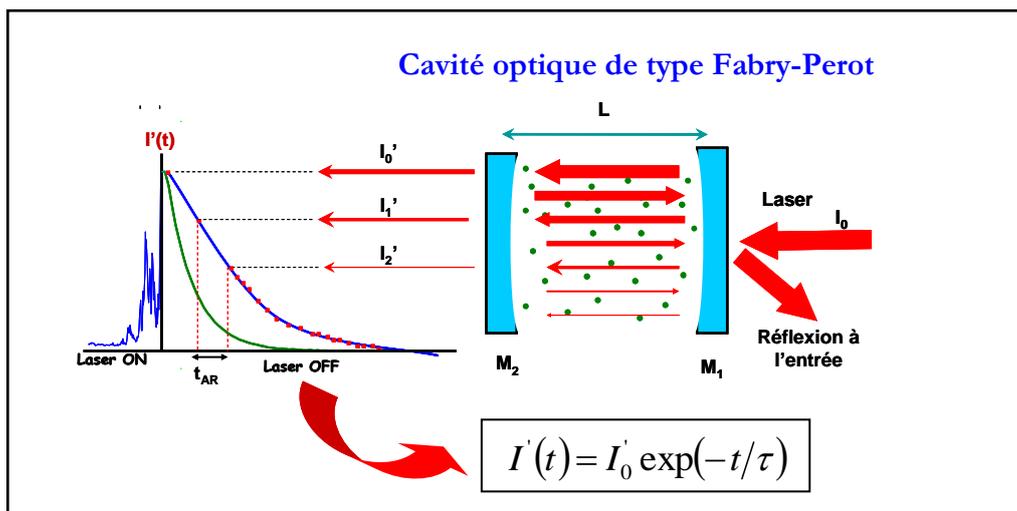
Le couplage de la CSA rigide avec la cw-CRDS et la spectrométrie de masse est une association extrêmement efficace. Cela provient à la fois des avantages de la cw-CRDS comme technique optique de très grande sensibilité pour la détection du radical HO<sub>2</sub> notamment et des espèces intermédiaires stables tels que le CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>O, et la sensibilité de la spectrométrie de masse pour la quantification des réactifs au cours de leur oxydation. Dans un premier temps, nous consacrons une introduction à la technique cw-CRDS, puis nous décrivons le système cw-CRDS utilisé. Dans un second temps, on présente le spectromètre de masse utilisé pour la quantification de la 2,3-pentanedione lors des expériences de photolyse en fonction de la pression.

## **3.2- cw-CRDS**

### ***3.2.1-Principe de base***

Le dispositif cw-CRDS couplée à la CSA rigide mis en place pendant la thèse de M. Djehiche est basé sur celui développé par (Romanini *et al.* 1997). Cette technique optique de très grande sensibilité est constituée d'une source laser à émission continue, d'une cavité optique haute finesse de longueur L et d'un système de détection et d'acquisition des données. Le principe de la cw-CRDS est aujourd'hui bien connu et a été décrit dans diverses publications et thèses (Crunaire *et al.* 2006; Romanini *et al.* 1997; Brown 2003; Djehiche *et al.* 2011). Le principe de cette technique repose sur la mesure de la durée de vie des photons d'un mode de résonance

d'une cavité optique de haute finesse de type Fabry-Pérot constitué par deux miroirs concaves. Le faisceau laser utilisé en proche IR est un laser monochromatique émis par des diodes lasers de type DFB (Distributed feedback). Ce laser fin (largeur de raie de quelques MHz) et peu puissant (quelques mW) est injecté dans la cavité optique : la quasi-totalité de son énergie est alors perdue par réflexion sur le premier miroir ( $R \approx 99,999$ ) et seulement une infime partie est transmise à l'intérieur de la cavité. Le faisceau transmis se réfléchit parfaitement sur lui-même alternativement sur chaque miroir conduisant à des interférences destructives ou constructives des ondes 'aller' et 'retour'. Lorsqu'il y a coïncidence entre la fréquence du laser avec un des modes propres de la cavité, l'énergie piégée augmente par interférences constructives, par conséquent la transmission augmente aussi à travers la cavité. Ces coïncidences apparaissent lorsque la longueur de la cavité est égale à  $k \times \lambda/2$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du laser et  $k$  un nombre entier. Lorsque l'intensité transmise par le deuxième miroir atteint un certain niveau seuil fixé par l'utilisateur, une interruption optique brutale du laser permet d'observer la décroissance exponentielle de l'énergie piégée en fonction du temps (Figure 2-11).



**Figure 2- 11: Principe de base de la méthode de cw-CRDS. Les flèches représentent les différentes réflexions du faisceau laser. Les points verts représentent un composé absorbant.  $\tau$  est le temps de déclin ou temps ring-down.**

La mise en 'coïncidence' de la fréquence laser avec un mode de la cavité est réalisée en balayant la longueur de la cavité avec un cristal piézoélectrique sur lequel est fixé un de miroirs. Le temps de vie des photons, de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu s$  dépend de la réflectivité des miroirs et des pertes intracavité comme celles induites par un composé qui absorbe les photons. Mesurer ces pertes en fonction de la longueur d'onde permet d'obtenir le spectre d'absorption du

gaz en question. Dans le cas d'une cavité vide, ce temps de déclin  $\tau_0$  est égal à (Romanini *et al.* 1997) :

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (4)$$

Avec

- L : Longueur de la cavité (m),
- c : vitesse de la lumière (m.s<sup>-1</sup>),
- R : coefficient de réflectivité des miroirs.

En présence d'une espèce absorbante, la décroissance exponentielle est plus rapide (courbe en vert sur la Figure 2-11 (Romanini *et al.* 1997)) :

$$\tau = \frac{L}{c} \times \frac{1}{(1-R + \alpha d)} \quad (5)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de l'espèce en question et d est la longueur d'absorption.  $\alpha$  est défini par l'équation :

$$\alpha = \sigma \times C \quad (6)$$

Si les pertes de la cavité vide sont calculées, le coefficient d'absorption peut être déterminé par la combinaison des équations (4) et (5) :

$$\alpha = \frac{L}{d} \times \frac{1}{c} \times \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right), \text{ Si } d = L, \alpha = \frac{1}{c} \times \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (7)$$

La concentration d'une espèce est donc déterminée à partir de coefficient d'absorption  $\alpha$  et de la section efficace d'absorption  $\sigma$  (cm<sup>2</sup> molécule<sup>-1</sup>) du composé à la longueur d'onde considérée par la relation :

$$C = \alpha / \sigma \quad (8)$$

Inversement, connaissant la valeur de  $\alpha$  et la concentration de l'espèce on peut en déduire la section efficace. La mesure de l'absorption moléculaire est indépendante de l'énergie du faisceau incident et donc des fluctuations d'intensité de la source laser.

### 3.2.2- Dispositif utilisé

Le spectromètre cw-CRDS utilisé couplé à la CSA rigide comporte :

- Une source laser : diodes lasers fibrés (DFB) et accordables. Deux diodes lasers ont été utilisées dans cette étude avec une longueur d'onde d'émission maximale à 1506 nm et 1570 nm et accordables respectivement entre 1505 et 1507 nm et entre 1568 et 1576 nm. Les diodes sont alimentées par des contrôleurs de courant et de température permettant de faire varier la longueur d'onde d'émission du laser ;
- Un modulateur acousto-optique fibré pour l'interruption rapide du faisceau laser (temps de réponse de l'ordre de quelques ns) ;
- Deux lentilles convergentes. La première côté entrée d'une focale de 1 cm pour assurer le mode-matching du faisceau laser (divergent en sortie de fibre), c'est-à-dire de focaliser le faisceau au centre de la cavité. La deuxième d'une focale de 5 cm à la sortie de la cavité pour la focalisation du faisceau laser sur la fenêtre active de la photodiode ;
- Miroirs CRDS : deux miroirs concave (Advanced Thin Film) avec un coefficient de réflectivité de 99,998 à  $\lambda_{\max} = 1500$  nm, de diamètre 7,75 mm et du rayon de courbure de 2 m ;
- Une photodiode avalanche InGaAs (EG&G, modèle C30662E) pour la détection et la transformation des signaux optiques en signaux électriques ;
- Un système de commande et d'acquisition.

Le temps de déclin est extrait du signal de décroissance  $I(t)$  par un logiciel développé avec le langage de programmation LABVIEW. Lors de l'acquisition des spectres, entre 20 et 32 valeurs de temps de déclin sont moyennées à chaque pas de fréquence du laser. Un profil d'absorption est obtenu par balayage de la fréquence du laser autour de la raie visée et en mesurant à chaque pas, le temps de déclin.

La Figure 2-12 montre comment on détermine pratiquement les temps de déclin  $\tau_0$  et  $\tau_{\text{abs}}$ . En utilisant la formule (6) avec  $\tau = \tau_{\text{abs}}$ , on peut accéder au coefficient d'absorption  $\alpha$ .

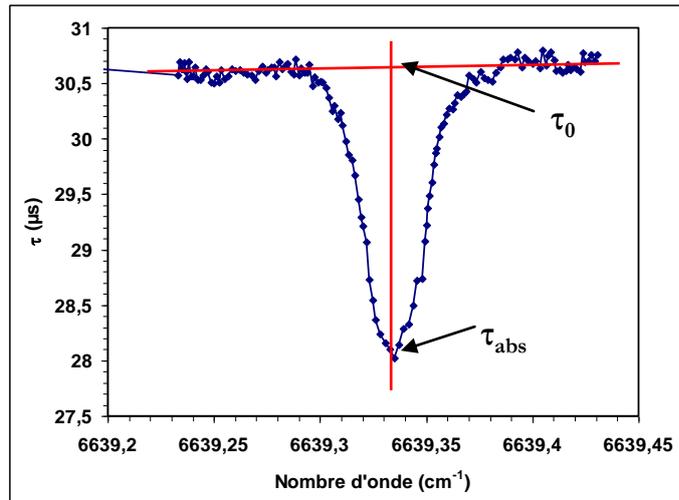


Figure 2- 12: Exemple de détermination de  $\tau_0$  et  $\tau_{abs}$  sur une raie de formaldéhyde

### 3.2.3- Détermination d'une concentration

La conversion de l'absorption  $\alpha$  en concentration nécessite la connaissance de la section efficace  $\sigma(\lambda)$  de l'espèce étudiée. Or, les sections efficaces d'absorption sont souvent peu connues dans le proche IR, d'autant plus qu'elles dépendent des conditions expérimentales et notamment la pression et la température. Dans nos conditions expérimentales, seule la pression a un effet. La première étape consiste donc souvent à les déterminer dans les conditions de l'expérience. En effet, en pratique les raies ne sont jamais infiniment étroites. La raie d'absorption typique d'un gaz dans des conditions bien déterminées possède une demi-largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$  appelée coefficient d'élargissement et un profil caractéristique propre. Les raisons de l'élargissement du profil d'une raie dépendent des conditions expérimentales. Une raie d'absorption est élargie par 3 effets : l'élargissement naturel, l'effet Doppler et l'élargissement collisionnel (Hollas 1997), brièvement rappelés ci-dessous.

#### Elargissement naturel

L'élargissement naturel trouve son origine dans le principe d'incertitude de Heisenberg. Cet effet est assez faible. Dans la majorité des cas, la largeur réelle d'une raie est beaucoup plus grande que la largeur naturelle, car d'autres processus physiques contribuent à son élargissement : l'agitation thermique (élargissement Doppler) et l'élargissement dû aux collisions des molécules (élargissement Lorentzien) qui sont les deux phénomènes les plus importants dans les conditions de notre étude.

### **Elargissement Doppler**

Dans un gaz, toutes les particules sont en mouvement dans toutes les directions, ce qui provoque un élargissement des raies spectrales. Plus la température augmente, plus la différence des vitesses est grande. Le profil et la demi-largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption dus à l'élargissement Doppler ne dépendent que de la température thermodynamique  $T$  d'agitation, de la masse molaire  $M$  de la molécule et du nombre d'onde et sont indépendantes de la concentration de l'espèce considérée et de la pression du gaz. Le profil de la raie dû à l'élargissement Doppler correspond à un profil gaussien:

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{2k_B \times T \times \ln 2 \times \frac{N_A}{M}} = 1,13 \times 10^{-8} \times \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (9)$$

Avec :

- $c$  : est la célérité de la lumière dans le vide ;
- $T$  : la température absolue (Kelvin) ;
- $M$  : la masse molaire de la molécule absorbante ;
- $N_A$  : le nombre d'Avogadro.

Ce profil est observé pour des pressions faibles ( $< 10$  Torr) où les collisions intermoléculaires sont négligeables. Cet élargissement, proportionnel à la fréquence de transition  $\nu_0$ , est important dans le proche IR ( $\sim 1,5 \mu\text{m}$ ).

### **Elargissement par collision**

Les chocs entre la molécule absorbante et les molécules du milieu modifient leurs niveaux énergétiques, d'où l'élargissement des raies. L'importance de cet élargissement dépend de la pression. Pour des pressions supérieures à  $\sim 100$  Torr, les collisions entre les molécules sont nombreuses, on parle alors d'élargissement collisionnel et le profil de la raie est lorentzien. L'élargissement par collision traduit par la demi-largeur à mi-hauteur du profil Lorentz est de la forme :

$$\Delta\nu_c = Cd^2 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi\mu}} \quad (10)$$

Où  $C$  est la concentration du gaz principal ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) ;

$d$  est le diamètre moyen des molécules du gaz principal ;

$\mu$  est la masse réduite.

En pratique, la largeur lorentzienne de la raie d'absorption comprend deux contributions, l'une issue de l'élargissement du gaz lui-même, on parle alors d'auto-élargissement, l'autre provient de l'influence des autres espèces présentes dans la phase gazeuse. Pour un gaz pur, le coefficient d'auto-élargissement  $\gamma_{self}$  est défini par :

$$\Delta\nu_L = \gamma_{self} \times P \quad (11)$$

avec P est la pression partielle de l'espèce considérée.

### **Régime de Voigt**

La zone intermédiaire des pressions entre  $\sim 10$  et  $100$  Torr correspond à un profil de Voigt qui est la convolution d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien. La demi-largeur à mi-hauteur du profil de Voigt est donnée par :

$$\Delta\nu_V = 0,5346 \times \Delta\nu_L + \left(0,2166 \times \Delta\nu_L^2 + \Delta\nu_D^2\right)^{1/2} \quad (12)$$

### **3.3- Spectrométrie de masse**

La spectrométrie de masse (MS) permet l'analyse d'échantillons gazeux en fonction des rapports masse-sur-charge ( $m/z$ ) des différentes espèces présentes. Les intensités enregistrées peuvent être reliées à la concentration du gaz échantillon grâce à l'équation suivante :

$$[espèce] = I_{m/z}^{espèce} \times K_{m/z}^{espèce} \quad (13)$$

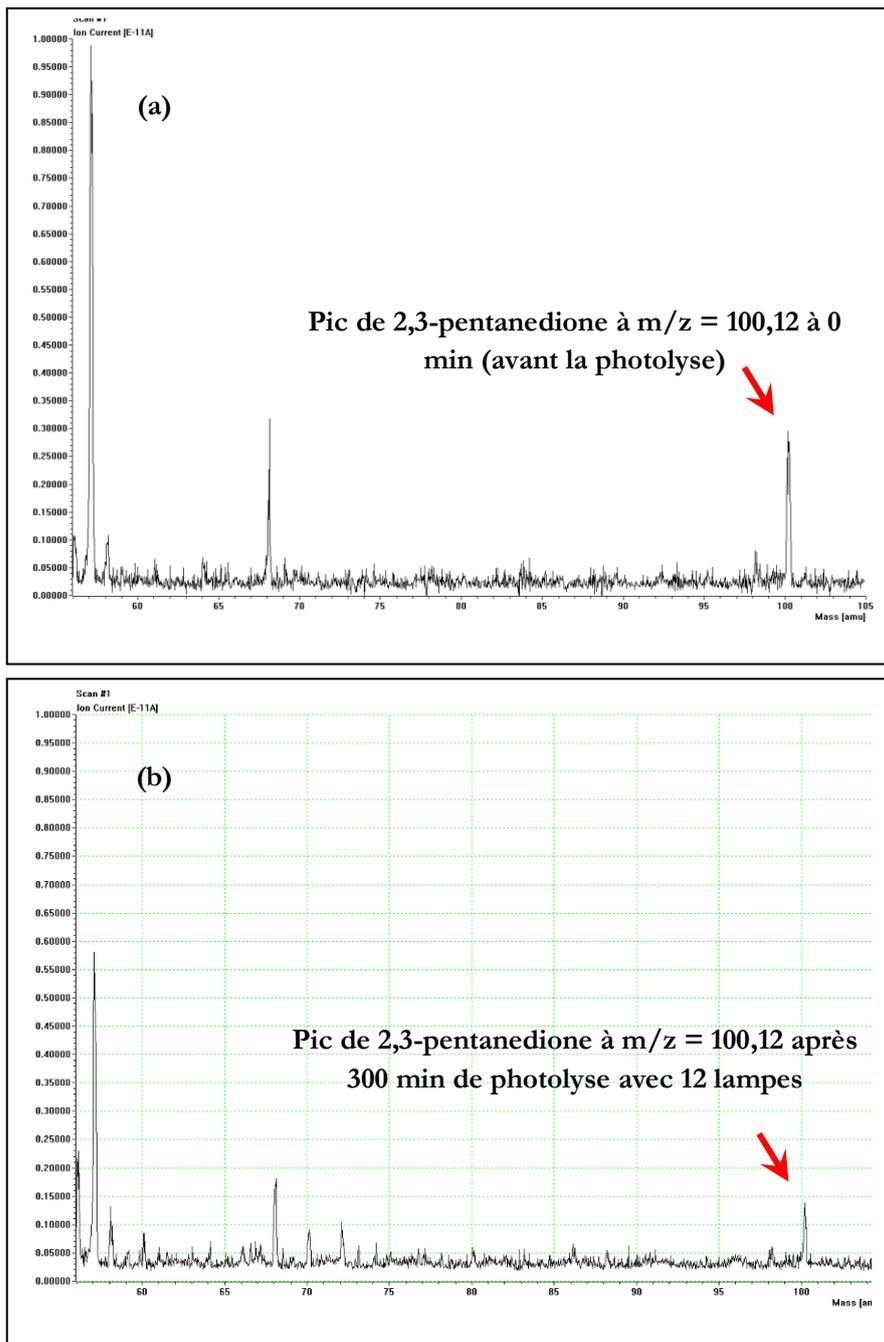
où

- $I_{m/z}^{espèce}$  : (en Ampère) est l'intensité du signal  $m/z$  de l'espèce considérée.
- $[espèce]$  : est la concentration de cette espèce en molécule  $\text{cm}^{-3}$ .
- $K_{m/z}^{espèce}$  : est le facteur de proportionnalité de l'espèce en question sur le pic  $m/z$ .

Le spectromètre de masse (MS) utilisé est un «GSD 301 02 Omnistar» de Pfeiffer Vacuum (prêt PC2A). Il s'agit d'un MS quadripolaire à impact électronique (70 eV) associé à un multiplicateur d'électrons secondaires de type Channeltron. L'entrée du MS est pourvue d'un capillaire de prélèvement en acier inoxydable de 1 m de longueur et d'un diamètre intérieur de 125  $\mu\text{m}$ , chauffé en permanence à 110°C à l'aide d'une gaine chauffante régulée en température afin d'éviter la condensation et l'adsorption des espèces présentes dans le mélange gazeux. Une

électrovanne située en entrée du MS permet d'isoler momentanément l'appareil pour purger au maximum les gaz résiduels entre deux mesures.

Le pilotage complet du fonctionnement du spectromètre de masse se fait par l'intermédiaire du logiciel Quadstar 422 V6.0 fourni par Balzers pour l'acquisition des mesures, les paramètres de la source d'ionisation, la calibration et les modes de mesures des spectres. Trois modes sont disponibles : mode spectre (Mode SCAN), mode mesure d'intensités SIM (Selected Ion Monitoring) et mode mesure de concentration MID (Concentration Ion Monitoring). Le mode SCAN a été utilisé dans cette étude pour acquérir des spectres analogiques d'intensité en fonction du rapport  $m/z$  et dont deux exemples sont donnés dans la Figure 2-13. La limite de détection donnée par le constructeur est de l'ordre de 1 ppm pour un prélèvement à pression atmosphérique. D'après la Figure 2-13, la limite de détection à 50 Torr est estimée à environ 400 ppm pour un signal/bruit = 3. Le débit de prélèvement est proportionnel à la pression qui règne dans le réacteur. En effet, la limite de détection dépend de la sensibilité de la détection. A basse pression, le débit de prélèvement est plus faible qu'à pression atmosphérique, et par conséquent, la limite de détection est plus importante. Environ 10 à 15 scans sont généralement réalisés et moyennés à chaque prélèvement pour déterminer l'intensité du pic au  $m/z$  défini.



**Figure 2- 13: Extrait d'un scan en masse d'un échantillon gazeux de 2,3-pentanedione (PTD) à 50 Torr dans l'air zéro.  $[PTD] = 2,10 \times 10^{+15}$  molécule  $cm^{-3}$ . (a) avant la photolyse ; (b) après 300 min de photolyse avec 12 lampes.**

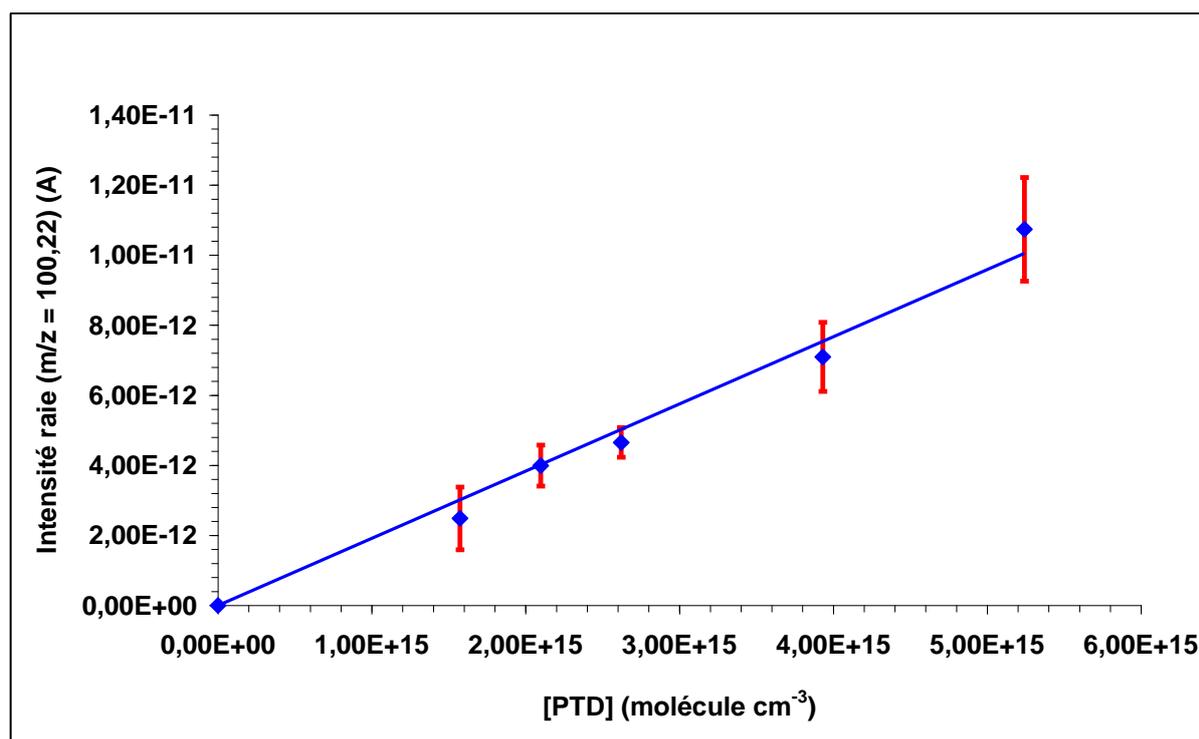
Afin de transformer l'intensité des courants ioniques pour les fragments de  $m/z$  en valeur de concentrations, un étalonnage préalable de l'appareil est réalisé avec des étalons gazeux de la 2,3-pentanedione à des concentrations bien déterminées dans l'air zéro (préparées à partir de

l'injection d'une quantité bien déterminée de PTD sous forme liquide dans de l'air zéro), pour déterminer le facteur de réponse de l'espèce en question sur le pic concerné :  $K_{m/z}^{espèce}$ .

Une courbe d'étalonnage a été réalisée en analysant différents mélanges de PTD à  $m/z = 100,12$  présentés dans le Tableau 2-4. La courbe d'étalonnage déterminée par ces concentrations apparaît dans la Figure 2-14. Cette courbe présente une linéarité satisfaisante ( $r^2 = 0,98$ ).

<b>[PTD] (molécules <math>cm^{-3}</math>)</b>	0	$1,57 \times 10^{+15}$	$2,10 \times 10^{+15}$	$2,62 \times 10^{+15}$	$3,93 \times 10^{+15}$	$5,24 \times 10^{+15}$
<b>Intensité moyenne (<math>m/z = 100,12</math>) (A)</b>	0	$2,49 \times 10^{-12}$	$3,99 \times 10^{-12}$	$4,65 \times 10^{-12}$	$7,10 \times 10^{-12}$	$1,07 \times 10^{-11}$
<b>Ecart-type</b>	0	$3,82 \times 10^{-13}$	$5,82 \times 10^{-13}$	$4,21 \times 10^{-13}$	$9,86 \times 10^{-13}$	$1,48 \times 10^{-12}$

*Tableau 2- 4: Etalonnage du MS : concentrations en PTD dans la CSA, intensités moyennes à  $m/z = 100,12$  et écart-types*



*Figure 2- 14: Courbe d'étalonnage de la PTD pour le pic à  $m/z = 100,12$*

## 4- Méthodologie expérimentale

### 4.1- Conditionnement du réacteur

Les articles de Dodge (2000) et Seakins (2010) montrent que, la contamination des réacteurs des chambres de simulation atmosphérique par les réactifs et produits adsorbés sur leurs parois pourrait affecter la qualité des résultats par leur désorption au cours des expériences et/ou par des réactions hétérogènes. Par conséquent, un protocole strict a été mis en place entre 2 expériences afin de limiter les effets de mémoire. La procédure est identique pour les deux chambres et elle consiste à :

- A la fin d'une expérience, le réacteur est complètement vidé pour la chambre souple en Téflon et pompé au maximum ( $\sim 0,1$  Torr) pour la chambre rigide en quartz ;
- Plusieurs remplissages et vidanges du réacteur en Téflon (minimum 2 fois) et du réacteur en quartz avec un débit très lent (pour éviter la perturbation de l'alignement cw-CRDS) à environ 50 Torr (minimum 5 fois). Au cours de cette étape, toutes les lampes sont allumées sans mettre en marche le système de régulation de la température pour favoriser la désorption des composés éventuellement adsorbés sur les parois.

Néanmoins, cette procédure est apparue insuffisante pour éliminer tous les effets mémoire. En effet, des prélèvements sur cartouche DNPH ont montré qu'une très faible quantité de formaldéhyde était encore détectée dès que les lampes étaient allumées. Une procédure supplémentaire a donc été appliquée et consiste à :

- pour la chambre souple, remplir le réacteur à environ 1/3 de son volume avec un mélange d'ozone et d'air à une concentration de 1,4 ppm puis compléter par de l'air zéro. Pour la chambre rigide, le réacteur est rempli à environ 50 Torr avec un mélange ozone/air à 1,4 ppm. Ensuite, toutes les lampes (12 lampes pour la chambre souple et 19 pour la chambre rigide) sont allumées pendant au moins 6 h ;
- Les réacteurs sont ensuite vidés et nettoyés suivant le protocole précédent pendant deux cycles ;
- Au début de chaque expérience en chambre souple, deux prélèvements sur DNPH sont effectués pour les mélanges réactionnels dans le noir, afin de vérifier l'absence de contamination, ainsi que trois analyses par GC-FTIR-FID pour vérifier la stabilité de la concentration des réactifs et l'absence de contamination du réacteur ;

- Par contre pour la chambre rigide, une analyse de l'air zéro est réalisée par MS pour détecter aucune trace de la PTD et par cw-CRDS pour vérifier l'absence de formaldéhyde et de radicaux HO<sub>2</sub>.

## **4.2- Protocole-type d'une expérience en chambre de simulation souple et rigide**

### ***4.2.1- CSA Téflon***

Le réacteur en Téflon est d'abord rempli avec de l'air zéro à environ la moitié de sa contenance puis un certain volume de réactifs est introduit par l'intermédiaire de la chambre d'injection légèrement chauffée (40-50°C) et sous vide au moment de l'introduction. Les composés gazeux sont injectés directement via le septum de la chambre d'injection à l'aide d'une seringue à gaz. Après injection des réactifs, le contenu de l'enceinte réactionnelle est laissé au repos pendant environ ½ h et 1 h dans l'obscurité pour les  $\alpha$ -dicétones et les hydroxycétones, respectivement, afin que le mélange soit bien homogène. Puis 3 échantillons dans l'obscurité sont prélevés et analysés par GC-FTIR-FID ou FTIR pour mesurer et vérifier la stabilité de la concentration initiale en réactif, et deux prélèvements sur cartouche DNPH pour vérifier la concentration des composés carbonylés dans le noir. Après le troisième prélèvement, les lampes de la chambre sont allumées. Des prélèvements sont effectués pour suivre l'évolution de la concentration des réactifs et des produits formés en fonction du temps et sont analysés par les différentes techniques analytiques détaillés auparavant.

### ***4.2.2- CSA quartz***

L'introduction des réactifs se fait directement via un septum dans environ 10-15 Torr d'air zéro. Le septum est relié à la chambre par un tube d'inox de ¼ de pouce légèrement chauffé. Les composés injectés se vaporisent instantanément à basse pression. Un flux d'air zéro dont le débit est contrôlé par un régulateur de débit massique (RDM) entraîne les vapeurs de réactifs et le réacteur est ainsi rempli jusqu'à la pression du travail choisie (de 50 Torr à 760 Torr). Le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 2 h dans l'obscurité, d'une part pour l'homogénéisation du mélange, et d'autre part pour optimiser l'alignement de spectromètre cw-CRDS perturbé par l'introduction des réactifs et le remplissage par l'air zéro. Les expériences effectuées avec la cw-CRDS ont été réalisées seulement sous une pression de 50 Torr. Ensuite, des spectres du mélange réactionnel sont enregistrés en continu dans le noir pour vérifier la stabilité de la ligne de base et la concentration des espèces à détecter dans le mélange avant de commencer la photolyse, d'une part pour vérifier l'absence de contamination de réacteur par des espèces adsorbées, et d'autre

part pour corriger les concentrations de CO<sub>2</sub> présents initialement dans l'air zéro. En même temps, le signal du réactif organique est enregistré par le spectromètre de masse pour vérifier la stabilité du réactif et pour déterminer sa concentration initiale. Les expériences préliminaires montrent qu'un temps de latence d'environ 5 min est nécessaire après l'ouverture des vannes (la vanne entre le réacteur et le MS et l'électrovanne du MS) pour avoir un signal stable de la 2,3-pentanedione. Les vannes sont donc ouvertes 5 min avant chaque enregistrement. Après l'enregistrement de 10 à 15 scans, les vannes sont fermées pour avoir un vide poussé dans le spectromètre de masse, vide nécessaire pour le prochain prélèvement. Les expériences de photolyse sont initiées en allumant 12 ou 19 lampes Sylvania.

## 5- Produits et réactifs utilisés

Les produits à l'état gazeux (CO, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, NO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O) sont utilisés directement à partir des bouteilles commerciales de gaz dilués sans purification préalable. Les étalons utilisés pour la quantification des produits par HPLC sont des solutions commerciales des dérivés DNPH-composés carbonylés. L'air est délivré par un générateur d'air zéro Claind 2020. Le Tableau 2-5 présente les différents produits et réactifs utilisés dans ce travail.

Produits	Marque	Pureté	Application
2,3-pentanedione	Sigma-Aldrich	97%	Réactif
2,3-hexanedione	Sigma-Aldrich	93%	Réactif
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	Sigma-Aldrich	95%	Réactif
4-hydroxy-2-butanone	Sigma-Aldrich	95%	Réactif
Acide acétique	Carlo Erba	> 99,9 %	Produit de réaction
1-pentène	Riedel – de Haën	95 %	Piégeur de radicaux OH
Ethanol	Merck	> 99,9 %	Piégeur de radicaux OH Composé de référence
Cyclopentane	Sigma-Aldrich	> 98 %	Piégeur de radicaux OH
Cyclohexane	Sigma-Aldrich	> 99,5 %	Piégeur de radicaux OH
m-Xylène	Aldrich	> 98 %	Piégeur de radicaux OH
CO	Praxair	1% dans N <sub>2</sub>	Piégeur de radicaux OH étalon
Méthanol	Sigma-Aldrich	> 99,9 %	Composé de référence
2,3-butanedione	Sigma-Aldrich	> 97 %	Produit de réaction
Acétone	Sigma-Aldrich	> 99,5 %	Produit de réaction Actinomètre
Acéaldéhyde	Sigma-Aldrich	> 99 %	Produit de réaction Actinomètre
Méthylnitrite	Synthétisé		Génération des radicaux OH
Acétonitrile	Merck	> 99,7 %	Solvant pour HPLC
Eau	Merck	> 99,9 %	Solvant pour HPLC
Tétrahydrofurane (THF)	Acros Organics	99,9 %	Solvant pour HPLC

*Tableau 2- 5: Produits et réactifs utilisés*



**Chapitre 3 : Réactivité de la 2,3-  
pentanedione et de la 2,3-  
hexanedione : Photolyse et cinétiques  
avec l'atome Cl et le radical OH**

## Introduction sur les composés $\alpha$ -dicarboxylés

Les composés  $\alpha$ -dicarboxylés possèdent deux fonctions carbonyles (C=O) adjacentes comme groupe fonctionnel principal. Cette famille regroupe les  $\alpha$ -dialdéhydes et les  $\alpha$ -dicétones. Les  $\alpha$ -dicarboxylés les plus étudiés sont :

- le glyoxal CHO-CHO et le méthylglyoxal CH<sub>3</sub>C(O)-CHO ( $\alpha$ -dialdéhydes) ;
- le biacétyl CH<sub>3</sub>C(O)-C(O)CH<sub>3</sub> ( $\alpha$ -dicétone).

La fonction carbonyle étant un chromophore efficace, la photolyse de ces composés dans l'atmosphère pourrait être significative. Par ailleurs, la fonction carbonyle polaire confère à ces espèces une solubilité modérée à élevée dans l'eau, selon le groupement fonctionnel adjacent au groupement carbonyle, d'où leur présence dans les aérosols et les hydrométéores. Par exemple, le glyoxal et le méthylglyoxal ont été détectés dans les aérosols atmosphériques (Fu *et al.* 2008).

Les composés  $\alpha$ -dicarboxylés sont des composés dont les temps de vie en phase gazeuse sont en général relativement courts (de l'ordre de l'heure ou de quelques heures) (Fu *et al.* 2008). Les deux principales voies d'élimination des composés  $\alpha$ -dicarboxylés atmosphériques sont leur photolyse et leur oxydation par le radical OH<sup>•</sup> (Atkinson 2000). Le devenir des  $\alpha$ -dicarboxylés dans l'atmosphère a été assez peu étudié, notamment pour les composés  $> C_4$  et par conséquent, les modèles atmosphériques ne peuvent pas les intégrer de façon précise.

### 1- $\alpha$ -Dialdéhydes

Le glyoxal et le méthylglyoxal sont des composés  $\alpha$ -dicarboxylés omniprésents dans l'atmosphère. Tous les deux sont produits avec des rendements élevés à partir de la photo-oxydation de divers COV d'origine anthropique et biogénique. Nous présentons dans ce qui suit les sources primaires et secondaires de ces deux composés, les études antérieures sur leur réactivité et leur participation à la formation des AOS. Finalement, nous discutons de leur implication atmosphérique.

#### 1.1- Glyoxal

Le glyoxal (GLY) est le plus simple  $\alpha$ -dicarboxylé. C'est l'un des  $\alpha$ -dicarboxylés les plus répandus dans l'atmosphère et il est probablement le dicarboxylé le plus étudié. Il est considéré

comme un traceur de la photochimie des COV et de la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) (Galloway *et al.* 2009; Volkamer *et al.* 2007).

Les principales sources primaires du glyoxal sont essentiellement la combustion de biocarburant et les émissions des véhicules (Hays *et al.* 2002). Ces auteurs rapportent que les taux d'émission du glyoxal à partir de la combustion des biocarburants sont de 2 à 5 fois plus grands que ceux du formaldéhyde. Les émissions primaires globales de glyoxal sont estimées à 7,7 Tg an<sup>-1</sup>, environ 2,4 Tg par an à partir de biocarburant et 5,2 Tg par an à partir des feux de biomasse (Fu *et al.* 2008).

Myriokefalitakis *et al.* (2008) ont estimé la production annuelle totale de glyoxal dans l'atmosphère à travers le modèle TM4-ECPL à 56 Tg. Fu *et al.* (2008) ont estimé cette production à environ 45 Tg. Approximativement 70% de la production totale résulte de l'oxydation des composés biogéniques (Myriokefalitakis *et al.* 2008). L'isoprène contribue à lui seul à environ 47% de la production totale (Fu *et al.* 2008) via l'oxydation de l'intermédiaire glycolaldéhyde. L'ozonolyse de plusieurs monoterpènes mène aussi à la formation de la glyoxal (Fick *et al.* 2003; Nunes *et al.* 2005).

La part des composés d'origine anthropique dans la production totale du glyoxal est d'environ 30%. L'acétylène est la deuxième plus grande source de glyoxal (environ 17%, soit 8,9 Tg an<sup>-1</sup>). Les études en chambre de simulation montrent que la photo-oxydation des aromatiques par OH• produit le glyoxal (Volkamer *et al.* 2001) avec des rendements molaires moyens de 25%, 16% et 16% à partir du benzène, toluène et p-xylène, respectivement. La contribution des aromatiques à la production totale est estimée à environ 11% par Myriokefalitakis *et al.* (2008).

Dans l'atmosphère, le glyoxal peut être éliminé selon plusieurs voies possibles : réaction avec OH•, photolyse, dépôts sec et humide et absorption irréversible par les aérosols et les gouttelettes de nuage (Fu *et al.* 2008).

La réaction avec le radical OH• a été étudiée par Plum *et al.* (1983) et Feierabend *et al.* (2009). Les constantes de vitesse obtenues à température ambiante par ces 2 équipes sont de  $1,15 \times 10^{-11}$  et  $9,15 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, respectivement. La réaction est initiée par abstraction d'un hydrogène aldéhydique. Avec une concentration moyenne en radicaux hydroxyles de  $1 \times 10^6$  radicaux cm<sup>-3</sup>, le temps de vie troposphérique du glyoxal par rapport à OH• est de l'ordre de 25 h.

La photolyse de glyoxal a été étudiée par Tadić *et al.* (2006) dans la chambre de simulation atmosphérique EUPHORE sous irradiation solaire et sous conditions atmosphériques. Le temps de vie troposphérique moyen déterminé est de l'ordre de 3 h avec un rendement quantique moyen effectif  $\Phi_{\text{eff}} = 0,035$  en excellent accord avec la valeur déterminée par Volkamer *et al.* (2005) ( $\Phi_{\text{eff}} = 0,035$ ). Les résultats de Volkamer *et al.* (2005) montrent que 80% de la photolyse du glyoxal s'effectue à des longueurs d'ondes inférieures à 370 nm. Dans les conditions atmosphériques, la voie de photolyse prédominante est celle qui conduit au radical  $\text{HCO}^\bullet$  :



Bien que la valeur du rendement effectif soit très faible (0,035), le processus de photolyse reste prédominant pour le glyoxal dans l'atmosphère (Tadić *et al.* 2006).

Le glyoxal est aussi impliqué dans la formation d'AOS (Carlton *et al.* 2007). Enfin, il peut être éliminé par dépôt sec et humide en raison de sa solubilité élevée dans l'eau. Pour le glyoxal, la constante de Henri effective est  $H_{298} = 3,6 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$  à température ambiante (Fu *et al.* 2008).

Le Tableau 3-1 résume la quantité annuelle de glyoxal éliminée par les différentes voies dans l'atmosphère.

Voie d'élimination	Puits glyoxal (Tg an <sup>-1</sup> )
<i>Photolyse</i>	28
<i>Oxydation avec le radical OH<sup>•</sup></i>	6,5
<i>Formation d'AOS</i>	6,4
<i>Dépôt sec</i>	2,2
<i>Dépôt humide</i>	1,9

**Tableau 3- 1: Puits atmosphériques de glyoxal au niveau global (Fu *et al.* 2008)**

De plus, d'après les résultats du modèle TM4-ECPL, environ 5 Tg an<sup>-1</sup> de CHOCHO sont éliminés par les précipitations. Ces quantités estimées par Fu *et al.* (2008) et Myriokefalitakis *et al.* (2008) montrent le potentiel important de CHOCHO à contribuer à la formation des AOS à travers une chimie hétérogène. Fu *et al.* (2008) ont évalué la source d'aérosol organique secondaire à partir du glyoxal à 2,6 Tg an<sup>-1</sup>.

## 1.2- Méthylglyoxal

Les sources globales de méthylglyoxal (MGLY) sont estimées à environ 140 Tg an<sup>-1</sup>. Les feux de biomasse, la combustion incomplète de biocarburant et les émissions des véhicules sont les principales sources primaires d'émission de méthylglyoxal et représentent environ 5 Tg an<sup>-1</sup>. Les sources secondaires provenant essentiellement des précurseurs biogéniques contribuent à ~87% de la production globale dont 79% issu de l'oxydation de l'isoprène (Fu *et al.* 2008). L'acétone représente la seconde source de méthylglyoxal (Fu *et al.* 2008). Les réactions des hydrocarbures aromatiques avec les radicaux OH<sup>•</sup> conduisent à la formation de méthylglyoxal avec des rendements molaires moyens de 16% à partir du benzène, de 12% à partir du toluène, de 23% à partir du m-xylène (Fu *et al.* 2008) et de 60 à 64% à partir du 1,3,5-triméthylbenzène (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000). L'ozonolyse de plusieurs monoterpènes et alcènes mène à la formation de méthylglyoxal (Fick *et al.* 2003; Nunes *et al.* 2005; Grosjean and Grosjean 1996a). Par exemple, l'ozonolyse de 2,3-méthyl-2-butène conduit à la formation de méthylglyoxal avec un rendement de 28%.

L'abondance atmosphérique du méthylglyoxal varie en fonction de la localisation et des saisons (Talukdar *et al.* 2011) avec des concentrations dans la phase gaz de l'ordre de 0,15 ppb et des concentrations dans la phase particulaire entre 0,1 à 8,0 ng m<sup>-3</sup> signalées dans les zones urbaines et rurales (Moortgat *et al.* 2002; Grossmann *et al.* 2003; Liggio and McLaren 2003; Ho *et al.* 2006).

Comme pour le glyoxal, le méthylglyoxal est éliminé dans la troposphère selon plusieurs processus physico-chimiques : la photolyse, la réaction avec les radicaux OH<sup>•</sup>, le dépôt sec ou humide et le transfert dans les aérosols (Fu *et al.* 2008).

La Figure 3-1 ci-dessous représente les différents processus d'élimination du méthylglyoxal dans la troposphère. Cette figure montre que la compétition entre le processus de photolyse du méthylglyoxal et sa dégradation par réaction avec le radical OH<sup>•</sup> joue un rôle important dans la production de HO<sub>x</sub> et la formation de PAN (Talukdar *et al.* 2011).

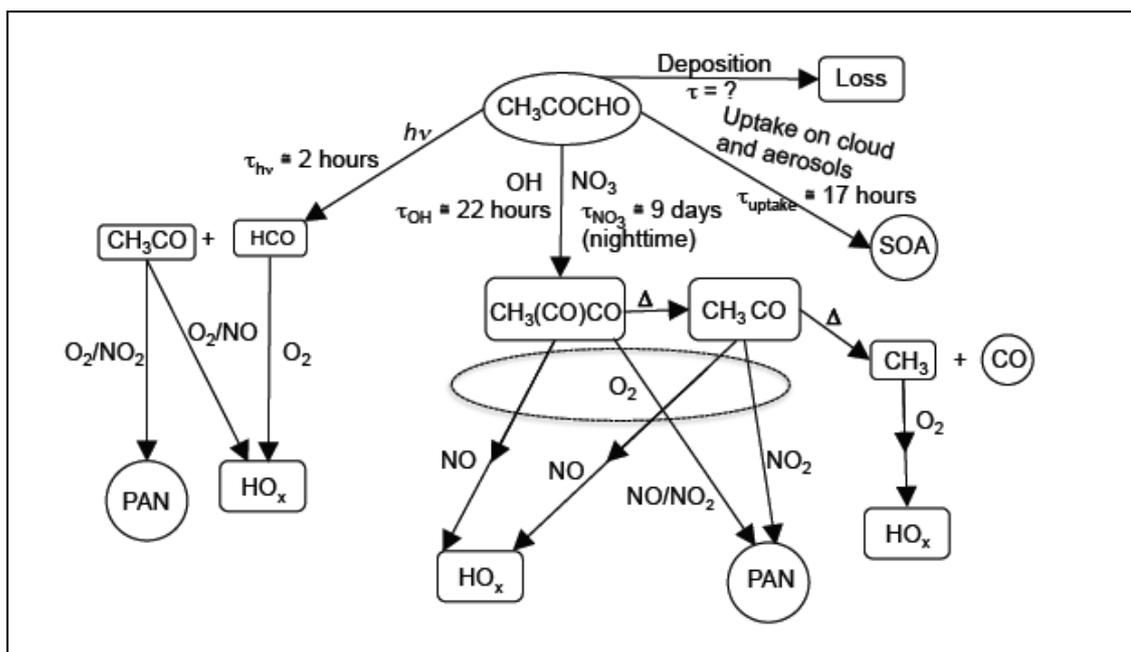
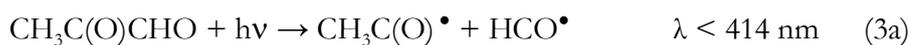


Figure 3- 1: Schéma général d'élimination du méthylglyoxal dans l'atmosphère, d'après (Talukdar et al. 2011)

La réaction du méthylglyoxal avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  a été étudiée par Plum *et al.* (1983); Baeza-Romero *et al.* (2007) et (Talukdar *et al.* 2011) avec une constante de vitesse recommandée  $k_{(298\text{ K})} = 1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson *et al.* 2006). Selon Talukdar *et al.* (2011), le mécanisme d'attaque du radical  $\text{OH}^\bullet$  se fait par abstraction de l'atome d'hydrogène aldéhydique à 99% (voie (2a)) et 1% par abstraction d'un hydrogène du groupement  $-\text{CH}_3$  (voie (2b)).



La photolyse de méthylglyoxal a fait l'objet d'un intérêt important des chimistes de l'atmosphère. La durée de vie moyenne estimée pour sa photolyse, de 2,2 h, a été déterminée à partir des sections efficaces d'absorption ((Plum *et al.* 1983), (Meller *et al.* 1991), (Staffelbach *et al.* 1995)) et de la moyenne des rendements quantiques déterminés par divers travaux (Plum *et al.* 1983; Staffelbach *et al.* 1995; Raber and Moortgat 1995; Koch and Moortgat 1998). Un certain nombre de voies de photodissociation sont thermodynamiquement possibles après excitation électronique du méthylglyoxal dans les régions proche UV et visible (Chen *et al.* 2000) :



Suite à l'analyse des produits stables tels que CO, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>H, etc. Raber and Moortgat (1995) et Staffelbach *et al.* (1995) ont proposé que la voie majoritaire de photolyse du méthylglyoxal dans l'atmosphère soit la voie (3a). Des rendements quantiques de photolyse est de l'unité, indépendamment de la longueur d'onde et la pression, ont été reportés dans la région comprise entre 260 – 320 nm en cohérence avec l'étude de (Chen *et al.* 2000). Les rendements quantiques de photolyse diminue après avec l'augmentation de la longueur d'onde et de la pression dans la région 380 – 440 nm.

Le Tableau 3-2 résume la quantité annuelle de méthylglyoxal éliminée par les différentes voies dans l'atmosphère.

Voie d'élimination	Puits méthylglyoxal (Tg an <sup>-1</sup> )
<i>Photolyse</i>	100
<i>Oxydation avec le radical OH<sup>•</sup></i>	15
<i>Formation d'AOS</i>	16
<i>Dépôt sec</i>	1,7
<i>Dépôt humide</i>	1,8

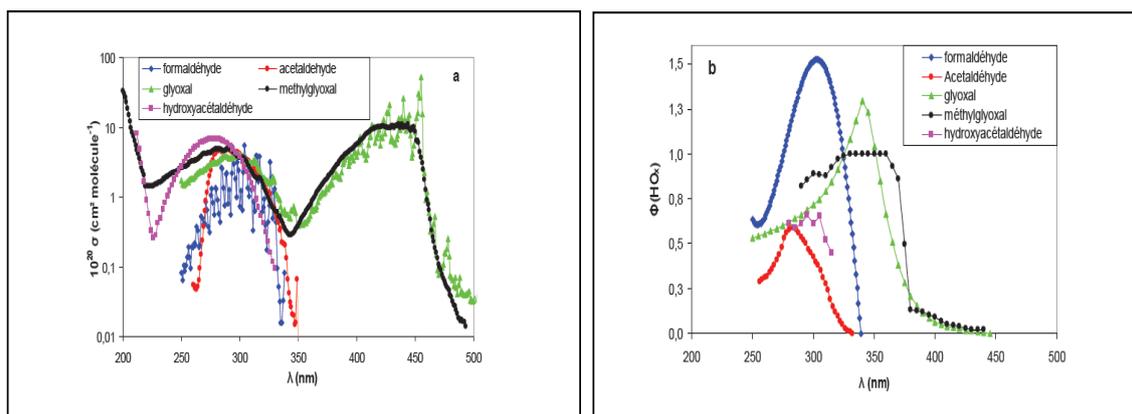
**Tableau 3- 2: Puits atmosphériques de méthylglyoxal au niveau global (Fu et al. 2008)**

Le processus d'élimination prédominant est la photolyse. Comme pour le glyoxal, le méthylglyoxal est aussi impliqué dans la formation d'AOS, alors que les dépôts secs et humides sont négligeables à l'échelle mondiale.

### 1.3- Photolyse et implications atmosphériques

Les différentes études montrent que, pour les  $\alpha$ -dialdéhydes, ce sont les processus de dégradation par photolyse et réaction avec  $\text{OH}^\bullet$  dans la troposphère qui sont les plus importants.

L'efficacité d'une réaction de photolyse dépend de certaines propriétés propres au composé : la section efficace d'absorption et le rendement quantique, ces deux grandeurs dépendant de la longueur d'onde. La Figure 3-2 présente les spectres d'absorption du glyoxal, du méthylglyoxal et de quelques mono-aldéhydes (acétaldéhyde, formaldéhyde et hydroxyacétaldéhyde) et les rendements quantiques pour les chemins réactionnels qui conduisent à la formation de  $\text{HO}_x$ .



**Figure 3- 2: (a) Spectres d'absorption et (b) rendements quantiques  $\Phi(\text{HO}_x)$  du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du glyoxal, du méthylglyoxal et de l'hydroxyacétaldéhyde d'après (Barret 2011)**

Le spectre d'absorption du formaldéhyde s'étend de 240 nm à 360 nm avec un maxima d'absorption aux alentours de 310 nm. Le spectre d'absorption des mono-aldéhydes ( $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{OHCH}_2\text{CHO}$ ) s'étend jusqu'à 340 nm environ avec un maxima d'absorption autour de 290 nm. Pour ces trois carbonylés, les rendements quantiques  $\Phi(\text{HO}_x)$  sont maximaux dans un domaine compris entre 280 et 310 nm. Ils deviennent nuls dès  $\lambda > 345$  nm.

Les composés  $\alpha$ -dicarbonylés ( $\text{CHOCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCHO}$ ) ont une première bande d'absorption entre 220 et 350 nm, et une deuxième bande légèrement plus intense au-dessus de

360 nm avec un maximum autour de 450 nm. Les rendements quantiques présentent un maximum dans une plage comprise entre 330 nm et 350 nm (Volkamer *et al.* 2005; Sander *et al.* 2011). Au-delà,  $\Phi(\text{HO}_x)$  diminue progressivement vers les grandes longueurs d'onde, autorisant cependant une production de  $\text{HO}_x$  jusqu'à 430 nm.

Cette combinaison d'une absorption efficace et d'un rendement quantique non nul pour  $\lambda > 350$  nm confère aux  $\alpha$ -dialdéhydes une photo-activité importante sur une large zone comprise entre 300 et 430 nm.

Nous avons effectué un calcul de la fréquence de photolyse pour divers composés à savoir, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propanal, le glyoxal, le méthylglyoxal. La fréquence de photolyse a été générée par le modèle de radiation UV-visible troposphérique mis à disposition en ligne par la division de chimie atmosphérique de la NCAR (National Center for Atmospheric Chemistry, USA) via le lien :

[http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/Interactive\\_TUV/](http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/)

Les paramètres de calcul sont les suivants pour la France : latitude : 46°N ; longitude : 2° ; date : 01 juin 2012 à 12h GMT (13h en heure locale) ; albédo : 0,25 (typique d'une surface de sable). Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 3-3.

Réaction de photolyse	J (s <sup>-1</sup> )	Temps de vie (h)
$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HCO}\cdot$ (4a)	4,6.10 <sup>-5</sup>	7
$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ (4b)		
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCO}\cdot$ (5)	7,0.10 <sup>-6</sup>	40
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{HCO}\cdot$ (6)	2,5.10 <sup>-5</sup>	12
$\text{CHOCHO} + h\nu \rightarrow \text{produits}$ (1)	9,6.10 <sup>-5</sup>	3
$\text{CH}_3\text{C(O)CHO} + h\nu \rightarrow \text{produits}$ (2)	1,4.10 <sup>-4</sup>	2

**Tableau 3- 3 : Fréquences de photolyse de différents composés carbonylés calculées par le modèle de l'Atmospheric Chemistry Division de la NCAR. Paramètres de calcul pour la France : latitude : 46°N ; longitude : 2° ; date : 01 juin 2012 à 12h GMT (13h en heure locale)**

Ces résultats montrent que la photolyse des  $\alpha$ -dialdéhydes est plus rapide par rapport aux composés mono-aldéhydes, ceci à cause de la présence de deux groupements carbonyles en position ortho.

Néanmoins, des études récentes montrent que l'oxydation du glyoxal et du méthylglyoxal en phase aqueuse pourrait être un mécanisme de perte compétitif par rapport à leur photo-oxydation en phase gazeuse. Compte tenu de la pression de vapeur de ces composés, la formation d'AOS devrait être proche de zéro (Galloway *et al.* 2009). Toutefois, plusieurs études en laboratoire et de modélisation ont récemment suggéré que la solubilisation du glyoxal et méthylglyoxal dans les aérosols et les nuages grâce à leurs constantes de Henri élevées  $H_{\text{GLY},298} = 3,6 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$  pour le glyoxal (Fu *et al.* 2008; Zhou and Mopper 1990) et  $H_{\text{MGLY},298} = 3,71 \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$  pour le méthylglyoxal (Tan *et al.* 2010), suivie d'une oxydation et/ou oligomérisation (Carlton *et al.* 2007; Tan *et al.* 2010), pourrait être une source importante d'AOS à travers la formation de nouvelles espèces de faible volatilité qui resteraient dans la phase particulaire (Lim *et al.* 2010; Fu *et al.* 2008; Ortiz *et al.* 2013). Par exemple, le glyoxal se polymérise dans la fraction aqueuse de l'aérosol (Loeffler *et al.* 2006). Volkamer *et al.* (2007) ont constaté lors d'une étude de terrain à Mexico que les concentrations mesurées en phase gazeuse sont nettement inférieures aux prédictions par modélisation, suggérant que les AOS pourraient être un puits important de glyoxal.

## 2- $\alpha$ -Dicétones

Les  $\alpha$ -dicétones contiennent deux fonctions carbonyles adjacentes. Comme pour les  $\alpha$ -dialdéhydes, la présence de deux fonctions carbonyles affecte fortement leurs spectres d'absorption par rapport aux cétones simples. Leurs spectres d'absorption (Figure 3-3) présentent deux bandes d'absorption, l'une vers 280 nm caractéristique d'une fonction carbonyle (cas de l'acétone dont la longueur d'onde maximale est de 281 nm), l'autre décalée vers les grandes longueurs d'onde dont les  $\lambda_{\text{max}}$  sont situées autour de 400-440 nm. La réactivité des  $\alpha$ -dicétones a été très peu étudiée. La plupart des études concernent la 2,3-butanedione ou biacétyl, considérée comme molécule modèle de cette famille de COV dans les modèles de simulation atmosphérique, tel que les modèles SAPRC-07 (Carter 2010).

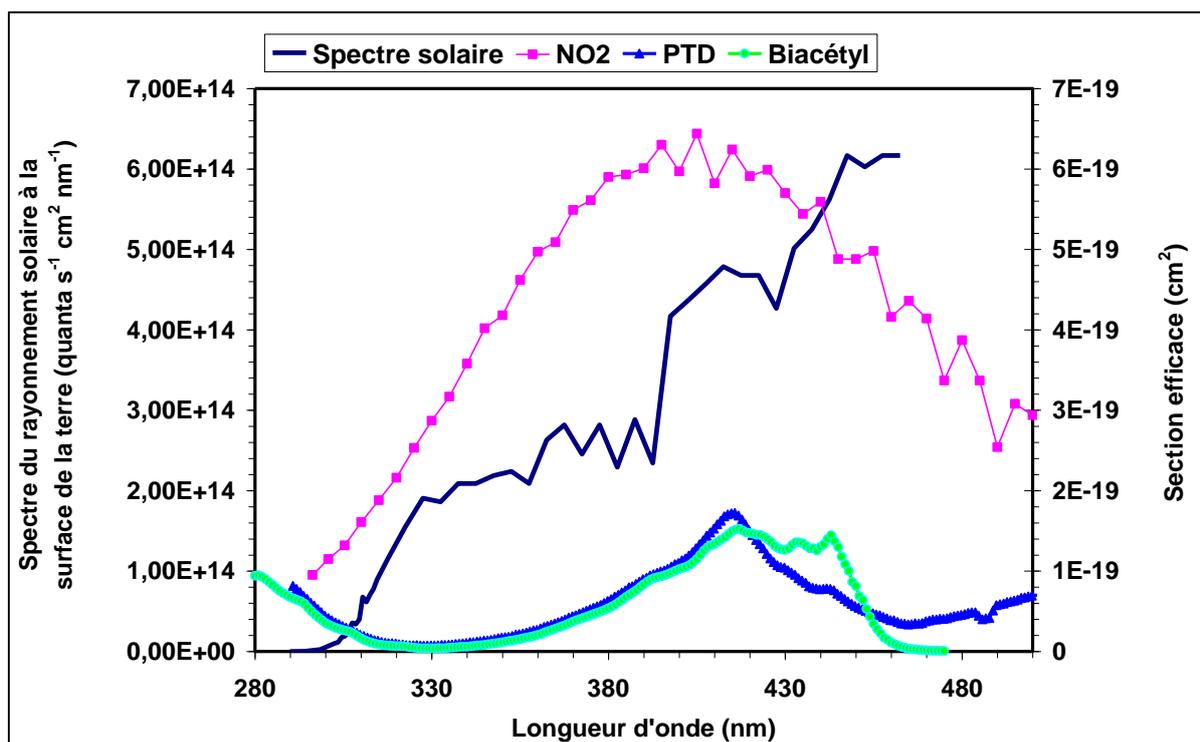


Figure 3- 3 : Spectres d'absorption du biacétyl (Horowitz *et al.* 2001), de la 2,3-pentanedione (Szabó *et al.* 2011) ( $\sigma \times 2$  pour plus de clarté), du  $\text{NO}_2$  (IUPAC 2013) (utilisé comme actinomètre) et spectre solaire enregistré au sol avec un angle zénithal de  $0^\circ$  (Boule *et al.* 1999).

Les  $\alpha$ -dicétones sont largement utilisées comme arômes dans l'industrie agroalimentaire. Des maladies respiratoires et pulmonaires potentiellement handicapantes aux travailleurs de l'industrie alimentaire sont associées à l'exposition aux arômes de biacétyl et de 2,3-pentanedione (utilisée comme un substitut de biacétyl (Hubbs *et al.* 2012; Morgan *et al.* 2012; NIOSH 2011)). Nous présentons dans la suite un aperçu des sources et puits du biacétyl, puis nous donnons l'état de l'art des diones dont la chaîne carbonée est supérieure à  $\text{C}_4$ , les composés qui font l'objet de l'étude du chapitre 3.

## 2.1- Le biacétyl

Le biacétyl est la plus simple des  $\alpha$ -dicétones. Avec une pression de vapeur de 52,2 mmHg à  $20^\circ\text{C}$ , ce composé est assez volatil ; l'industrie agroalimentaire peut donc être une source locale importante d'émission primaire. Il peut également être émis directement en faible concentration par les véhicules (Jakober *et al.* 2008).

Plusieurs études de terrain ont identifié le biacétyl dans l'air ambiant. Kean *et al.* (2001) ont identifié le biacétyl à l'entrée et à la sortie d'un tunnel routier dans la région de la baie de San

Francisco en été 1999, avec une concentration d'environ 0,13 mg L<sup>-1</sup> de carburant brûlé, du même ordre de grandeur que les composés monocarbonylés saturés avec des chaînes carbonnées > C<sub>2</sub>. Quelques dizaines de pptv de biacétyl ont été mesurés à Davis en Californie (Spaulding *et al.* 1999). Des prélèvements gazeux lors d'un festival en Inde, montrent la présence de biacétyl dans l'air pollué par les fumées des feux d'artifices (Nishanth *et al.* 2012).

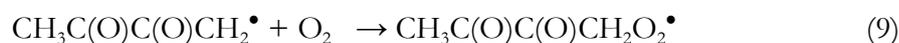
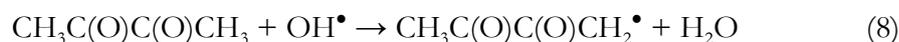
En termes d'émissions secondaires, la réaction du radical OH<sup>•</sup> avec les alcynes conduit à la formation de composés  $\alpha$ -dicarbonylés. Ainsi, le biacétyl est le produit majoritaire de la réaction du radical OH<sup>•</sup> avec le 2-butyne en présence de O<sub>2</sub> (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000; Yeung *et al.* 2005). Il a également été identifié comme produit d'oxydation des réactions d'hydrocarbures aromatiques et de méthyléthylcétone avec le radical OH<sup>•</sup> (Calvert *et al.* 2011).

Le biacétyl est éliminé de la troposphère essentiellement par photolyse et par réaction avec le radical OH<sup>•</sup>.

Le mécanisme suivant a été adopté pour la photolyse du biacétyl (Calvert *et al.* 2011) :



La dégradation troposphérique de biacétyl par le radical OH<sup>•</sup> est initiée par l'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement -CH<sub>3</sub> (Calvert *et al.* 2011). Le radical formé CH<sub>3</sub>C(O)C(O)CH<sub>2</sub><sup>•</sup> réagit avec O<sub>2</sub> pour former le radical peroxy correspondant. En présence de NO<sub>x</sub>, le radical peroxy réagit rapidement avec NO pour former un radical alcoxy CH<sub>3</sub>C(O)C(O)CH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>, qui par la suite se dissocie (Christensen *et al.* 1998) :



Le radical CH<sub>3</sub>C(O)C(O)<sup>•</sup> se décompose en CH<sub>3</sub>C(O)<sup>•</sup> et C(O). Dans les conditions atmosphériques, les produits de l'oxydation du biacétyl par le radical OH sont donc CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup>, CH<sub>2</sub>O et CO. La constante de vitesse de l'oxydation du biacétyl par le radical OH<sup>•</sup> a été recommandée par Calvert *et al.* (2011) à 2,35 × 10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, suite aux mesures de

Darnall *et al.* (1979) et Dagaut *et al.* (1988). Comme la réactivité des cétones avec le radical OH• est généralement faible (Calvert *et al.* 2011), la photolyse des  $\alpha$ -dicétones est considérée comme le processus prépondérant de son élimination dans l'atmosphère. Par exemple, le temps de résidence de la 2,3-butanedione dans la basse troposphère est entre 0,8 heures et 4 heures, alors que son élimination par les radicaux OH• ( $[OH^\bullet] = 10^6$  radicaux  $cm^{-3}$ ) demande environ 50 jours (Calvert *et al.* 2011).

Enfin, les  $\alpha$ -dicétones ont la propriété d'établir des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau, et leur adsorption sur des surfaces aqueuses suivie d'une réaction de photolyse peut être une source d'acides carboxyliques, comme c'est le cas pour le biacétyl qui a été proposé comme source d'acide acétique dans les hydrométéores (Faust *et al.* 1997). Ces auteurs indiquent aussi que la photolyse du biacétyl en phase aqueuse est une des voies de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau atmosphérique.

## 2.2- $\alpha$ -Dicétones avec des chaînes carbonée (>C<sub>4</sub>)

Les études de la réactivité des  $\alpha$ -dicétones >C<sub>4</sub> sont quasiment inexistantes. A notre connaissance, il n'existe qu'une seule étude de la réactivité atmosphérique de la 2,3-pentanedione (Szabó *et al.* 2011). La 2,3-pentanedione est une  $\alpha$ -dicétone utilisée en parfumerie et dans l'industrie pharmaceutique comme aussi dans les industries agroalimentaires des boissons alcoolisées et des produits laitiers (Campo *et al.* 2006). La 2,3-pentanedione et la 2,3-hexanedione ont été identifiées dans les émissions des moteurs de véhicules (Jakober *et al.* 2008).

Outre leurs émissions primaires dans l'atmosphère, ces composés ont été identifiés comme produits de réactions dans l'ozonolyse des alcènes (Grosjean and Grosjean 1998), dans la réaction de l'atome de Cl• avec les cétones à longues chaînes carbonées (Kaiser *et al.* 2010) et dans la réaction du radical OH• avec les hydroxycétones (Aschmann *et al.* 2000a). Par exemple, dans la Figure 3-4, l'ozonolyse de 2-éthyl-but-1-ène forme un biradical de Criegee, qui se réarrange pour former un hydroperoxyde insaturé qui mène à la 2,3-pentanedione et H<sub>2</sub> suivant le mécanisme suivant :



pentanedione vis-à-vis des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  est presque 10 fois plus élevée que celle de la 2,3-butanedione ( $k_{\text{PTD-OH}} = (2,09 \pm 0,38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), ce qui implique un temps de vie troposphérique par rapport à  $\text{OH}^\bullet$  de quelques jours.

Cependant, les résultats de Szabó *et al.* (2011) montrent aussi une différence entre le rendement quantique déterminé dans le réacteur de photolyse laser en Pyrex à Budapest ( $\Phi = 0,11 \pm 0,01$  à  $\lambda = 351 \text{ nm}$ ), et dans la chambre de simulation atmosphérique souple de Douai ( $\Phi = 0,44 \pm 0,02$  pour  $\lambda$  compris entre 270 nm et 390 nm centrée à 312 nm). Par ailleurs, l'observation de produits de photolyse n'est pas reportée.

Il y a donc un besoin réel pour une meilleure caractérisation de la réactivité photochimique des  $\alpha$ -dicétones ( $> \text{C}_4$ ) qui représentent une grande famille des composés  $\alpha$ -dicarbonylés, pour améliorer notre compréhension de l'implication de ces espèces dans la chimie de l'atmosphère.

### 3- Synthèse et présentation des travaux réalisés

L'utilisation des  $\alpha$ -dicétones dans l'industrie se traduit inévitablement par les émissions des composés dans l'atmosphère. Une fois émis ou formés dans l'atmosphère, ces composés, comme tous les autres COV, seront soumis à la dégradation par photolyse et les différents oxydants, à savoir principalement le radical  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{Cl}^\bullet$ .

Comme on l'a constaté, les cinétiques de ces composés (notamment  $> \text{C}_4$ ) dans l'atmosphère sont peu étudiées. Les études cinétiques publiées à ce jour sur les  $\alpha$ -dicarbonylés  $< \text{C}_4$  montrent que la photolyse détermine la durée de vie atmosphérique de ces composés. En revanche, à notre connaissance, il n'existe pas d'études sur la réactivité des  $\alpha$ -dicarbonylés  $> \text{C}_5$  avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  et l'atome de chlore. Une seule étude porte sur la photolyse de la 2,3-pentanedione (PTD), avec des désaccords sur les rendements quantiques (Szabó *et al.* 2011). En plus, pour les composés  $\alpha$ -dicarbonylés avec 5 carbones, il existe à nos jours qu'une seule étude cinétique de la réaction de la PTD avec le  $\text{Cl}^\bullet$  déterminée par méthode relative et avec une seule référence (Kaiser *et al.* 2010).

Une première partie a été consacrée à l'étude cinétique et mécanistique de la photolyse de la PTD et de la 2,3-hexanedione (HEX) à température et à pression ambiante. De plus, pour améliorer nos connaissances de la photolyse de  $\alpha$ -dicétones dans la troposphère, des expériences complémentaires sur la PTD ont été réalisées à différentes pressions. Cette étude est présentée dans la partie 2 de ce chapitre. La troisième partie porte sur l'étude cinétique avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  et l'atome de chlore de la PTD et de la HEX. La quatrième partie est consacrée aux implications atmosphériques et à la conclusion.

# Partie 1 : Photolyse de la 2,3-pentanedione et la 2,3-hexanedione en chambre de simulation atmosphérique souple

Après la présentation des conditions expérimentales et des tests préliminaires, une première partie est consacrée aux études cinétiques de photolyse de la PTD et de l'HEX à pression atmosphérique et à température ambiante avec soit les 6 tubes Philips TLK, soit l'ensemble des 12 tubes (TLK + Sylvania). La deuxième partie est dédiée à l'identification et la quantification des produits de dégradation en phase gazeuse issus de ces réactions, le développement d'un mécanisme réactionnel et la comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats de la modalisation du mécanisme proposé.

## 1- Conditions expérimentales

Environ 10 prélèvements sont effectués pour suivre l'évolution de la concentration des  $\alpha$ -dicétones et des produits formés en fonction du temps (durant 6-8 heures) par GC-FTIR-FID. D'autres prélèvements (10 à 12 prélèvements) sont effectués pour des analyses par FTIR couplé à la cellule White, par HPLC et par chromatographie ionique (2 prélèvements). Les concentrations de la 2,3-pentanedione ont été suivies par GC-FID et, dans certaines expériences, par FTIR-cellule de White. Les concentrations de la HEX ont été suivies seulement par spectroscopie FTIR couplé à la cellule White pour des contraintes techniques (TCT défectueux). Pour l'analyse IR, la bande d'absorption la plus intense (loin des interférents) de composés à suivre sera intégrée, en l'occurrence ici pour la PTD et la HEX, la bande entre  $970 - 857 \text{ cm}^{-1}$  et  $970 - 905 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Certaines expériences ont été conduites en présence de différents piègeurs des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , radicaux susceptibles d'être libérés dans les mécanismes chimiques notamment par des réactions entre les radicaux peroxy (Jenkin *et al.* 2007; Dillon and Crowley 2008). Les concentrations en piègeur utilisées ont été calculées de telle sorte que plus de 90% des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  réagissent avec le piègeur en se basant sur les constantes de vitesse du piègeur avec  $\text{OH}^\bullet$  ( $k_{(\text{éthanol}+\text{OH})} = 3,35 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Sander *et al.* 2011),  $k_{(1\text{-pentène}+\text{OH})} = 2,74 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (McGillen *et al.* 2007), et  $k_{(\text{cyclopentane}+\text{OH})} = 4,84 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Wilson *et al.* 2006) et de la PTD avec  $\text{OH}^\bullet$  ( $k_{(\text{PTD}+\text{OH})} = 2,19 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Szabó *et al.* 2011)). Cette contrainte se traduit par l'égalité suivante :

$$k_{(\text{piégeur}+\text{OH})} \times [\text{OH}^\bullet] \times [\text{piégeur}] = 10 \times k_{(\alpha\text{-dicétone}+\text{OH})} \times [\text{OH}^\bullet] \times [\alpha\text{-dicétone}] \quad (1)$$

ce qui donne

$$[\text{piégeur}] = 10 \times k_{(\alpha\text{-dicétone} + \text{OH})} \times [\alpha\text{-dicétone}] / k_{(\text{piégeur} + \text{OH})} \quad (2)$$

Le choix d'un piégeur dépend de la technique analytique utilisée, et dans l'objectif d'éviter toute interférence avec les pics des réactifs et produits à quantifier.

Les concentrations initiales de la PTD et de la HEX utilisées couvrent une plage de concentrations de 12 – 48 ppm et 10 – 74 ppm, respectivement. Les concentrations des piégeurs couvrent une plage de 40 – 220 ppm et 110 – 275 ppm pour les expériences des photolyses de la PTD et HEX, respectivement.

## 2- Tests préliminaires

### 2.1- Etalonnage et limites de détection

Pour étudier la réactivité de la PTD et de la HEX, un suivi de l'évolution des concentrations des réactifs en fonction du temps, ainsi que l'évolution des produits stables des réactions sont nécessaires. Par conséquent, des étalonnages du détecteur FID et FTIR sont nécessaires. Les courbes d'étalonnages Figure 3-5 et 3-6 sont obtenues à partir de l'analyse des mélanges étalons de PTD et HEX préparés en phase gazeuse par injection de différents volumes de composés liquides. Pour la PTD, les volumes injectés correspondent à une gamme des concentrations allant de 4,5 à 23 ppm dans l'enceinte réactionnelle dans le cas d'étalonnage du détecteur FID, et de 0,95 à 95 ppm pour l'étalonnage du détecteur FTIR couplé à la cellule White, et de 3,6 ppm à 73 ppm pour l'étalonnage du détecteur FTIR-cellule de White pour la HEX, dans environ 250 L d'air zéro dans la chambre de simulation.

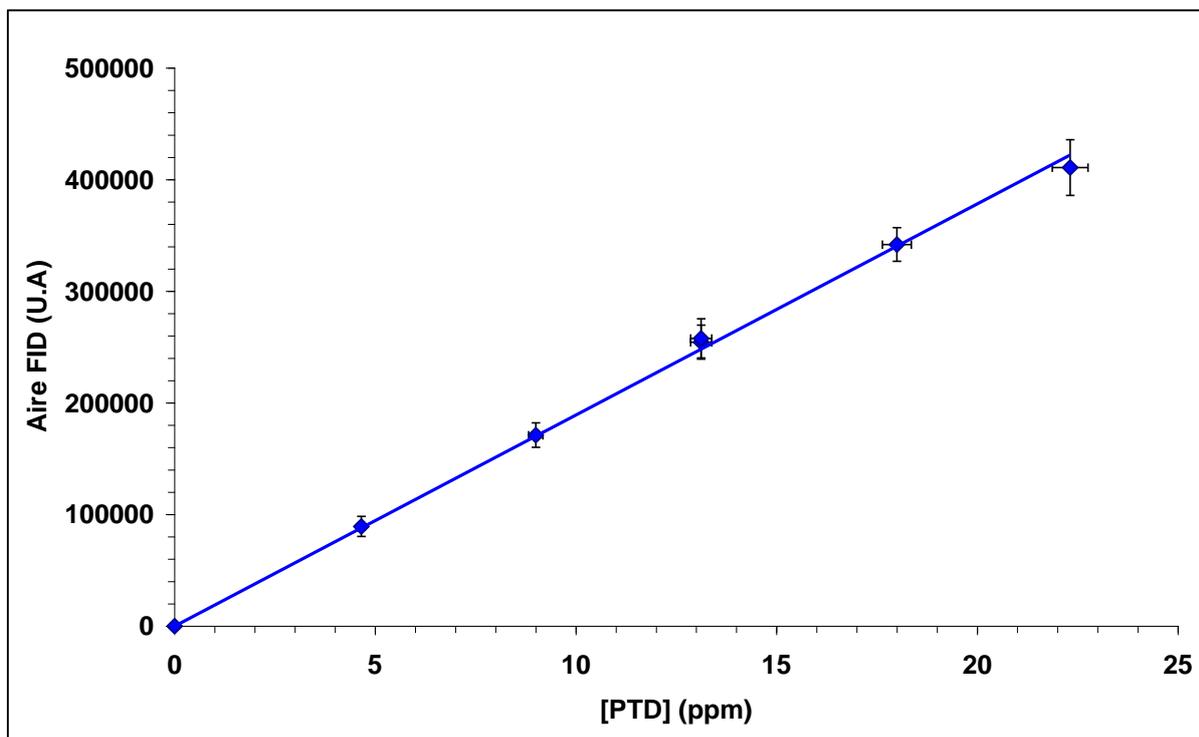


Figure 3- 5: Courbe d'étalonnage de la PTD réalisée par analyse chromatographique TCT-GC-FID

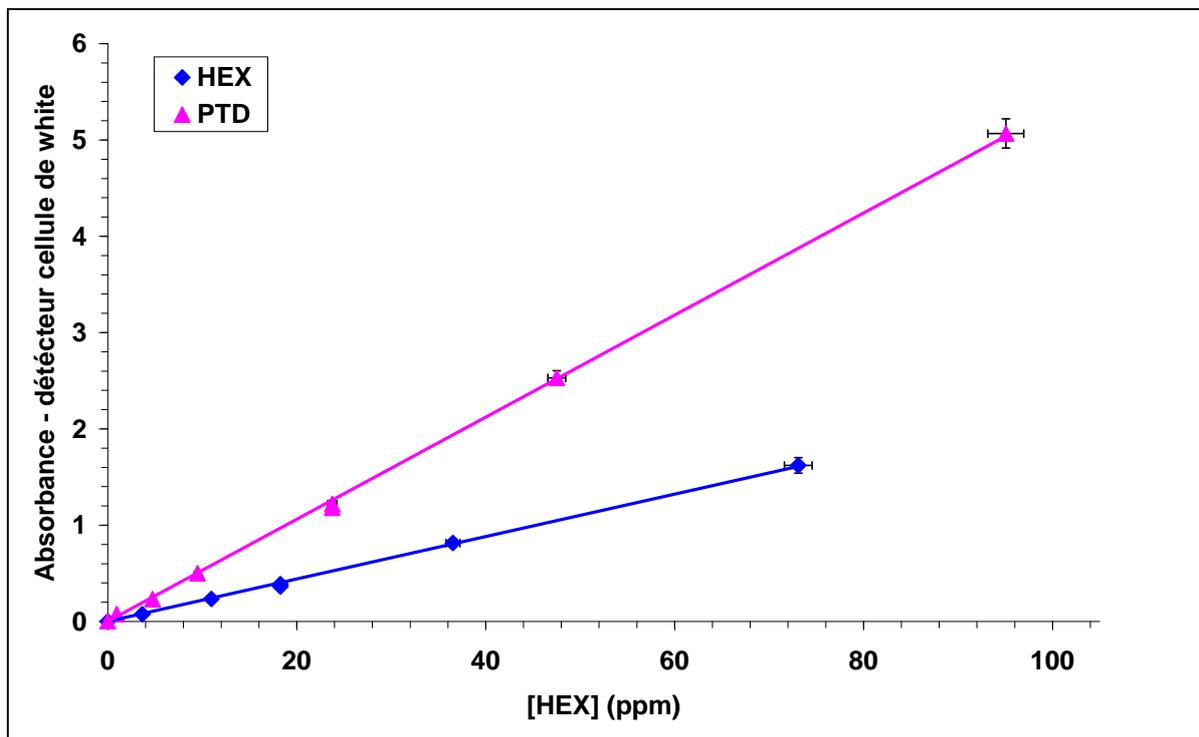


Figure 3- 6: Courbes d'élonnage de la PTD et de la HEX réalisées par FTIR-cellule de White

Les limites de détection ont été déterminées en réalisant des analyses successives de 7 prélèvements de PTD et de HEX en phase gazeuse dans l'enceinte réactionnelle. Pour la PTD des concentrations de 4,66 ppm et de 0,95 ppm ont été utilisées dans le cas d'analyse par le détecteur FID et du spectromètre FTIR en cellule de white, respectivement. Pour la HEX, la limite de détection a été estimée par une concentration de 3,65 ppm pour le détecteur FTIR de cellule de White. La limite de détection (LD) a été calculée à partir de l'écart-type ( $\sigma$ ) des aires des pics mesurés en utilisant la relation suivante (McGlenny *et al.* 1991) :

$$LD = t \times \sigma \quad (3)$$

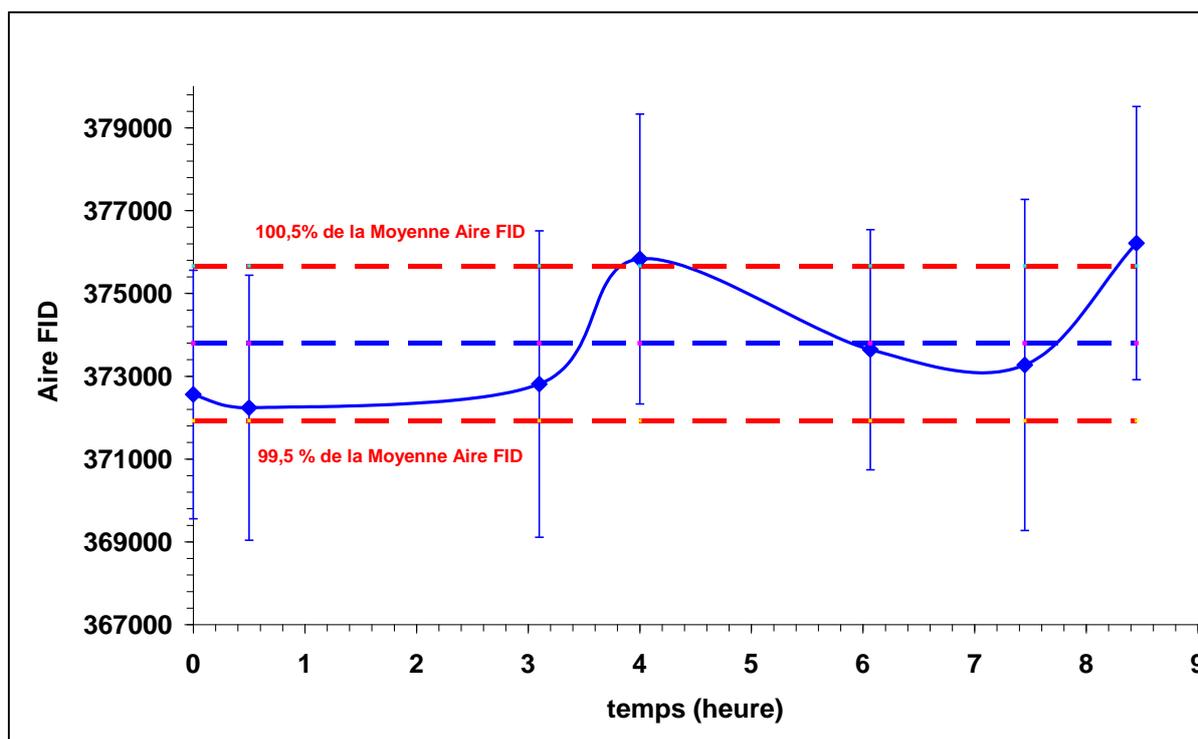
avec  $t$  : coefficient de Student correspondant à 7 prélèvements et à un intervalle de confiance de 99% ( $t = 2,998$ ). Dans nos conditions expérimentales, la limite de détection de la PTD détectée par FID est de 0,22 ppm et de 0,16 ppm détectée par FTIR-cellule White avec un volume d'échantillonnage de 20 cm<sup>3</sup> et de 2 L, respectivement. La limite de détection de la HEX détectée par FTIR est de 0,47 ppm avec un volume de prélèvement de 2 L. les différences entre les limites de détections estimées par FTIR en cellule de White pour la HEX et la PTD pourrait être due à la différence d'intensité du pic utilisé pour la quantification. Le pic utilisé pour la quantification de la PTD est plus intense.

## 2.2- Vérification de la stabilité de la 2,3-pentanedione dans la chambre de simulation

Des tests préliminaires ont été réalisés sur la stabilité de la PTD et de la HEX dans la chambre de simulation. Les tests ont été réalisés pendant un intervalle de temps de 9h avec des concentrations initiales en PTD et HEX d'environ 20 et 78 ppm, respectivement. Des prélèvements échelonnés sur la durée d'une expérience, soit environ 8-10 prélèvements sont réalisés afin de déterminer la stabilité des  $\alpha$ -dicétones sans rayonnement. Ce test est basé sur le calcul du coefficient de variation des aires de pic défini par :

$$CV(\%) = \frac{\text{ecart - type sur les aires des pics chromatographiques}}{\text{moyenne des aires des pics chromatographiques}} \times 100 \quad (4)$$

La Figure 3-7 montre la variation des aires des pics chromatographiques mesurées par FID au cours du temps pour le test avec la PTD.



*Figure 3- 7: Stabilité de la concentration de la PTD dans la chambre de simulation atmosphérique dans le noir.  $[PTD]_0 = 20 \text{ ppm}$*

Dans nos conditions expérimentales, ce coefficient de variation CV est égal à 0,44 % et 1,02 % pour la PTD et la HEX, respectivement. Les valeurs calculées montrent qu'aucune perte significative de la PTD et de la HEX dans le noir ne peut être retenue durant au moins 8 heures d'expérience.

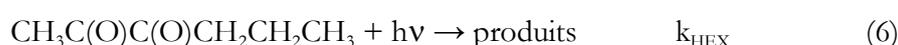
### 2.3- Correction des concentrations en produits de photolyse

L'étude de l'évolution des produits stables des réactions sont nécessaires pour étudier la réactivité de la PTD et de la HEX. Des tests ont été effectués pour étudier les éventuelles pertes des produits au cours des expériences de photolyse. En premier lieu, les taux de dépôt sur les parois de la chambre ont été testés en exécutant des expériences dans l'obscurité pendant environ 9 h. Les résultats ont montré que ces pertes étaient très faibles pour  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  (taux  $< 1\%$  par heure). Dans un deuxième temps, des tests pour les éventuelles pertes de produits par photolyse ont été effectués. Les résultats indiquent que seule la photolyse de  $\text{CH}_2\text{O}$  était significative avec un taux de perte de 2,1% par heure pour 12 lampes, tandis que les taux de photolyse des autres produits carbonylés sont  $< 1\%$  par heure, en conformité avec les sections efficaces d'absorption recommandées et les rendements quantiques des carbonylés testés

(Sander et al. 2011). Dans ce qui suit, les concentrations de  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  ont été corrigées pour le dépôt et la photolyse selon les taux déterminés lors des expériences de test.

### 3- Etude cinétique de la photolyse de la 2,3-pentanedione et la 2,3-hexanedione

Les réactions de photolyse de la PTD et la HEX ont été conduites dans la chambre de simulation atmosphérique souple.



Les constantes de vitesse de photolyse ont été déterminées en suivant les décroissances des concentrations des  $\alpha$ -dicétones en fonction du temps. La photolyse étant un processus du premier ordre, le tracé de l'équation  $\text{Ln}([\alpha\text{-dicétone}]_0 / [\alpha\text{-dicétone}]_t)$  en fonction du temps permet d'extraire la constante de photolyse  $k_{\alpha\text{-dicétone}}$  ( $k_{\text{PTD}}$  et  $k_{\text{HEX}}$ ). Si le tracé est linéaire, la pente de la droite est équivalente à la constante de photolyse des  $\alpha$ -dicétones sous les conditions d'irradiations données. Les constantes de vitesse ont été déterminées à pression atmosphérique et à température ambiante ( $298 \pm 3 \text{ K}$ ). L'erreur sur  $k$  correspond à un écart-type ( $1\sigma$ ) provenant de l'incertitude sur la pente.

Pour la PTD, les expériences suivies par GC-FTIR-FID ont été réalisées en présence d'éthanol ou de 1-pentène comme piègeurs des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , des piègeurs qui ne présentent pas d'interférences avec les réactifs ou les produits. Pour les expériences suivies par FTIR, c'est le cyclopentane qui a été utilisé comme piègeur. Pour la HEX, la concentration du réactif a été suivie par FTIR en présence et en absence de cyclopentane comme piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

L'ensemble des expériences de photolyse de la PTD et de la HEX, réalisées avec 6 et 12 lampes en absence et en présence d'un piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont représentées respectivement sur la Figure 3-8 et la Figure 3-9.

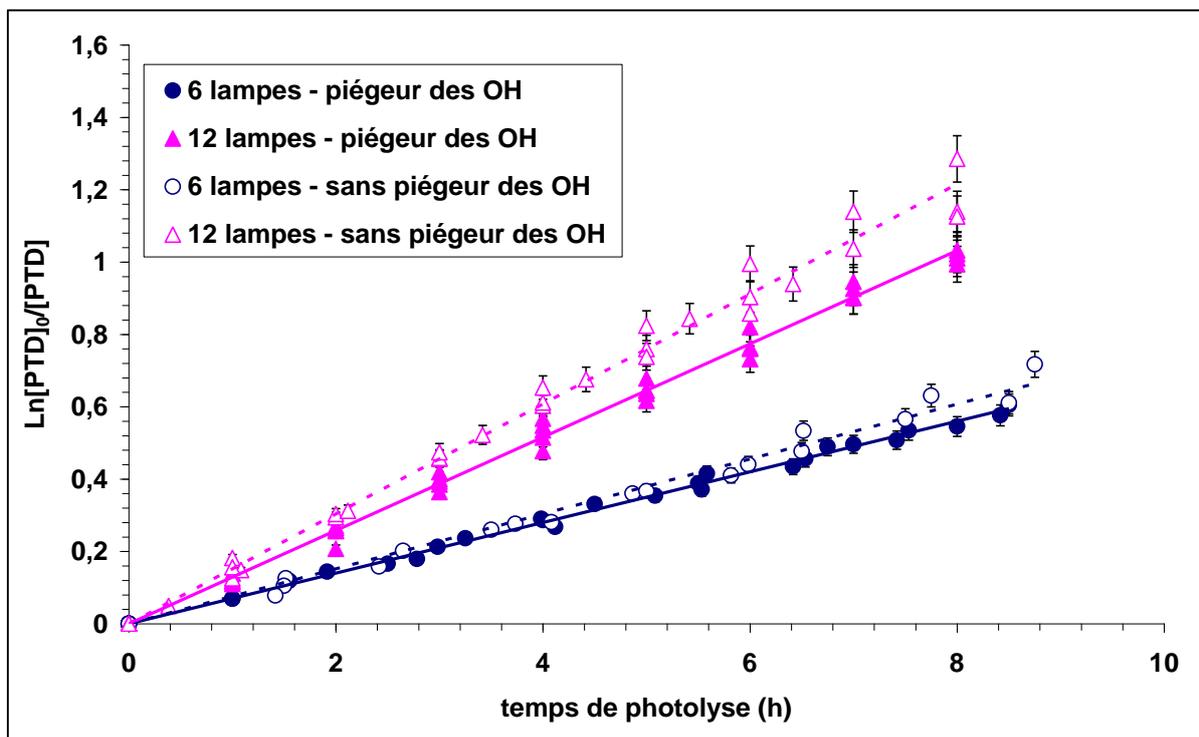


Figure 3- 8 : Cinétiques de photolyse de la PTD en présence et en absence de piègeur des radicaux OH• (1-pentène, éthanol et cyclopentane) avec 6 et 12 lampes.

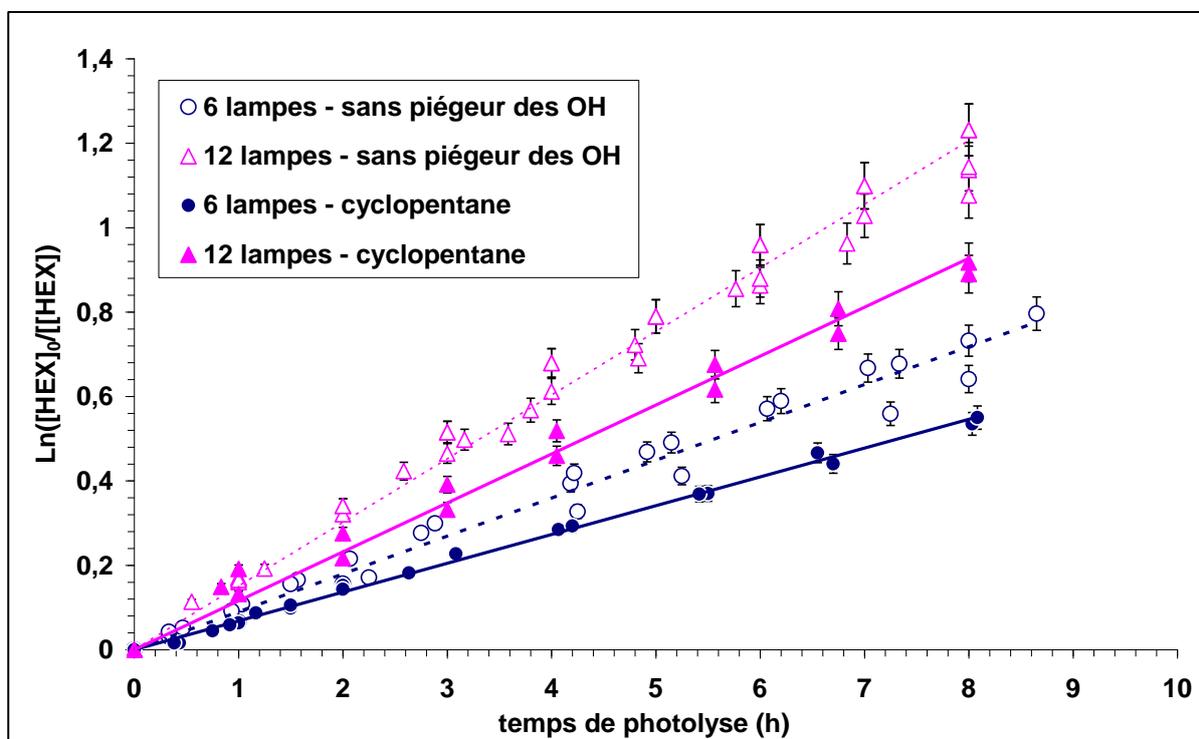


Figure 3- 9: Cinétiques de photolyse de la HEX en absence et en présence de cyclopentane déterminée avec 6 et 12 lampes.

Les tracés obtenus selon la méthode des moindres carrés sont bien des droites linéaires qui passent par l'origine ; les pentes des régressions linéaires conduisent à la constante de photolyse  $k_x$ . Les constantes cinétiques obtenues sont reportées dans le Tableau 3-4.

<b>Expériences</b>				
<i>Nombre des lampes</i>	<i>6 lampes</i>		<i>12 lampes</i>	
<i>Sans/ avec piègeur</i>	<i>Sans piègeur</i>	<i>Avec piègeur</i>	<i>Sans piègeur</i>	<i>Avec piègeur</i>
<b><i>PTD</i></b>				
Nombre d'expériences	3	4	5	4
[PTD] <sub>0</sub> (ppm)	12 - 23	18 - 48	19 - 47	18 - 49
k <sub>PTD</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,076 ± 0,001	0,070 ± 0,001	0,155 ± 0,004	0,129 ± 0,001
<b><i>HEX</i></b>				
Nombre d'expériences	3	2	5	2
[HEX] <sub>0</sub> (ppm)	16 - 56	15 - 18	10 - 74	15 - 16
k <sub>HXD</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,089 ± 0,001	0,068 ± 0,002	0,158 ± 0,004	0,116 ± 0,004

***Tableau 3- 4 : Récapitulatif des différentes déterminations de la constante de photolyse de la PTD et de la HEX en fonction des conditions expérimentales : présence ou absence d'un piègeur de radicaux OH•, avec 6 ou 12 lampes.***

Les valeurs obtenues des fréquences de photolyse de la PTD et la HEX sont du même ordre de grandeur. Pour la PTD, les valeurs obtenues avec 12 lampes (6 Sylvania et 6 TLK) sont de 2,03 et 1,84 fois plus élevées que celles avec 6 lampes (TLK uniquement) en absence et en présence de piègeur de radicaux OH•, respectivement, ce qui montre que la différence dans les spectres d'émission des lampes Sylvania et TLK n'a que peu d'influence sur la vitesse de photolyse. En revanche, pour la HEX, on constate que ce rapport de constantes de photolyse à 12 et 6 lampes est de 1,83 et 1,63 en absence et en présence de piègeur de radicaux OH•, respectivement, c'est-à-dire inférieurs à 2. Les incertitudes indiquées correspondent à 1σ sur la régression linéaire et ne sont pas suffisantes pour expliquer ces écarts au facteur 2. Il semble que ce soit plutôt des difficultés d'intégration en présence de cyclopentane (légère interférence entre

les deux pics) qui pourraient expliquer qu'on n'obtienne pas un facteur 2 strict entre 12 et 6 lampes pour la HEX.

En absence d'un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , les constantes de photolyse augmentent de 9-20% pour la PTD et de 31-36% pour la HEX. Cette augmentation de réactivité (surtout visible avec 12 lampes) semble indiquer la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans le mécanisme chimique (probablement via des réactions de type  $\text{HO}_2 + \text{RC(O)O}_2$  (Dillon and Crowley 2008)) qui réagiraient avec la PTD et la HEX. Un effet similaire a été observé par (Szabó *et al.* 2011) dans leurs expériences sur la photolyse de la PTD avec des lampes qui émettent entre 270-390 nm avec une augmentation d'environ 37 % de la constante de photolyse en absence d'un piègeur. En utilisant les fréquences de photolyse de la PTD obtenues en présence et en absence d'un piègeur et la constante de vitesse de la réaction  $\text{OH}^\bullet + \text{PTD}$  ( $k = 2,19 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Szabó *et al.* 2011), une concentration photo-stationnaire des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  de  $1-2 \times 10^6 \text{ radicaux cm}^{-3}$  peut être estimée.

#### 4- Rendements quantiques

Les rendements quantiques de photolyse  $\Phi(\lambda)$  caractérisent la capacité d'une molécule ayant absorbé un photon d'énergie  $E = hc/\lambda$  à se photodissocier. La connaissance de ces rendements quantiques est essentielle pour évaluer correctement l'importance de la voie de photolyse d'un composé dans l'atmosphère. Ils sont définis par la relation suivante :

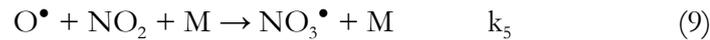
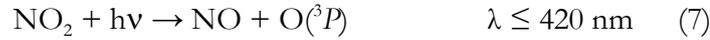
$$\Phi(\lambda) = (\text{nombre de molécules dissociées}) / (\text{nombre de photons absorbés})$$

Si une source de lumière à spectre large est utilisée, des rendements quantiques globaux ou effectifs peuvent être définis :

$$\Phi_{\text{eff}} = (\text{nombre de molécules dissociées}) / (\text{nombre de photons absorbés sur le spectre})$$

Si le nombre de molécules dissociées peut être mesuré expérimentalement, la détermination du nombre de photons absorbés nécessite la connaissance de l'intensité de la source de lumière utilisée pour l'irradiation, paramètre difficile à quantifier en chambre de simulation. La méthode la plus couramment utilisée pour s'affranchir de la mesure absolue de l'intensité du rayonnement dans les études en chambre de simulation est l'actinométrie. Dans cette partie, le  $\text{NO}_2$ , dont le temps de vie troposphérique est bien connu, a été utilisé comme actinomètre chimique afin d'estimer le temps de vie troposphérique et les rendements quantiques

globaux de photolyse des deux  $\alpha$ -dicétones. La méthode consiste à mesurer la cinétique de photo-dégradation de  $\text{NO}_2$  dilué dans l'azote en fonction du temps pour déterminer sa constante de photolyse dans les mêmes conditions expérimentales utilisées dans la photolyse de  $\alpha$ -dicétones (Holmes *et al.* 1973). Quand  $\text{O}_2$  est absent (on travaille seulement dans l'azote) on a :



Une des difficultés lors de l'utilisation de  $\text{NO}_2$  est que la cinétique de photolyse n'est pas un processus de premier-ordre en raison de l'occurrence d'un certain nombre de réactions compétitives (Bohn *et al.* 2005). La fréquence de photolyse de  $\text{NO}_2$  ( $J_{\text{NO}_2}$ ) a donc été déterminée en utilisant la méthode développée par (Holmes *et al.* 1973) dans laquelle  $J_{\text{NO}_2}$  est extraite de la relation suivante :

$$J_{\text{NO}_2} = \frac{1}{2\Delta t} [(1 + R_1 - R_2) \text{Ln} \frac{[\text{NO}_2]_0}{[\text{NO}_2]} + R_2 (\frac{[\text{NO}_2]_0}{[\text{NO}_2]} - 1)] \text{ en min}^{-1} \quad (12)$$

avec  $R_1 = k_9 \times [\text{M}] / k_8 = 0,27$ ,  $R_2 = k_{10} \times [\text{M}] / k_8 = 0,16$  et  $\Delta t = \text{temps}_{(\text{final})} - \text{temps}_{(\text{initial})}$  de la photolyse (en min).

Un analyseur de  $\text{NO}_x$  (modèle 42C Thermo Environmental Instruments) a été utilisé pour déterminer l'évolution de la concentration de  $\text{NO}_2$  pendant sa photolyse dans la chambre de simulation atmosphérique souple avec 6 et 12 lampes. Des concentrations initiales de  $\text{NO}_2$  entre 45 et 67 ppm dans l'azote pur ont été utilisées.

La fréquence de photolyse moyenne de  $\text{NO}_2$  déterminée dans la CSA avec 6 lampes est de  $(5,7 \pm 0,3) \text{ h}^{-1}$ . Avec 12 lampes, la fréquence moyenne est de  $(9,0 \pm 0,4) \text{ h}^{-1}$ . A partir des constantes de photolyse de PTD et de HEX ( $k_{\alpha\text{-dicétone}}$ ) obtenues et des fréquences de photolyse de  $\text{NO}_2$  déterminées dans les mêmes conditions expérimentales, les rendements quantiques globaux de PTD et HEX peuvent être estimés selon l'équation suivante (Plum *et al.* 1983) :

$$\Phi_{\text{dicétone}} = \frac{k_{\alpha\text{-dicétone}} / J_{\text{NO}_2}}{k_{\alpha\text{-dicétone}}^{\text{calc}} / J_{\text{NO}_2}^{\text{calc}}} \quad (13)$$

$k_{\alpha\text{-dicétone}}^{\text{calc}}$  et  $J_{\text{NO}_2}^{\text{calc}}$  sont les constantes de vitesse de photolyse calculées des  $\alpha$ -dicétones et de  $\text{NO}_2$ , respectivement. Elles sont calculées à partir des équations suivantes :

$$k_{\alpha\text{-dicétone}}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{\alpha\text{-dicétone}}(\lambda) \times \sigma_{\alpha\text{-dicétone}}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (14)$$

$$J_{\text{NO}_2}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{\text{NO}_2}(\lambda) \times \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (15)$$

Avec :

- $\Phi_{\alpha\text{-dicétone}}(\lambda)$  et  $\Phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$  représentant les rendements quantiques dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  de  $\alpha$ -dicétone et de  $\text{NO}_2$ , respectivement ;
- $\sigma_{\alpha\text{-dicétone}}(\lambda)$  and  $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$  sont les sections efficaces d'absorption de  $\alpha$ -dicétone et de  $\text{NO}_2$ , respectivement (voir Figure 3-3) ;
- $F(\lambda)$  est l'intensité de flux actinique relative. Le spectre d'émission des lampes a été mesuré à l'aide d'un spectromètre du laboratoire (solaTell) avec une résolution spectrale de 0,5 nm (voir Figure 2-2 du chapitre 2).

Pour les  $\alpha$ -dicétones, les sections efficaces de la PTD utilisées dans l'équation (14) ont été déterminées par Szabó et al. (2011), et les rendements quantiques ont été fixés à la valeur de 1 sur tout le domaine spectral. Compte tenu de l'indisponibilité des sections efficaces de l'HEX et de la similarité des constantes de photolyse expérimentales obtenues pour la PTD et l'HEX, les sections efficaces de l'HEX ont été considérées comme égales à celles de la PTD.  $\Phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$  et  $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$  sont tirés de (Atkinson *et al.* 2004).

En utilisant les valeurs de  $k_{\alpha\text{-dicétone}}$  du Tableau 3-4, les rapports expérimentaux  $k_{\alpha\text{-dicétone}}/J_{\text{NO}_2}$  obtenus sont de  $0,014 \pm 0,001$  et  $0,013 \pm 0,001$  pour la PTD et l'HEX, respectivement. Ces valeurs se comparent assez bien avec le rapport obtenu par Plum *et al.* (1983) pour le méthylglyoxal (0,019) utilisant un simulateur solaire à arc au Xénon. Ils sont cependant deux fois plus faibles que celui obtenu pour le biacétyl (0,036) (Plum *et al.* 1983; Klotz *et al.* 2001). En appliquant la formule (13), les rendements quantiques globaux calculés sont  $\Phi_{\text{PTD}} = 0,20 \pm 0,02$  pour la PTD et  $\Phi_{\text{HEX}} = 0,18 \pm 0,03$  pour l'HEX. Il faut mentionner que ces rendements ne s'appliquent qu'à la source d'irradiation utilisée dans le présent travail. Les incertitudes indiquées ( $1\sigma$ ) représentent les incertitudes globales. Les principales sources d'incertitude sont les sections efficaces d'absorption de la PTD, de l'HEX et de  $\text{NO}_2$ , et les constantes de photolyse expérimentales de PTD, HEX et  $\text{NO}_2$ , ce qui donne une incertitude

globale de 12 % sur le rendement quantique global de la PTD, peut-être légèrement plus élevée pour l'HEX puisque les sections efficaces ne sont pas connues. Les rendements quantiques globaux déterminés dans le présent travail se situent entre celui déterminé par Szabó *et al.* (2011) en utilisant un laser à 351 nm (0,11) et celui déterminé en utilisant des lampes UV à 312 nm (0,41) plus énergétiques. A titre de comparaison, le rendement quantique de photolyse du glyoxal à 370 nm est de 0,316, variant de 1 à 0 entre 330 nm et 440 nm (Sander *et al.* 2011), tandis que les rendements quantiques de photolyse de méthylglyoxal vont de 0,78 (330 nm) à 0 (440 nm) avec une valeur de 0,17 à 370 nm (Koch and Moortgat 1998).

## 5- Etude mécanistique de la photolyse de la 2,3-pentanedione et de la 2,3-hexanedione

### 5.1- Identification des produits de photolyse

L'étude des produits de photolyse de la PTD a fait l'objet de 5 et 7 expériences en absence et en présence de différents piègeurs de radicaux OH<sup>•</sup>, respectivement. Pour la HEX, 2 et 3 expériences ont été effectuées en absence et en présence de cyclopentane, respectivement. Les prélèvements ont permis de mettre en évidence la formation de cinq produits principaux :

- ➔ Pour la PTD : le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (par DNPH-HPLC), l'acide acétique (GC-FTIR et C.I), l'acide propanoïque (C.I) et le monoxyde de carbone (FTIR-Cellule White) ;
- ➔ Pour la HEX : le formaldéhyde et le propanal (par DNPH-HPLC), l'acide acétique et l'acide butanoïque (C.I) et le monoxyde de carbone (FTIR-Cellule White).

La Figure 3-10 montre un exemple de l'évolution des profils de concentrations de la PTD, de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde et du CO au cours de la photolyse avec 12 lampes et en présence de cyclopentane, en partant d'une concentration initiale en PTD de 48 ppm. La Figure 3-11 montre une évolution des profils de concentrations de la HEX, du formaldéhyde, du propanal et du CO en partant d'une concentration initiale de 15 ppm. La consommation de PTD et de HEX au bout de 8 heures est d'environ 64 % et 60%, respectivement.

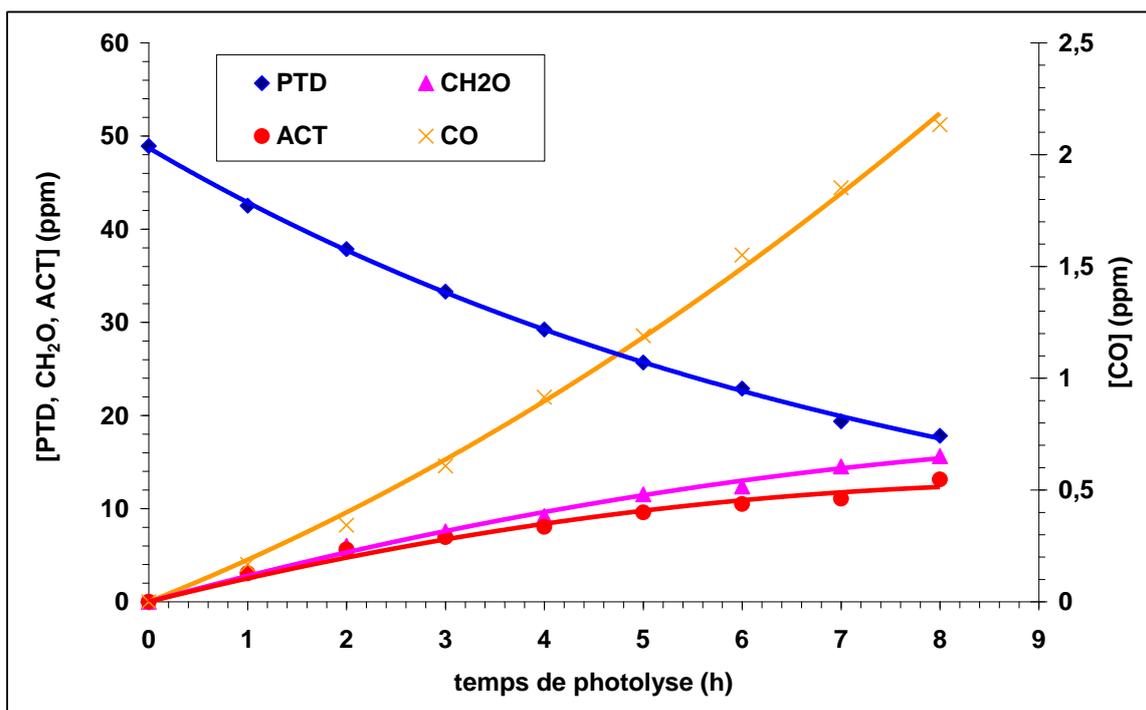


Figure 3- 10: Profils temporels de la PTD, de l'acétaldéhyde (ACT), du CH<sub>2</sub>O et du CO obtenus lors de la photolyse de la PTD en présence de cyclopentane comme piègeur des radicaux OH<sup>•</sup>. Conditions : [PTD]<sub>0</sub> = 48 ppm ; 12 lampes. Tous les tracés sont ajustés par une fonction polynomiale à l'exception de la PTD (exponentielle)

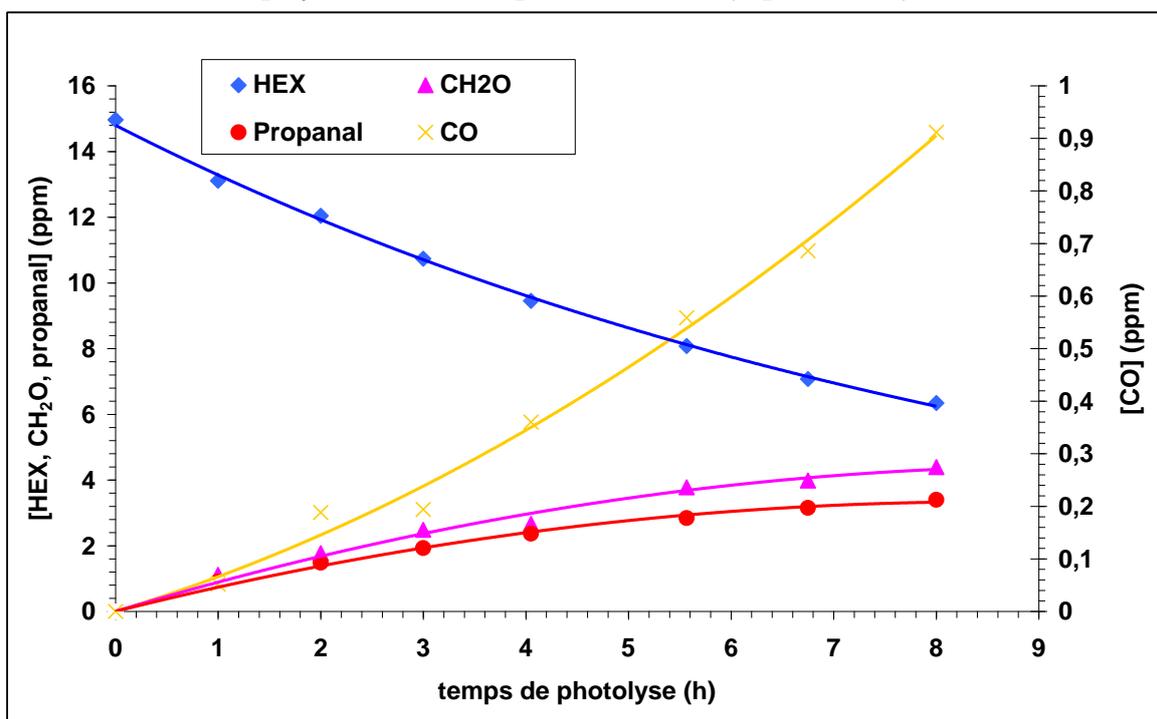


Figure 3- 11: Profils temporels de la HEX, du propanal, du CH<sub>2</sub>O et du CO obtenus lors de la photolyse de l'HEX en présence de cyclopentane comme piègeur des radicaux OH<sup>•</sup>. Conditions : [HEX]<sub>0</sub> = 15 ppm ; 12 lampes. Tous les tracés sont ajustés par une fonction polynomiale à l'exception de l'HEX (exponentielle)

D'après l'allure des courbes cinétiques, les produits carbonylés et le CO présentent des tangentes non nulles à l'origine, ce qui indique que ce sont des produits primaires. On remarque que les profils temporels de l'acétaldéhyde (du propanal pour HEX) et du formaldéhyde sont quasi similaires tout au long de l'expérience.

## 5.2- Détermination des rendements des produits carbonylés

Pour chaque produit quantifié, la représentation graphique de sa formation en fonction de la consommation des  $\alpha$ -dicétones étudiés ( $[\text{produit}] = f(\Delta[\alpha - \text{dicétones}])$ ) permet d'obtenir le rendement molaire moyen du produit. Les valeurs sont déduites des graphes après régression linéaire des moindres carrés sur les points expérimentaux corrigés des éventuelles pertes aux parois et par photolyse. Les courbes de rendements des carbonylés obtenues avec 6 et 12 lampes sont présentés dans la Figure 3-12 pour la PTD et dans la Figure 3-13 pour la HEX.

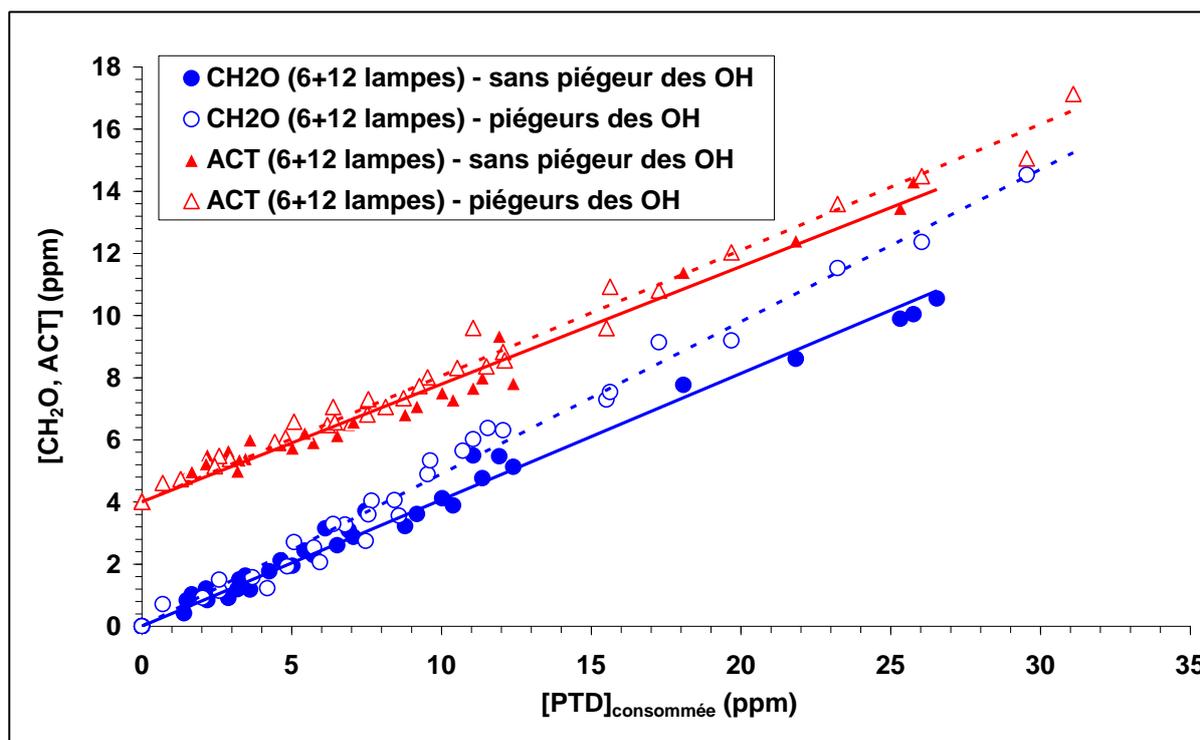
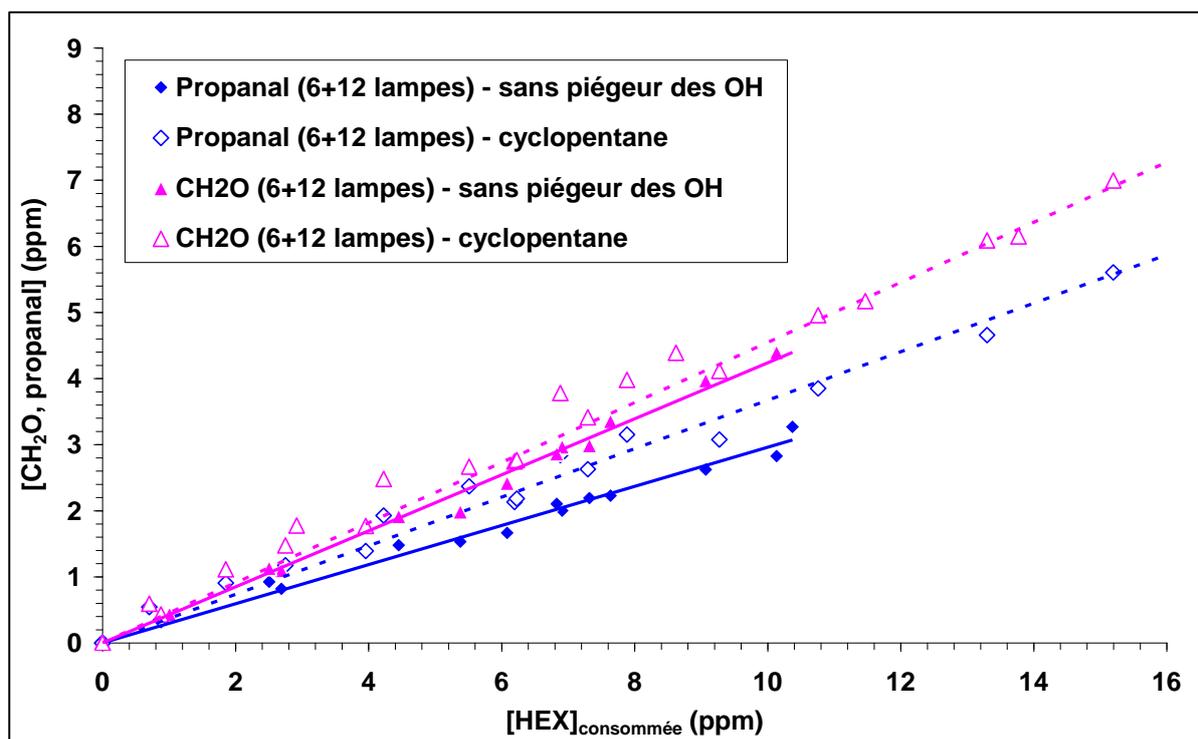


Figure 3- 12: Rendements molaires moyens du formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) et de l'acétaldéhyde ( $\text{ACT}$ ) en présence et en absence de piégeurs des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  avec 6 et 12 lampes obtenus au cours de la photolyse de la PTD. Les valeurs de l'ACT sont traduites d'une valeur de 4 ppm pour plus de clarté.



*Figure 3- 13: Rendements molaires moyens de formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O) et propanal en présence et en absence de piègeurs des radicaux OH<sup>•</sup> avec 6 et 12 lampes obtenus au cours de la photolyse de l'HEX.*

Tous les tracés sont linéaires et passent par l'origine, ce qui confirme que ces produits sont essentiellement d'origine primaire. On constate qu'il n'y a pas d'incidence de la concentration initiale en PTD et HEX ni du nombre de lampes allumées sur les rendements. Durant la photolyse de la PTD, des rendements molaires d'environ  $(41 \pm 8)\%$  et  $(39 \pm 7)\%$  ont été obtenus, respectivement pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde en absence d'un piègeur. En présence d'un piègeur, des rendements légèrement plus élevés de  $(48 \pm 9)\%$  et  $(41 \pm 8)\%$  pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ont été obtenus. Pour la HEX, en absence de cyclopentane, des rendements molaires moyens de  $(42 \pm 8)\%$  et de  $(30 \pm 7)\%$  ont été déterminés pour le formaldéhyde et le propanal. De même, comme pour la PTD, en présence de cyclopentane, une légère augmentation des rendements a été observée avec des valeurs de  $(45 \pm 9)\%$  pour le formaldéhyde et de  $(37 \pm 8)\%$  pour le propanal. Cette différence pourrait être due à une consommation partielle des carbonylés par les radicaux OH<sup>•</sup>. Les incertitudes globales sont de l'ordre de 20% pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, et de 25% pour les valeurs de propanal.

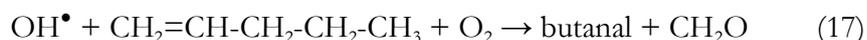
Notons que, dans le cas de la PTD, trois différents piègeurs ont été utilisés (1-pentène, cyclopentane et éthanol) pour avoir des résultats complémentaires et tirer des observations utiles

pour comprendre le mécanisme chimique de photolyse de la PTD. En présence de 1-pentène, une augmentation significative du rendement de formaldéhyde est observée (rendement de 58% pour 48% avec le cyclopentane). Dans le cas de l'éthanol, une augmentation significative du rendement d'acétaldéhyde est observée (rendement de 49 % pour 41% avec le cyclopentane). L'augmentation du rendement de l'acétaldéhyde peut être attribuée à la réaction du radical OH<sup>•</sup> avec l'éthanol selon (Atkinson 2000) :



Par contre, dans le cas du formaldéhyde, l'augmentation du rendement pourrait être due soit à :

- la réaction 1-pentène + OH<sup>•</sup>, qui produit du formaldéhyde et du butanal (Orlando *et al.* 2003) selon :

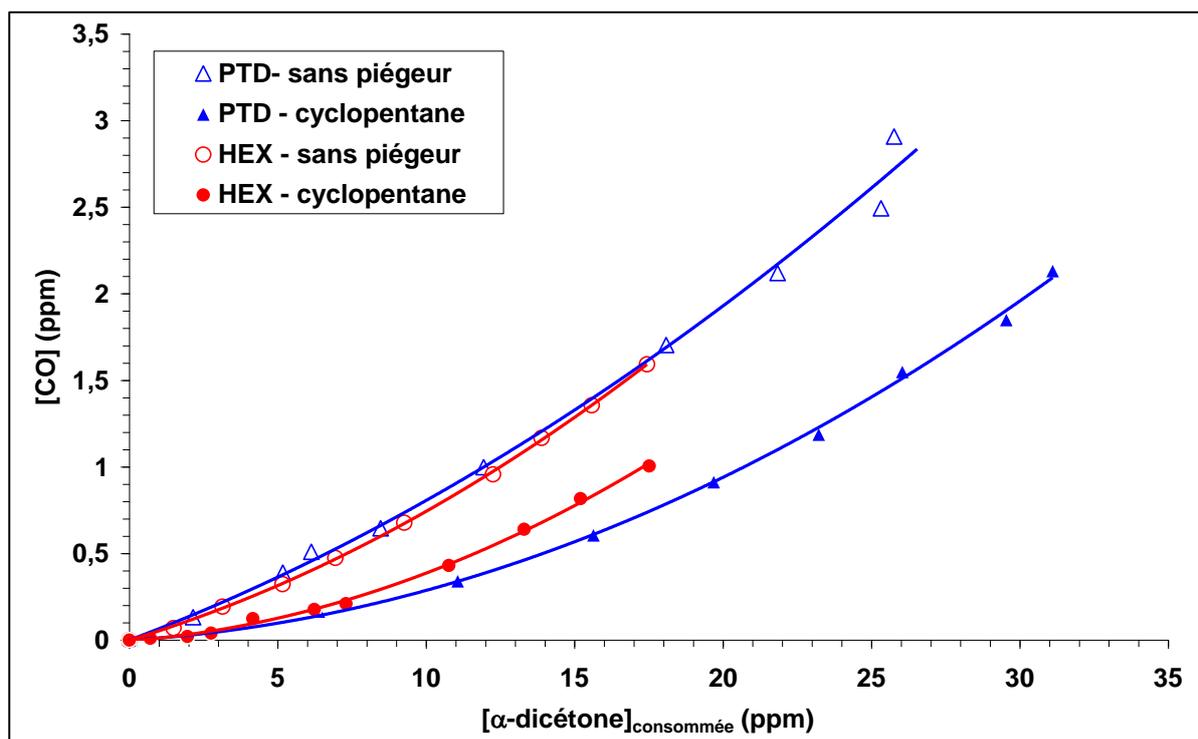


- l'addition d'O<sub>3</sub> sur la double liaison du 1-pentène pour former un ozonide primaire, qui se décompose pour donner le formaldéhyde et des intermédiaires de Criegee excités (Grosjean and Grosjean 1998; 1996b). en effet, l'O<sub>3</sub> pourrait être formé à partir des réactions de RC(O)O<sub>2</sub> avec HO<sub>2</sub> (voir plus loin Figure 3-17) (Sander *et al.* 2011).

Il faut noter aussi que le butanal a été détecté à la fois par GC-F<sup>T</sup>IR et HPLC-UV, ce qui confirme que l'oxydation du 1-pentène a eu lieu. Ces observations suggèrent fortement la formation de radicaux OH<sup>•</sup> dans le mécanisme chimique lors de la photolyse de la PTD en cohérence avec la diminution de la fréquence de photolyse observée en présence d'un piègeur d'OH<sup>•</sup>.

### 5.3- Rendements de CO

Les analyses par F<sup>T</sup>IR-Cellule White ont mis en évidence la formation de CO. Un exemple de courbe expérimentale de production de CO pendant la photolyse de la PTD en présence et en absence de cyclopentane (piégeur de radicaux OH) est représentée sur la Figure 3-14.



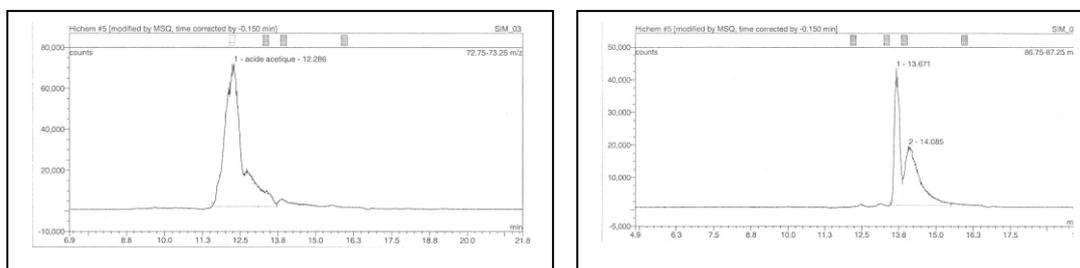
*Figure 3-14: Courbes de rendements de production de CO en présence et en absence de cyclopentane. Conditions : [PTD]<sub>0</sub> = 45-49 ppm, 12 lampes ; [HEX]<sub>0</sub> = 35-36 ppm en absence-présence cyclopentane, 6 lampes.*

Contrairement aux composés carbonylés, les courbes [CO] versus ( $[\alpha\text{-dicétone}]_{\text{consommée}}$ ) ne sont pas linéaires mais suivent un polynôme du second degré indiquant que le CO est formé à la fois par des processus primaires et secondaires. On remarque que les courbes pour la PTD et l'HEX sont très proches. Les rendements molaires moyens initiaux de CO déterminés par la dérivée de la courbe à l'origine en absence et en présence de cyclopentane sont  $(7,6 \pm 0,5) \%$  et  $(2,6 \pm 0,1) \%$ , respectivement, pour la PTD, et de  $(7,1 \pm 0,1) \%$  et  $(1,7 \pm 0,3) \%$ , respectivement, pour l'HEX. Les incertitudes globales sont de l'ordre de 20 % pour les valeurs sans piègeur et de 30 % pour les valeurs en présence de cyclopentane (en raison de la faible quantité de CO mesurée et d'une légère interférence de la bande de cyclopentane avec la bande IR utilisée pour la quantification des  $\alpha$ -dicétones).

#### 5.4- Rendements des acides organiques

Par chromatographie ionique (C.I), les acides acétique et propanoïque pour la PTD et les acides acétique et butanoïque pour la HEX ont pu être identifiés par chromatographie ionique. Ils n'ont pu être quantifiés à cause d'un problème dans le spectromètre de masse couplé à la chromatographie ionique. La Figure 3-15 montre un exemple d'un chromatogramme obtenu lors

de la photolyse de la HEX où l'acide acétique et l'acide butanoïque sont identifiés avec une quantité négligeable de l'acide formique.



**Figure 3-15: Exemple d'un chromatogramme obtenu par chromatographie ionique/MS de la photolyse de HEX en présence de cyclopentane. Conditions :  $[HEX]_0 = 37$  ppm; 6 lampes TLK.**

Seul l'acide acétique a été quantifié par GC-FTIR à partir de quelques prélèvements dans le cas de la photolyse avec 12 lampes, avec des concentrations initiales en PTD de 19 et 22 ppm pour les expériences en absence d'un piègeur des radicaux  $OH^\bullet$  et de 18 ppm pour l'expérience en présence d'éthanol (Figure 3-16). L'acide propanoïque n'a pu être identifié par GC-FTIR : ceci pourrait être dû au caractère trop polaire des acides organiques. En effet, l'identification des composés polaires contenant une fonction carboxylique ( $-COOH$ ), carbonyle ( $-C=O$ ) et hydroxyle ( $-OH$ ) avec des techniques chromatographiques classiques est souvent un peu délicate sans dérivation préalable (Yu *et al.* 1998).

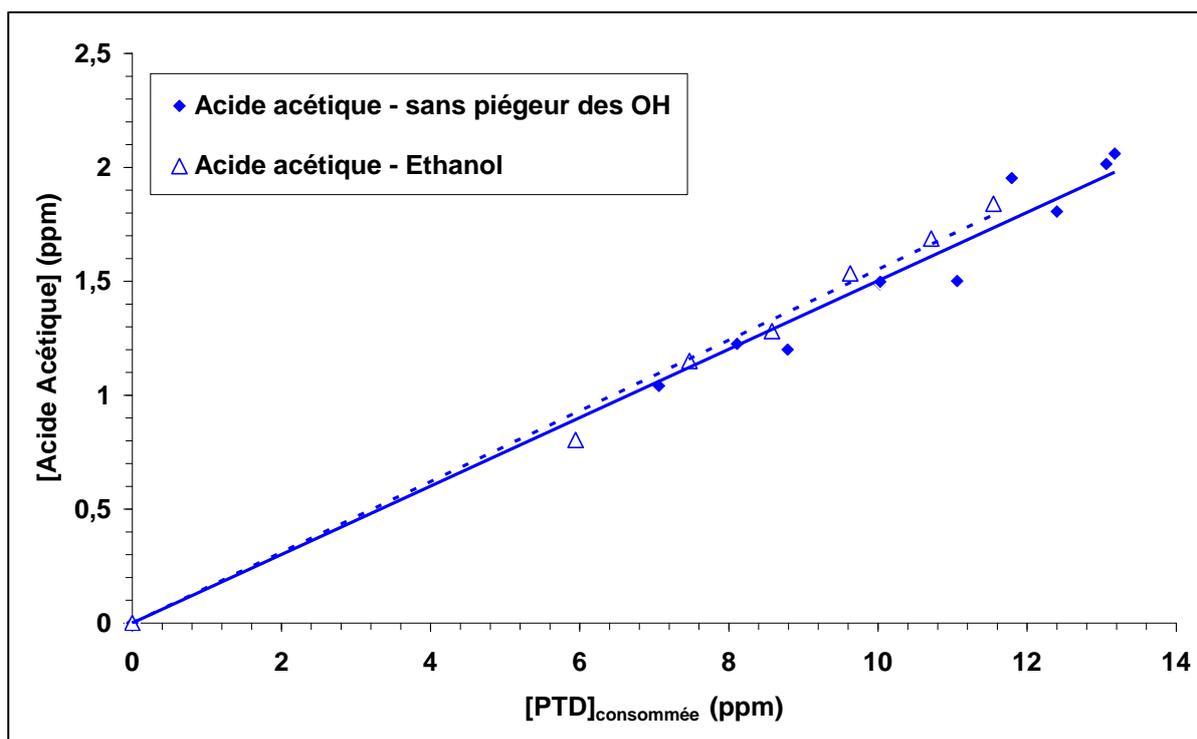


Figure 3- 16: Courbe de rendement de production de l'acide acétique en présence et en absence d'éthanol.

Les rendements molaires moyens de l'acide acétique en absence et en présence d'éthanol sont de  $(15 \pm 3) \%$  et de  $(16 \pm 3) \%$ , respectivement. Les incertitudes globales ont été estimées à environ 30 %.

### 5.5- Conclusion sur les rendements

Le Tableau 3-5 synthétise les produits quantifiés et leurs rendements de production primaires observés en fonction des conditions expérimentales. Les incertitudes représentent les incertitudes globales.

$\alpha$ -dicétones	Piégeur OH [ $\alpha$ -dicétones] <sub>0</sub>	Rendement des produits de photolyse (%)				
		Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Propanal	CO	Acide acétique
PTD	Non					
	12 – 44 ppm	41 ± 8	39 ± 7	-	7,6 ± 1,6	15 ± 5 <sup>(c)</sup>
	Oui <sup>(a)</sup>					
	19 – 49 ppm	48 ± 9	41 ± 8	-	2,6 ± 0,8	16 ± 5 <sup>(c)</sup>
HEX	Non					
	16 – 74 ppm	42 ± 8	-	30 ± 7	7,1 ± 1,5	-
	Oui <sup>(b)</sup>					
	15 – 36 ppm	45 ± 9	-	37 ± 8	1,7 ± 0,6	-

<sup>(a)</sup>: 1-pentène, éthanol et cyclopentane ont été utilisés comme piégeur des OH•. Le rendement de formaldéhyde a été déterminé à partir des expériences avec éthanol et cyclopentane, alors que le rendement d'acétaldéhyde a été déterminé avec le 1-pentène et le cyclopentane. Le rendement de l'acide acétique a été déterminé en présence d'éthanol.

<sup>(b)</sup>: Seul le cyclopentane a été utilisé comme piégeur des radicaux OH•.

<sup>(c)</sup>: Le rendement de l'acide acétique a été déterminé seulement avec 12 lampes

**Tableau 3- 5 : Tableau récapitulatif des rendements molaires moyens des produits de photolyse de la PTD et de la HEX en absence d'un piégeur de radicaux OH•, à 6 et 12 lampes.**

En comparant les rendements obtenus en présence et en absence d'un piégeur des OH• (Tableau 3-5), on constate qu'aux incertitudes près, les rendements en composés carbonylés sont similaires. Par ailleurs, pour la PTD, les rendements en formaldéhyde et en acétaldéhyde sont identiques. Ces rendements sont du même ordre de grandeur que le rendement en formaldéhyde déterminé pour la HEX, et d'environ 20 à 40 % supérieurs au rendement de propanal. Les incertitudes ne permettent pas d'expliquer cette dernière différence. Une explication possible pourrait venir de la technique de dérivatisation par DNPH, qui est moins sensible pour le propanal.

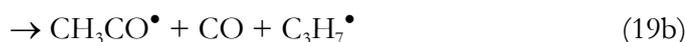
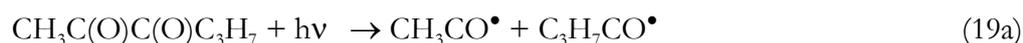
## 6- Discussion et mécanisme chimique proposé

D'après la structure chimique de la PTD et de la HEX, la première étape est la rupture d'une liaison C-C de la molécule suite à l'absorption d'un photon. Pour la PTD, les énergies de chaque liaison C-C peuvent être calculées à partir des enthalpies de formation de la PTD (Kercher *et al.* 2005) et des fragments correspondant (Sander *et al.* 2011; Jagiella and Zabel 2008), ce qui permet d'en déduire les longueurs d'onde seuils. On obtient les résultats suivants à 298 K :



D'après les spectres des lampes utilisées dans ce travail ( $\lambda_{\text{min}} = 330 \text{ nm}$  et  $340 \text{ nm}$  pour les lampes TLK et Sylvania, respectivement) et compte tenu des seuils énergétiques calculés ci-dessus, seules les voies (18a) et (18b) seront significatives pour la photolyse. Par ailleurs, étant donné les rendements initiaux faibles en CO en présence d'un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , la voie (18b) peut être considérée comme minoritaire ( $< 2\%$ ).

Pour la HEX, les voies d'initiation sont :

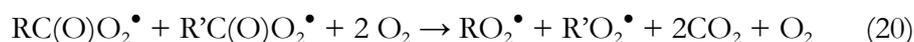


Comme pour la PTD, si on tient compte de la structure chimique de HXD et de son tissu vibrationnel plus important que la PTD, c'est la voie (19a) qui sera majoritaire dans la photolyse.

### 6.1- Formation des composés carbonylés et des acides organiques

Les composés carbonylés et les acides organiques observés résultent donc des voies (18a) et (19a) via la réactivité bien connue des radicaux acyles  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^\bullet$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})^\bullet$  et  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})^\bullet$

(Sander *et al.* 2011; Tomas and Lesclaux 2000; Tomas *et al.* 2001). En présence d'O<sub>2</sub>, les radicaux CH<sub>3</sub>C(O)•, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)• et C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C(O)• conduisent à la production des radicaux acylperoxy CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>•, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)O<sub>2</sub>• et C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C(O)O<sub>2</sub>• qui vont ensuite réagir entre eux pour former les radicaux alkylperoxy correspondants : CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>•, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>• et C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>• selon :



Tomas and Lesclaux (2000) ont montré que les constantes de vitesse de recombinaison des radicaux RC(O)O<sub>2</sub>• ne dépendent pas de la structure du groupement R : ainsi, on s'attend à ce que des quantités équivalentes de radicaux RO<sub>2</sub>• soient formées. Les différentes réactions sont détaillées dans le mécanisme chimique au Tableau 3-6 et Tableau 3-7. Les radicaux acylperoxy peuvent aussi réagir avec les radicaux alkylperoxy pour former des radicaux alkoxy et des acides carboxyliques : par exemple, pour CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>• et CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>• :



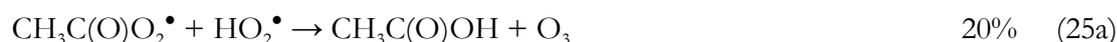
où la constante de vitesse est  $k_{21(298\text{ K})} = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Sander *et al.* 2011) et le rapport de branchement est  $\alpha_{21} = k_{21a}/k_{21} = 0,9$  (Sander *et al.* 2011). Des valeurs de constantes de vitesse et de rapport de branchement similaires sont reportées dans la littérature pour les autres radicaux peroxy (Le Crâne *et al.* 2005). De ce fait, on peut suggérer que pendant la photolyse des  $\alpha$ -dicétones, des quantités équivalentes de radicaux alkoxy (méthoxy et éthoxy pour la PTD et méthoxy et propoxy pour la HEX) seront formées. De plus, les valeurs de rapports de branchement montrent que les voies moléculaires du type (21b) conduisant aux acides carboxyliques sont minoritaires, en accord avec les faibles rendements d'acide acétique obtenus.

Les radicaux alkoxy peuvent évoluer selon l'une des trois voies : réaction avec O<sub>2</sub>, décomposition unimoléculaire et isomérisation (Atkinson and Arey 2003b). Dans le cas des radicaux CH<sub>3</sub>O•, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O• et C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O•, seule la réaction avec O<sub>2</sub> sera importante et génèrera des composés carbonylés et des radicaux HO<sub>2</sub>• par arrachement d'un atome d'hydrogène :



Les constantes de vitesse  $k_{22}$ ,  $k_{23}$  et  $k_{24}$  [ $k_{22} = 1,9 \times 10^{-15}$  (Sander *et al.* 2011),  $k_{23} = 1 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Sander *et al.* 2011) et  $k_{24} = 1 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Orlando *et al.* 2003)] donnent, en présence de 21% volume/volume d'oxygène, des constantes de pseudo-premier ordre supérieures à  $1 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ . Par conséquent, à l'échelle d'une expérience, on considérera que les réactions (22) à (24) seront instantanées. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment au sujet des constantes de vitesse des radicaux peroxy, on s'attend donc à obtenir des rendements en formaldéhyde, acétaldéhyde et propionaldéhyde identiques ; c'est bien ce qui a été obtenu, aux incertitudes près. Il est à noter que les rendements obtenus, compris entre 37 % et 48 %, bien au-dessous de 100 %, laissent à penser que les chaînes responsables de la formation de ces composés (réaction des radicaux peroxy) sont en compétition avec d'autres voies menant à d'autres produits.

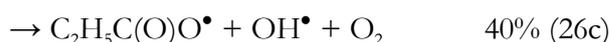
En effet, dans la littérature, les radicaux acylperoxy  $\text{RC(O)O}_2^\bullet$  peuvent aussi réagir avec les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$ . Les produits formés sont des acides carboxyliques, de l'ozone, des hydroperoxydes et des espèces radicalaires, notamment des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (Jenkin *et al.* 2007; Le Crâne *et al.* 2005). Par exemple, pour le radical acétylperoxy :



Le radical hydroxyle a été suggéré pour la première fois comme un produit de la réaction  $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$  par Hasson *et al.* (2004) qui a obtenu des rapports de branchement de  $k_{25a}/k_{25} = 0,2$ ,  $k_{25b}/k_{25} = 0,4$  et  $k_{25c}/k_{25} = 0,4$ . Cette réaction a aussi été étudiée par Jenkin *et al.* (2007) qui a obtenu des rapports de branchement de 0,12, 0,38 et 0,43, en très bon accord avec les valeurs de Hasson *et al.* (2004). Dillon and Crowley (2008) ont observé pour la première fois de façon directe le radical  $\text{OH}^\bullet$ . Un rapport de branchement associé de 0,5 a été déterminé pour la voie (25c), en très bon accord avec les deux mesures indirectes de Jenkin *et al.* (2007); Hasson *et al.* (2004). La production de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  a aussi été observée dans la réaction de  $\text{HO}_2^\bullet$  avec trois autres  $\text{RC(O)O}_2^\bullet$  issus de l'oxydation par  $\text{Cl}^\bullet$  de l'acétone, de benzaldéhyde et de butanone avec un rapport de branchement de l'ordre de 0,2 (Dillon and Crowley 2008). On peut noter que l'étude de Le Crâne *et al.* (2005) est en désaccord avec les 3 études citées précédemment, dans la

mesure où ces auteurs ne peuvent rendre compte de la formation de radicaux OH• dans leur simulation du mécanisme réactionnel.

Comme pour le radical acétylperoxy, le radical propionylperoxy ( $C_2H_5C(O)O_2^\bullet$ ) peut réagir aussi a priori avec le radical  $HO_2^\bullet$  selon les 3 voies suivantes (Hasson *et al.* 2012) :



$$k_{12(298K)} = 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Le Crâne } et al. \text{ 2005; Hasson } et al. \text{ 2012)}.$$

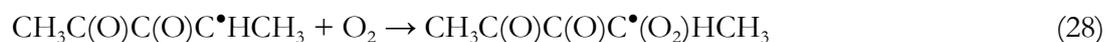
Le rapport de branchement pour la voie menant à la formation de l'ozone  $k_{26a}/k_{26}$  est en bon accord avec l'étude de Le Crâne *et al.* (2005) (0,22), et pour les autres radicaux acylperoxy  $CH_3C(O)O_2^\bullet$  (0,2),  $(CH_3)_2CHC(O)O_2^\bullet$  (0,21) et  $(CH_3)_3CC(O)O_2^\bullet$  (0,22) (Tomas and Lesclaux 2000; Tomas *et al.* 2001). On a supposé dans la suite que les rapports de branchement pour les voies (26b) et (26c) étaient similaires à ceux du radical acétylperoxy.

Les rendements en composés carbonylés étant compris entre 41 % et 48 %, bien au-dessous de 100 %, cela indique que plus de la moitié des radicaux  $RO_2^\bullet$  issus de  $RC(O)O_2^\bullet$  ira dans la réaction  $RO_2^\bullet + HO_2^\bullet$  (pour former des hydroperoxydes ROOH), tandis que l'autre moitié réagira avec les radicaux  $RC(O)O_2^\bullet$ , conduisant à la formation des composés carbonylés observés. Notons que les cinétiques des réactions  $RO_2^\bullet + RO_2^\bullet$  sont toutes très lentes et peuvent être négligées (Orlando and Tyndall 2012). Les rendements obtenus sont compatibles avec les cinétiques des radicaux peroxy, où les constantes de vitesse  $RO_2^\bullet + HO_2^\bullet$  et  $RO_2^\bullet + RC(O)O_2^\bullet$  sont du même ordre de grandeur ( $\sim 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Pour les acides organiques, ils sont produits à partir des réactions de  $RC(O)O_2^\bullet + RO_2^\bullet$  et  $RC(O)O_2^\bullet + HO_2^\bullet$  avec un rapport de branchement d'environ 20 %. Une quantité égale d'acides organiques (acide acétique et propionique pour l'HEX) devrait être formée, soit un rendement d'environ 15%.

## 6.2- Formation de CO

Des quantités égales de CO ont été quantifiées pour la PTD et l'HEX par spectroscopie FTIR comme la montre la Figure 3-14. Pour la PTD comme pour la HEX, le rendement molaire primaire de monoxyde de carbone en présence de cyclopentane est d'environ 2 %, indiquant que les voies (18b) et (19b) sont minoritaires (2% du mécanisme chimique). On note également une

différence importante entre les conditions absence et présence de cyclopentane. Cette différence pourrait s'expliquer par la formation de CO dans la réaction  $\text{OH}^\bullet + \alpha\text{-dicétones}$ , selon le mécanisme hypothétique suivant pour la PTD:



Un mécanisme similaire pourrait être suggéré pour la réaction  $\text{OH}^\bullet + \text{HEX}$ . Les principaux processus secondaire de formation de CO, responsables de la courbure des droites de rendements sont à priori la photolyse du formaldéhyde et sa réaction avec  $\text{OH}^\bullet$  (Atkinson et al. 2006).



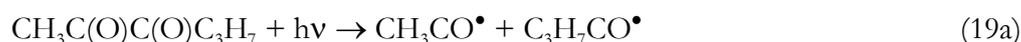
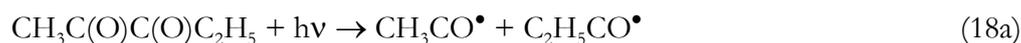
Les radicaux  $\text{HCO}^\bullet$  formés à partir de ces deux carbonylés sont transformés en CO et  $\text{HO}_2^\bullet$  avec une constante de vitesse  $k_{(298 \text{ K})} = 9,38 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson *et al.* 2006) selon :



En conclusion, les expériences menées ici sur la photolyse des  $\alpha\text{-dicétones}$  ont permis de mettre en évidence la formation des composés carbonylés majeurs : formaldéhyde et acétaldéhyde pour la PTD et le formaldéhyde et le propanal pour l'HEX. Des acides organiques : l'acide acétique et l'acide propanoïque pour la PTD et l'acide acétique et butanoïque pour l'HEX. Ces composés sont issus des processus primaires faisant intervenir des réactions de types acyles-peroxy avec des radicaux peroxy initié par la voie (18a) et (19a) pour la photolyse de la PTD et la HEX, respectivement. Contrairement à la formation du monoxyde de carbone, issue à la fois des processus primaires mais également secondaires. En tenant compte uniquement du rendement des composés carbonylés et du CO, un bilan de carbone d'environ 30% a été résolu. Les autres composés sont essentiellement les acides organiques dont le rendement est d'environ 15%, le  $\text{CO}_2$  (dont la quantification est trop difficile) et les ROOH formé à partir de la réaction  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ . Une production équimolaire des acides organiques d'environ 15% est suggérée d'après le mécanisme chimique.

### 6.3- Mécanisme chimique proposé pour les $\alpha$ -dicétones aliphatiques

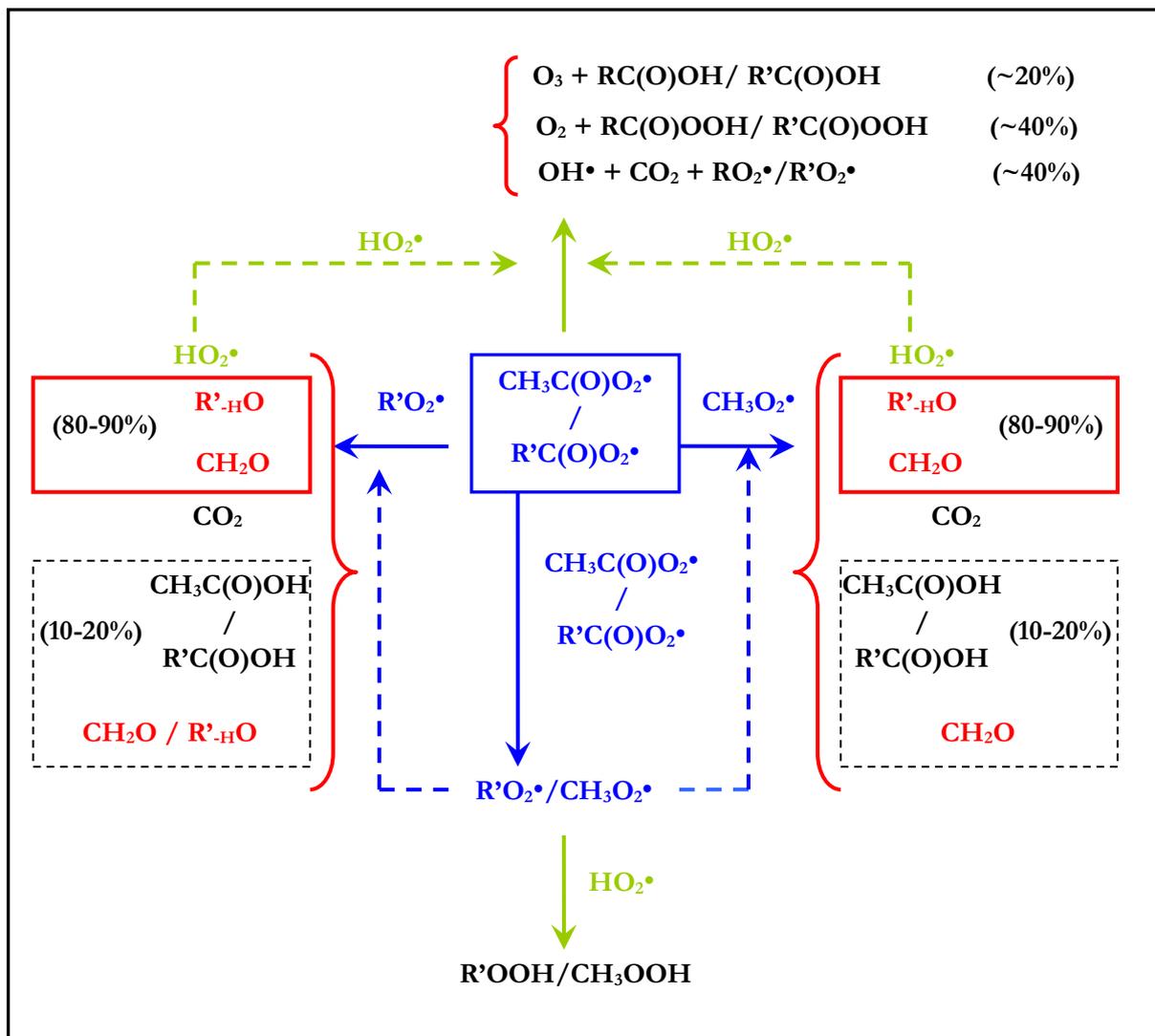
Sur la base de ces observations et des éléments connus de réactivité des radicaux peroxy, on peut proposer un mécanisme chimique général simplifié pour la photolyse des  $\alpha$ -dicétones aliphatiques. Comme pour les  $\alpha$ -dicarbonylés en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, la première étape est la rupture de la liaison C(O)-C(O) de la molécule suite à l'absorption d'un photon (voies (18a) et (19a)) pour former deux radicaux acyles :



Les radicaux acyles s'oxydent immédiatement en radicaux acylperoxy :



Les radicaux acylperoxy peuvent ensuite réagir avec  $\text{RC(O)O}_2^\bullet$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  pour conduire à la formation des composés carbonylés et des acides organiques suivant le mécanisme simplifié illustré dans la Figure 3-17. Dans ce schéma, R' représente C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Dans ce mécanisme, les réactions principales qui mènent à la formation des composés majoritaires stables sont représentées par la couleur bleu. Les composés stables majoritaires sont représentés par la couleur rouge : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde (pour la PTD) ou le propanal (cas de la HEX). Les produits stables issus des chaînes réactionnelles minoritaires (rendements < 20 %) avec les composés qui n'ont pas été mesurés sont de couleur noir. Les réactions impliquant  $\text{HO}_2^\bullet$  sont représentées par la couleur verte.



*Figure 3-17: Mécanisme général simplifié de photolyse de la PTD et de la HEX entre 330-480 nm, à partir des radicaux acylperoxyles  $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2\cdot$  et  $\text{R}'\text{C(O)O}_2\cdot$  initialement formés (au centre du schéma).*

Les mécanismes détaillés de photolyse de la PTD et de la HEX sont reportés dans les Tableaux 3-6 et 3-7, respectivement.

#### 6.4- Modélisation et simulation de mécanisme proposé de la photolyse de la 2,3-pentanedione et de la 2,3-hexanedione

La modélisation numérique constitue aujourd'hui un des outils importants pour la recherche et les applications dans le domaine de la physico-chimie de l'atmosphère. Les réactions chimiques des systèmes réactionnels étudiés constituent un ensemble d'équations différentielles ordinaires couplées qui régulent les concentrations des espèces. La modélisation consiste donc à

intégrer le système d'équations aux dérivées partielles à partir d'un état initial connu. L'approche choisie est la méthode d'intégration d'Euler qui permet d'établir les profils d'évolution des concentrations en réactifs et en produits de réaction en prenant en compte l'ensemble des cinétiques des réactions mises en jeu. Le modèle permet donc de tester le degré de compréhension du mécanisme réactionnel en confrontant les concentrations simulées par le modèle à celles observées lors des expériences de photolyse.

La variation de la concentration d'une espèce  $X_i$  peut être approximée par l'équation suivante :

$$\frac{dX_i}{dt} \approx \frac{X_i(t + \Delta t) - X_i(t)}{\Delta t} \quad (37)$$

$$\Rightarrow X_i(t + \Delta t) \approx X_i(t) + \Delta t \frac{dX_i}{dt} \quad (38)$$

Cette méthode requiert un pas de temps plus petit que la durée de vie de l'espèce  $X_i$  (Delmas *et al.* 2005). Par exemple, la variation de la concentration de PTD suite à la photolyse et sa réaction avec  $OH^\bullet$  à un instant  $t$  peut être exprimée par l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{d[PTD]}{dt} = k_{photo} \times [PTD]_t + k_{OH-PTD} \times [OH^\bullet] [PTD]_t \quad (39)$$

De plus,

$$\frac{d[PTD]}{dt} \approx \frac{[PTD]_{(t+\Delta t)} - [PTD]_t}{\Delta t} \quad (40)$$

Donc on pourra approcher la concentration de PTD à  $t + \Delta t$  par :

$$[PTD]_{(t+\Delta t)} = [PTD]_t - (k_{phot} \times [PTD]_t + k_{OH-PTD} \times [OH] \times [PTD]_t) \times \Delta t \quad (41)$$

Sur la base des connaissances actuelles des cinétiques et mécanismes des réactions des radicaux peroxy et alkoxy (Tomas and Lesclaux 2000; Tomas *et al.* 2001; Le Crâne *et al.* 2005; Orlando and Tyndall 2012; Lesclaux 1997), un mécanisme global simplifié pour la PTD et la HEX ont été construits (Tableau 3-6 et 3-7) en s'appuyant sur les considérations suivantes :

La démarche consiste à élaborer un mécanisme chimique qui traite l'évolution de 32 espèces pour 31 réactions. La méthode consiste à la simplification du mécanisme chimique sur des critères :

- Conditions initiales : toutes les concentrations sont mises à zéro, sauf celle de la  $\alpha$ -dicétone, fixée à la concentration théorique initiale.
- Seules les expériences en présence d'un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ont été modélisées, pour éviter la participation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans le mécanisme chimique.
- Elimination des réactions cinétiquement faibles. C'est le cas des réactions peroxyde-peroxyde : faibles constantes de vitesse ( $< 3,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Lesclaux 1997).
- Les constantes de vitesse des chaînes moléculaires des acyleperoxydes non disponibles dans la littérature conduisant à la formation d'acides carboxyliques (ont un faible rapport de branchement (de l'ordre de 0,1 à 0,2) dans le Tableau 3-6 et Tableau 3-7 ont été remplacé par les constantes de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}$  (Sander *et al.* 2011; Tomas *et al.* 2001; Le Crâne *et al.* 2005; Lesclaux 1997).
- La réaction d'équilibre entre  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{CH}_2\text{O}$  a été prise en compte (Veyret *et al.* 1989), tandis que celles entre  $\text{HO}_2^\bullet$  et les aldéhydes élevés ont été jugées mineures dans les conditions expérimentales (Tomas *et al.* 2001; Morajkar *et al.* 2013).

Réaction	Constante de vitesse <sup>a</sup>	Référence
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot$	$1,55 \times 10^{-5}$ <sup>c</sup>	Ce travail
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$5,1 \times 10^{-12}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$5,1 \times 10^{-12}$ <sup>b</sup>	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-11}$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$ <sup>b</sup>	(Tomas and Lesclaux 2000)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,1 \times 10^{-11}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,9$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,1 \times 10^{-11}$ <sup>b</sup>	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,9$ <sup>b</sup>	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1 \times 10^{-11}$	(Lesclaux 1997)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,82$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-11}$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,82$	
$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$1,9 \times 10^{-15}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2\cdot$	$1 \times 10^{-14}$	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CO}_2$	$1,4 \times 10^{-11}$	(Tomas <i>et al.</i> 2001)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,4$	(Dillon and Crowley 2008)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_3$	$\beta = 0,2$	(Tomas <i>et al.</i> 2001)

$C_2H_5C(O)O_2\bullet + HO_2\bullet$	$\rightarrow$	$OH\bullet + C_2H_5O_2\bullet + CO_2$	$1,4 \times 10^{-11}$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
	$\rightarrow$	$C_2H_5C(O)OOH + O_2$	$\alpha = 0,4^b$	(Dillon and Crowley 2008)
	$\rightarrow$	$C_2H_5C(O)OH + O_3$	$\beta = 0,2$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$CH_3O_2\bullet + HO_2\bullet$	$\rightarrow$	$CH_3OOH + O_2$	$5,2 \times 10^{-12}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$C_2H_5O_2\bullet + HO_2\bullet$	$\rightarrow$	$C_2H_5OOH + O_2$	$8 \times 10^{-12}$	
$CH_2O + HO_2\bullet$	$\rightarrow$	$OHCH_2O_2\bullet$	$5 \times 10^{-14}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$OHCH_2O_2\bullet$	$\rightarrow$	$CH_2O + HO_2\bullet$	$125^c$	(Veyret <i>et al.</i> 1989)
$OH\bullet + CH_3C(O)C(O)C_2H_5$	$\rightarrow$	$CH_3CHO + CO + CH_3C(O)O_2\bullet$	$2,09 \times 10^{-12}$	(Szabó <i>et al.</i> 2011)
$OH\bullet + CH_2O$	$\rightarrow$	$HO_2\bullet + CO + H_2O$	$8,5 \times 10^{-12}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$OH\bullet + CH_3CHO$	$\rightarrow$	$CH_3C(O)O_2\bullet + H_2O$	$1,5 \times 10^{-11}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$CH_2O + h\nu (+ O_2)$	$\rightarrow$	$HO_2\bullet + CO$	$3 \times 10^{-6c}$	Ce travail

<sup>a</sup>:  $\alpha_i = k_{ia}/k_i$ ;  $\beta_i = k_{ic}/k_i$ ; constantes de vitesse en  $cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1}$

<sup>b</sup>: Constantes de vitesse non disponible dans la littérature, qui ont été remplacés par les constantes de vitesse des réactions des radicaux acétyle ou méthyle-peroxyde correspondant

<sup>c</sup>: en  $s^{-1}$

**Tableau 3- 6: Mécanisme chimique simplifié de la photolyse de la PTD**

Réaction	Constante de vitesse <sup>a</sup>	Référence
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_7 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}\cdot$	$2,10 \times 10^{-5} \text{ c}$	Ce travail
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$5,1 \times 10^{-12}$	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$5,1 \times 10^{-12} \text{ b}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-11} \text{ b}$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11} \text{ b}$	(Tomas and Lesclaux 2000)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,1 \times 10^{-11}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,9$	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,1 \times 10^{-11} \text{ b}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,9 \text{ b}$	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1 \times 10^{-11} \text{ b}$	(Lesclaux 1997)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,82$	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-11} \text{ b}$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$\rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,82 \text{ b}$	
$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$1,9 \times 10^{-15}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2\cdot$	$1 \times 10^{-14} \text{ b}$	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CO}_2$	$1,4 \times 10^{-11}$	(Tomas <i>et al.</i> 2001)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,4$	(Dillon and Crowley 2008)
$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_3$	$\beta = 0,2$	(Tomas <i>et al.</i> 2001)

$C_3H_7C(O)O_2^\bullet + HO_2^\bullet$	$\rightarrow$	$OH^\bullet + C_3H_7O_2^\bullet + CO_2$	$1.4 \times 10^{-11}$ <sup>b</sup>	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
	$\rightarrow$	$C_3H_7C(O)OOH + O_2$	$\alpha = 0.4$ <sup>b</sup>	(Dillon and Crowley 2008)
	$\rightarrow$	$C_3H_7C(O)OH + O_3$	$\beta = 0.2$ <sup>b</sup>	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$CH_3O_2^\bullet + HO_2^\bullet$	$\rightarrow$	$CH_3OOH + O_2$	$5.2 \times 10^{-12}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$C_3H_7O_2^\bullet + HO_2^\bullet$	$\rightarrow$	$C_3H_7OOH + O_2$	$1 \times 10^{-11}$ <sup>b</sup>	(Lesclaux 1997)
$CH_2O + HO_2^\bullet$	$\rightarrow$	$OHCH_2O_2^\bullet$	$5 \times 10^{-14}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$OHCH_2O_2^\bullet$	$\rightarrow$	$CH_2O + HO_2^\bullet$	$125$ <sup>c</sup>	(Veyret <i>et al.</i> 1989)
$OH^\bullet + CH_3C(O)C(O)C_3H_7$	$\rightarrow$	$C_2H_5CHO + CO + CH_3C(O)O_2^\bullet$	$4 \times 10^{-12}$ <sup>d</sup>	Ce travail
$OH^\bullet + CH_2O$	$\rightarrow$	$HO_2^\bullet + CO + H_2O$	$8.5 \times 10^{-12}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$OH^\bullet + C_2H_5CHO$	$\rightarrow$	$C_2H_5C(O)O_2^\bullet + H_2O$	$1.9 \times 10^{-11}$	
$CH_2O + h\nu (+ O_2)$	$\rightarrow$	$HO_2^\bullet + CO$	$3 \times 10^{-6}$ <sup>c</sup>	Ce travail

<sup>a</sup>:  $\alpha_i = k_{ia}/k_i$ ;  $\beta_i = k_{ic}/k_i$ ; constantes de vitesse en  $cm^3$  molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

<sup>b</sup>: Constantes de vitesse non disponible dans la littérature, qui ont été remplacés par les constantes de vitesse des réactions des radicaux acétyle ou méthyle-peroxyde correspondant

<sup>c</sup>: en s<sup>-1</sup>

<sup>d</sup>: estimé en considérant la réactivité des cétones (acétone, butanone et 2-butanone) et la réaction de la PTD avec le radical OH<sup>•</sup>.

**Tableau 3- 7: Mécanisme chimique simplifié de la photolyse de HEX**

Afin de reproduire au mieux les données expérimentales, les constantes de photolyse de la PTD et HEX ont été légèrement ajustées d'environ 10%. Les Figures 3-18 (a) et (b) illustrent les résultats des simulations pour la PTD ( $[PTD]_0 = 48$  ppm, 6 lampes,  $k_{phot} = 1,55 \times 10^{-5} s^{-1}$ ) et la HEX ( $[HEX]_0 = 36$  ppm, 6 lampes,  $k_{phot} = 2,10 \times 10^{-5} s^{-1}$ ).

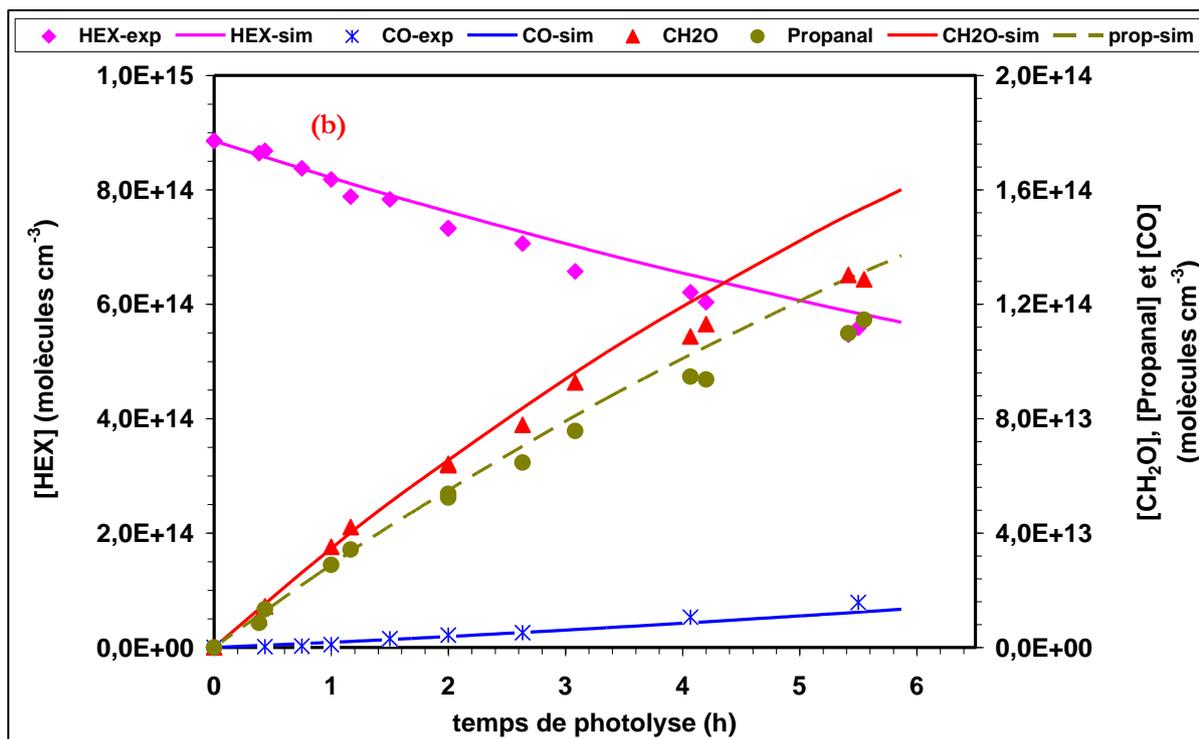
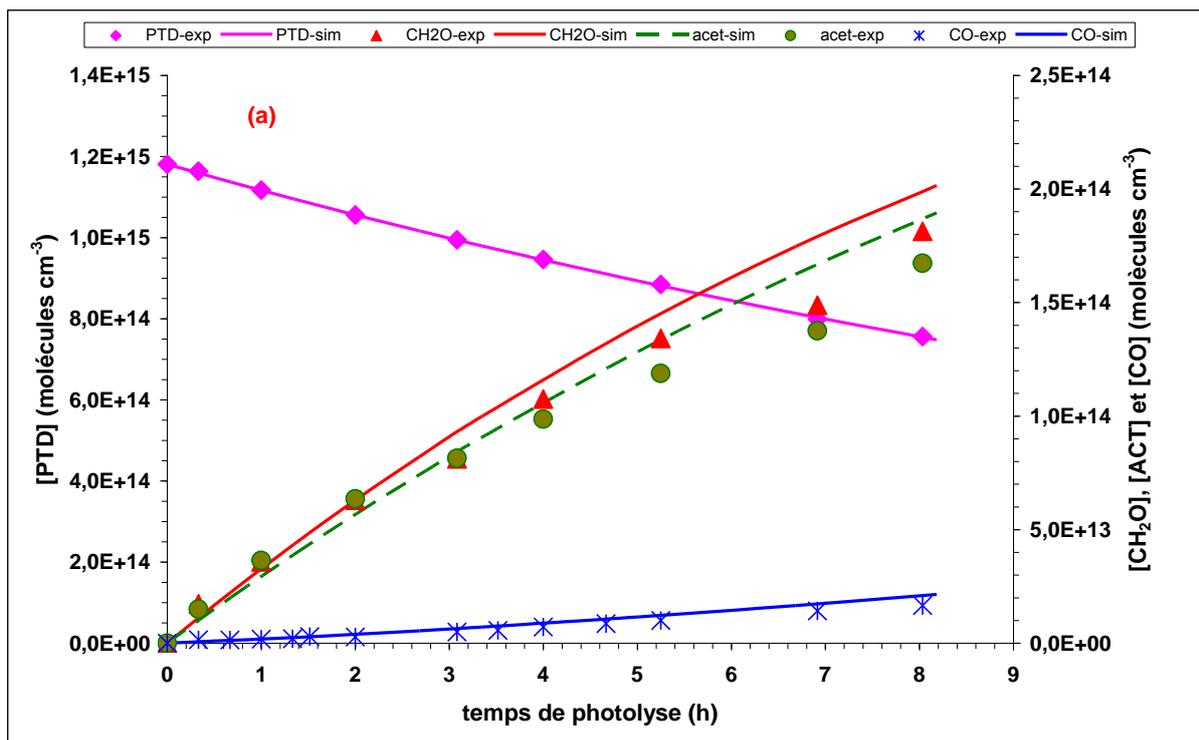


Figure 3- 18: Profils temporels expérimentaux et simulés pour (a) : photolyse de la PTD et (b) : photolyse de la HEX.

La simulation des données expérimentales est très satisfaisante pendant les 5 premières heures de photolyse. En revanche, après 5 h, les résultats des simulations divergent d'environ 15 % par rapport aux observations expérimentales. Ces désaccords pourraient être dus à la chimie des radicaux peroxy (produit par le piègeur des radicaux OH<sup>•</sup>) négligées dans le mécanisme qui devienne de plus en plus importante au cours de l'avancement de la réaction par rapport à la chimie des acyleperoxy. D'autres processus secondaires pourraient expliquer ces désaccords tels que le manque d'efficacité des cartouches DNPH a mesuré des concentrations trop élevées des composés carbonylés.

Les rendements en acides organiques peuvent être extraits des simulations numériques. Des rendements similaires de 13 % ont été déterminés par simulation, en bon accord avec l'estimation de 15% déterminé pour l'acide acétique par GC-FTIR en absence et en présence d'éthanol comme piègeur des radicaux OH<sup>•</sup>.

## Partie 2 : Etude de la photolyse de la 2,3-pentanedione en fonction de la pression

On a vu précédemment que le rôle de  $\alpha$ -dicarboxylés peut être important dans la chimie de l'atmosphère, en particulier parce qu'ils sont très sensibles à la photolyse et, par conséquent, ils peuvent produire directement des radicaux, influençant la capacité oxydante de l'atmosphère. Bien que la durée de vie de  $\alpha$ -dicarboxylés dans l'atmosphère soit relativement faible (de l'ordre de quelques heures) (Bouzidi *et al.* 2014), ces composés pourraient atteindre des régions de plus faible pression dans la haute troposphère. Or, les cinétiques des réactions unimoléculaires de type photolyse dépendent de la pression mais très peu d'études existent pour les  $\alpha$ -dicarboxylés (Salter *et al.* 2013). Il est donc nécessaire d'examiner également la photochimie des  $\alpha$ -dicarboxylés à basse pression.

Dans la présente étude, nous avons utilisé la chambre de simulation rigide couplée à un spectromètre cw-CRDS in situ développée récemment dans notre laboratoire pour étudier la photolyse à basse pression de la PTD en tant que représentante de la famille des  $\alpha$ -dicétones.

### 1- Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique rigide en quartz couplée à un spectromètre cw-CRDS in situ pour la quantification de quelques produits de photolyse stables et du radical  $\text{HO}_2^\bullet$ . Pour déterminer les concentrations des différentes espèces détectables, il est nécessaire de bien connaître leurs spectres d'absorption et les fréquences, intensités et coefficients d'élargissement dans l'air des raies des molécules détectées. Quatre espèces ont été mesurées par cw-CRDS : le  $\text{CH}_2\text{O}$ , le radical  $\text{HO}_2^\bullet$ , le CO et le  $\text{CO}_2$  à partir des raies d'absorption aux fréquences  $6639,33 \text{ cm}^{-1}$ ,  $6638,21 \text{ cm}^{-1}$ ,  $6355,80 \text{ cm}^{-1}$  et  $6355,93 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La PTD a été détectée et quantifiée par spectrométrie de masse on-line à  $m/z = 100,12$  Dalton (Da). Les expériences de photolyse ont été effectuées à 20, 50, 100, 350 et 760 Torr pour évaluer l'effet de la pression sur la cinétique de photolyse et à 50 Torr pour l'effet sur les produits finaux.

En raison de l'utilisation d'une technique spectroscopique pour la détection et la quantification des produits de réaction, nous n'avons pas utilisé de piègeurs de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , d'une part pour éviter l'absorption de la lumière par les piègeurs des  $\text{OH}^\bullet$  largement en excès, et d'autre part pour éviter le plus possible la déstabilisation de l'alignement du laser dans la cavité au

moment de l'injection. D'après l'étude précédente, le taux de photolyse doit être corrigé de 20% pour tenir compte de la réaction des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  avec la PTD.

Les limites de détection de  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  ont été calculées à partir du bruit de fond sur la ligne de base respectivement autour de  $6638,20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $6639,33 \text{ cm}^{-1}$ ,  $6355,93 \text{ cm}^{-1}$  et  $6355,80 \text{ cm}^{-1}$ . En prenant un signal d'absorption égal à trois fois l'amplitude du bruit de fond, des limites de détection de  $1 \times 10^{10} \text{ molécule cm}^{-3}$  pour  $\text{HO}_2^\bullet$  et autour de  $1 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$  pour le  $\text{CO}$ , le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_2\text{O}$  ont été déterminées. La répétabilité des mesures a été estimée à partir d'une série de 7 mesures successives de  $\text{CO}_2$  à  $6355,93 \text{ cm}^{-1}$  présent dans l'air zéro. Des coefficients de variation par rapport à la valeur moyenne égaux à 0,5% ont été déterminés. En prenant en compte les incertitudes sur les sections efficaces, les coefficients d'absorption et la répétabilité, les incertitudes globales sur les concentrations sont estimées à 20 – 25% pour  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .

La section efficace de  $\text{HO}_2^\bullet$ , de  $2,75 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$  a été déterminée à  $6638,21 \text{ cm}^{-1}$  à 50 Torr d'air par l'équipe de Christa Fittschen au laboratoire PC2A à Lille. Pour  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , les sections efficaces ont été déterminées antérieurement à  $6355,80 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,19 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ) et  $6355,93 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,38 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ), respectivement, par M. Djehiche et T. Gierczak dans la même chambre de simulation rigide à 50 Torr d'air, en utilisant des bouteilles étalons. La détermination de la section efficace de  $\text{CH}_2\text{O}$  est détaillée dans le paragraphe suivant. En utilisant ces valeurs, les rendements de  $\text{CH}_2\text{O}$ , de  $\text{CO}$  et de  $\text{CO}_2$  ont été calculés lors des expériences à 50 Torr d'air. Le mécanisme chimique a été évalué à travers ces concentrations et les mesures des concentrations photostationnaires de  $\text{HO}_2^\bullet$  à 50 Torr.

## 2- Détermination de la section efficace de formaldéhyde

La section efficace de formaldéhyde à  $6639,33 \text{ cm}^{-1}$  a été déterminée expérimentalement à une pression totale de 50 Torr d'air dans la CSA rigide (Figure 3-19), en injectant des concentrations croissantes de formaldéhyde à partir d'une bouteille étalon à 100 ppm dans  $\text{N}_2$  et en mesurant le coefficient d'absorption  $\alpha_{\text{CH}_2\text{O}}$ .

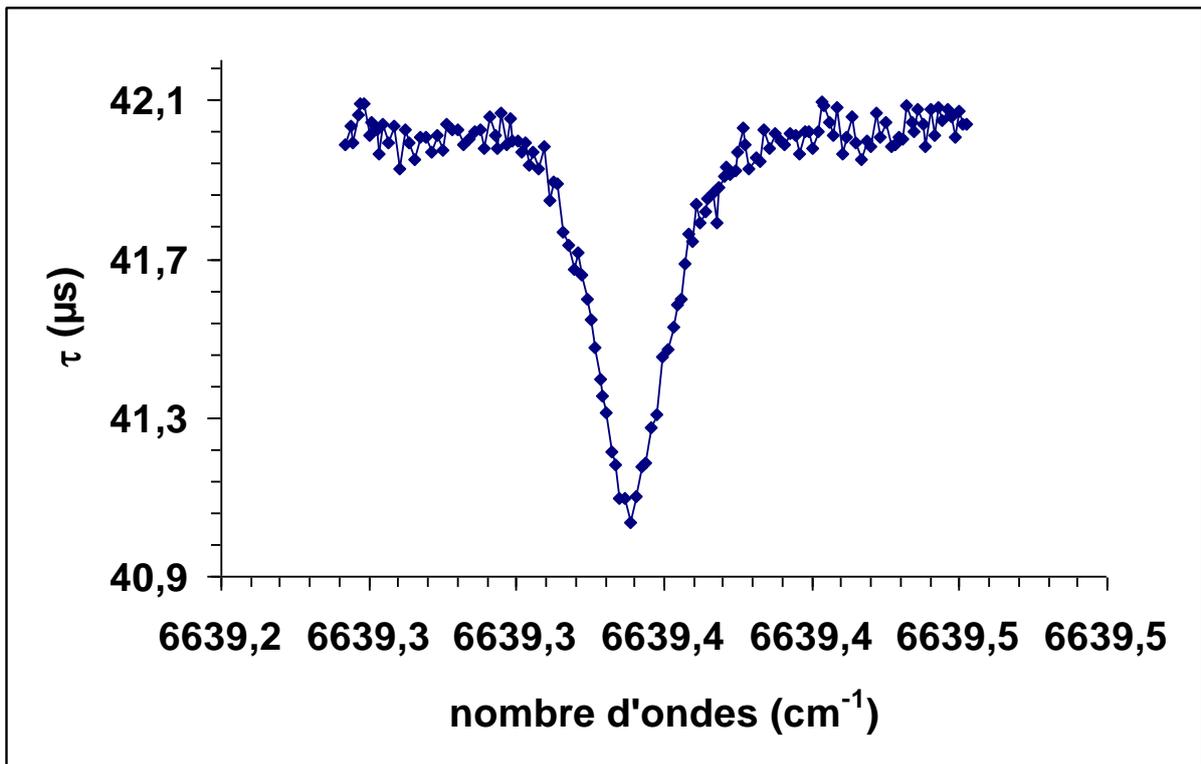


Figure 3- 19: Raie d'absorption à 50 Torr de  $\text{CH}_2\text{O}$  à  $6639,33 \text{ cm}^{-1}$ .  $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 1,54 \times 10^{14}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  dépend de la concentration de formaldéhyde et de la section efficace selon :

$$\alpha_{\lambda, \text{CH}_2\text{O}} = [\text{CH}_2\text{O}] \times \sigma_{\lambda, \text{CH}_2\text{O}} \quad (1)$$

En traçant  $\alpha_{\lambda, \text{CH}_2\text{O}}$  en fonction de la concentration (Figure 3-20), la pente de la droite donne la section efficace  $\sigma_{\lambda, \text{CH}_2\text{O}}$ .

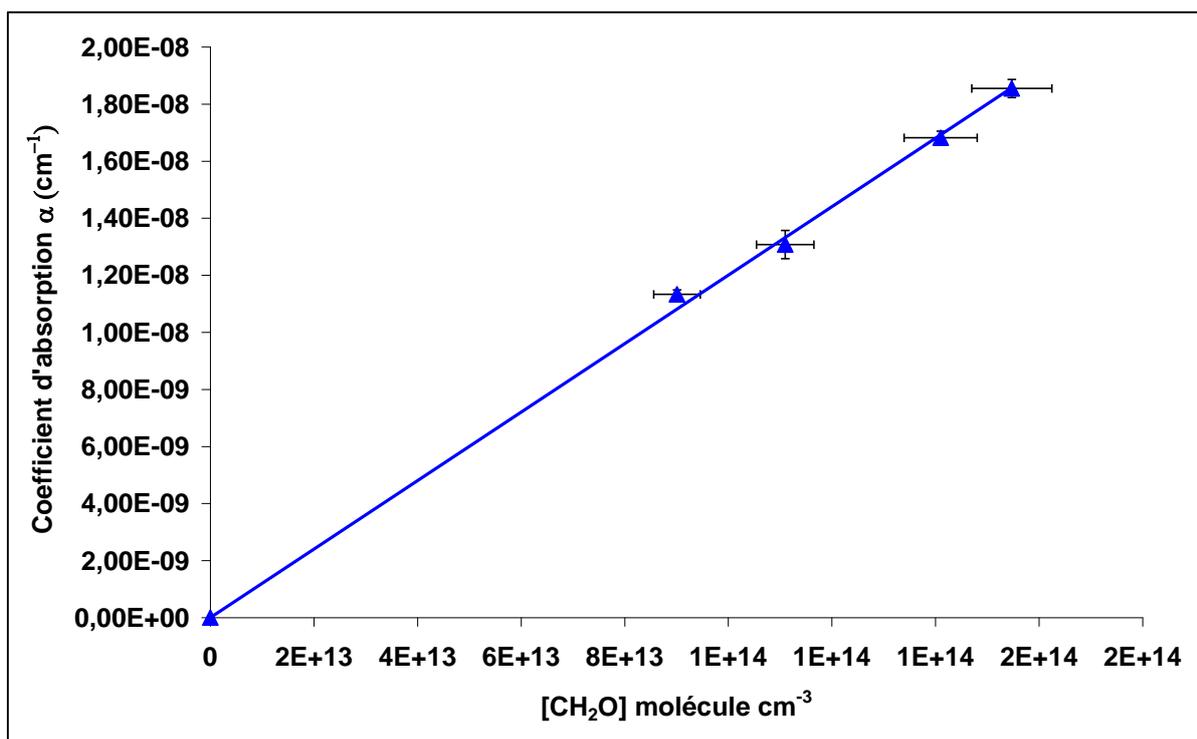
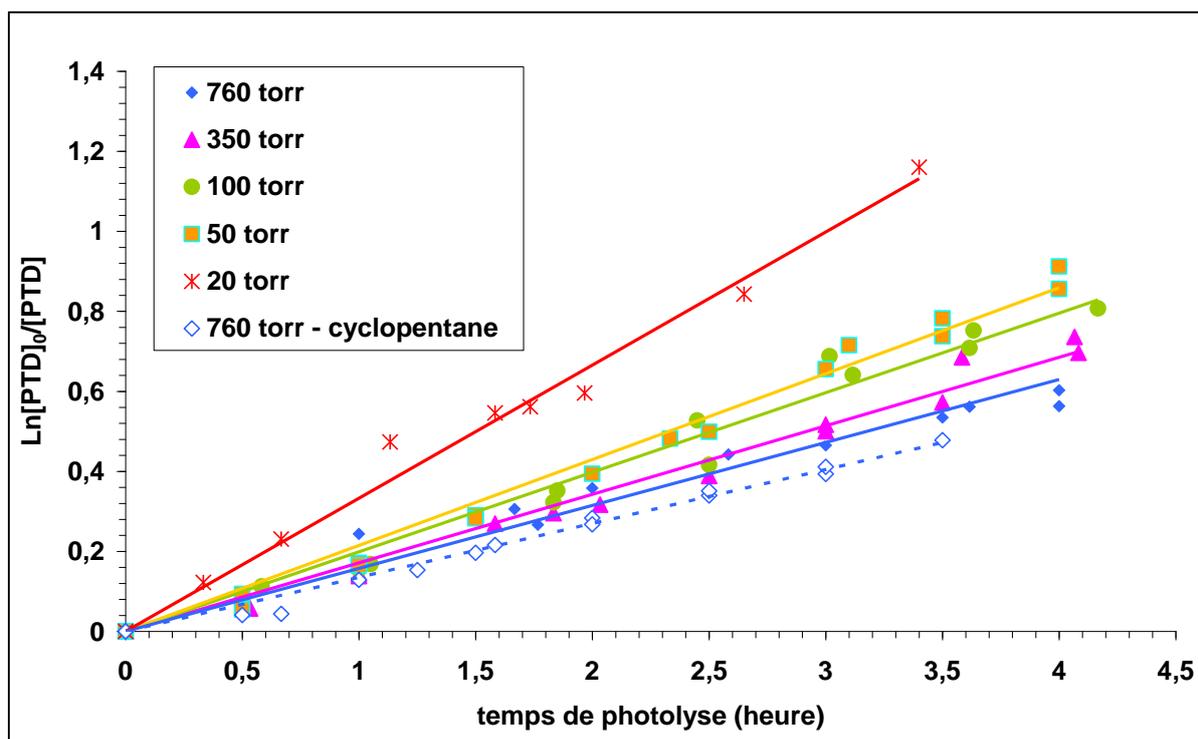


Figure 3- 20: Coefficient d'absorption de la raie à 6639,33 cm<sup>-1</sup> en fonction de la concentration en formaldéhyde. Le coefficient directeur de la droite donne la section efficace du formaldéhyde.

La section efficace de formaldéhyde à 50 Torr d'air est de  $1,20 \times 10^{-22}$  cm<sup>2</sup> molécule<sup>-1</sup>, avec une incertitude globale de 20%.

### 3- Etude cinétique

Deux expériences de photolyse de la PTD ont été conduites pour déterminer les fréquences de photolyse pour chaque pression du travail entre 760 Torr et 50 Torr. En revanche, pour la pression de 20 Torr, une seule expérience a été réalisée et donc le résultat obtenu est uniquement donné à titre indicatif. Les expériences ont été réalisées en absence et en présence d'un excès de cyclopentane à 760 Torr uniquement. Les cinétiques obtenues sont illustrées sur la Figure 3-21.



*Figure 3- 21: Cinétique de photolyse de la PTD en fonction de la pression en absence de cyclopentane avec 12 lampes (excepté à 760 Torr réalisée en absence et en présence de cyclopentane).*

Tous les tracés obtenus selon la régression des moindres carrés sont linéaires. Les fréquences de photolyse déterminées à partir des pentes de droites sont reportées dans le Tableau 3-8. L'étude précédente en chambre souple a montré que la fréquence de photolyse diminue d'environ 20% en présence d'un piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , en bon accord avec les présents résultats réalisés en chambre rigide.

Expériences (12 lampes)				
[PTD] <sub>0</sub> (molécule cm <sup>-3</sup> )	Nombre d'expériences	Pression (Torr)	J <sub>phot</sub> (ou constante de photolyse) (h <sup>-1</sup> )	
			Sans piègeur	Correction liée à l'action des OH <sup>•</sup> produits
1,57×10 <sup>15</sup>	1	20	0,332 ± 0,040	0,256 ± 0,040
(2,16 - 2,93)×10 <sup>15</sup>	2	50	0,214 ± 0,030	0,171 ± 0,030
(2,62 - 2,89)×10 <sup>15</sup>	2	100	0,198 ± 0,020	0,158 ± 0,020
(2,62 - 3,70)×10 <sup>15</sup>	2	350	0,174 ± 0,030	0,139 ± 0,030
(5,24 - 6,55)×10 <sup>15</sup> (sans piègeur)	2	760	0,157 ± 0,030	-
(2,62 - 3,70)×10 <sup>15</sup> (avec piègeur)	2	760	-	0,134 ± 0,020

**Tableau 3- 8: Fréquences de photolyse de la PTD en fonction de la pression ; pour toutes les pressions sauf 760 Torr, les valeurs de J<sub>phot</sub> avec piègeur correspondent à 80% de la valeur sans piègeur**

Les constantes de photolyse avec piègeur (corrigées de 20 %) varient de (0,171 ± 0,030) h<sup>-1</sup> à 50 Torr à (0,134 ± 0,02) h<sup>-1</sup> à 760 Torr. Les fréquences de photolyse déterminées à 760 Torr sont du même ordre de grandeur que les fréquences obtenues en CSA souple en utilisant les mêmes 12 lampes UV. Il faut noter aussi qu'avec 19 lampes, la fréquence de photolyse obtenue avec deux expériences ([PTD]<sub>0</sub> = 2,12×10<sup>15</sup> et 2,28×10<sup>15</sup> molécule cm<sup>-3</sup>), sans piègeur et à 50 Torr est de 0,320 h<sup>-1</sup>. Le rapport de la fréquence de photolyse à 19 et à 12 lampes à 50 Torr donne une valeur de 1,49. Cette valeur correspond à peu près à la valeur de 1,58 du rapport 19/12 lampes. Ceci indique que le nombre des lampes n'a pas d'influence sur la fréquence de photolyse comme attendu. Les expériences avec 19 lampes ont été utilisées pour déterminer les rendements en produits de photolyse. La diminution modérée de la fréquence de photolyse avec l'augmentation de la pression (environ 30%) est liée à l'augmentation de la perte d'énergie des molécules de PTD excitées par des processus de quenching par collision avec les molécules de l'air. En effet, la PTD est une molécule relativement grosse, ayant donc un tissu vibrationnel relativement important, le

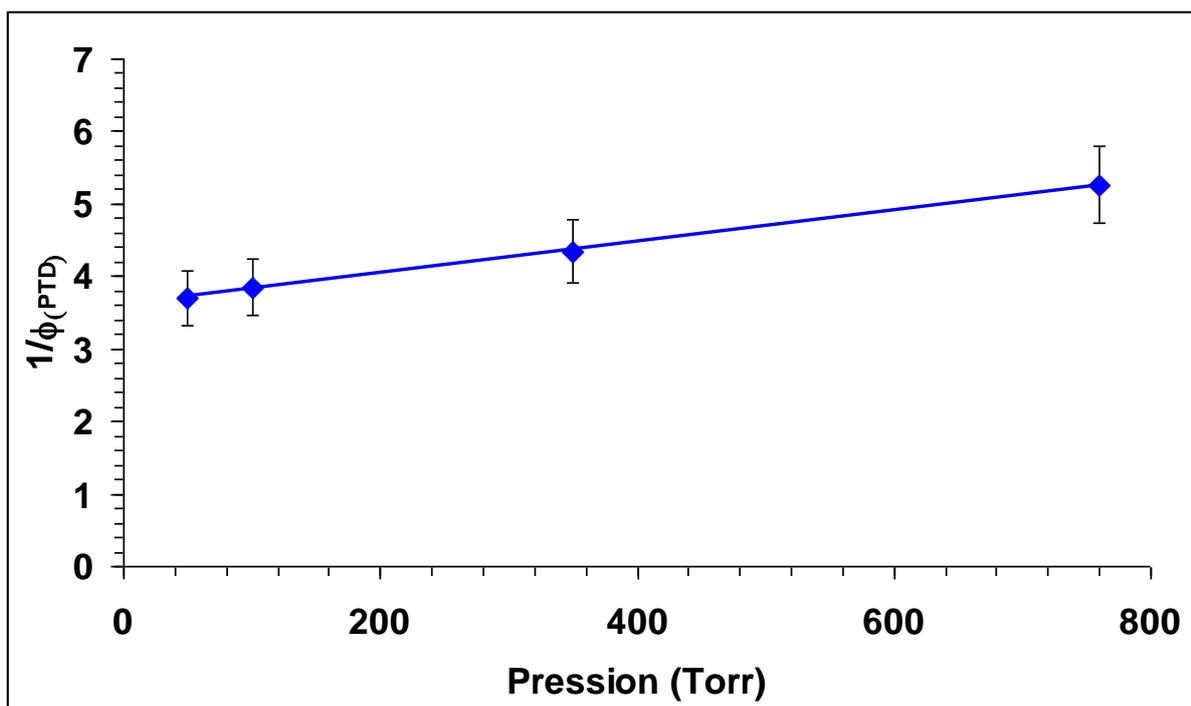
temps requis pour atteindre la bonne configuration géométrique pour la photo-dissociation, ou le temps que la bonne quantité d'énergie se trouve dans la bonne liaison, est plus long.

#### 4- Rendements quantiques

Afin de déterminer les rendements quantiques globaux en fonction de la pression, le NO<sub>2</sub> a été choisi comme actinomètre et sa fréquence de photolyse a été déterminée dans les mêmes conditions expérimentales que la photolyse de la PTD. Une fréquence de photolyse de NO<sub>2</sub> de 9,8 h<sup>-1</sup> indépendante de la pression a été déterminée. Les rendements quantiques ont été déterminés en utilisant la même procédure que dans notre étude précédente sur la photolyse des α-dicétones. Des rendements quantiques globaux de 0,27 ± 0,02 (50 Torr), 0,26 ± 0,02 (100 Torr), 0,23 ± 0,02 (350 Torr) et de 0,19 ± 0,03 (760 Torr) ont été obtenus. La valeur à 760 Torr est en excellent accord avec la valeur de 0,20 ± 0,02 déterminée dans notre étude précédente sur la photolyse des α-dicétones dans la chambre de simulation souple à 1 atm. Ces rendements ne s'appliquent qu'à la source d'irradiation utilisée dans la présente étude. L'effet de la pression sur le rendement quantique est plutôt limité et montre une légère tendance décroissante avec l'augmentation de la pression. La Figure 3-22 présente une analyse de Stern-Volmer de l'effet de la pression sur le rendement quantique. Les incertitudes reflètent les erreurs statistiques calculées sur les régressions linéaires des fréquences de photolyse. Le mécanisme de Stern-Volmer (équation (2)) fait référence à la stabilisation par collision (réaction de quenching) d'un intermédiaire excité.

$$\frac{1}{\Phi(PTD)} = \frac{1}{\Phi_0} + \frac{k_s[M]}{k_d\Phi_0} \quad (2)$$

En traçant le graphe 1/Φ(PTD) en fonction de [M], on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est 1/Φ<sub>0</sub> et la pente est k<sub>s</sub>/(k<sub>d</sub>×Φ<sub>0</sub>). D'une autre façon  $\frac{\text{ordonnée à l'origine}}{\text{pente}} = \frac{k_d}{k_s}$



*Figure 3- 22: Courbe de Stern-Volmer pour la photolyse de PTD entre 330 et 480 nm.*

Une très bonne linéarité est observée avec une pente de  $2,58 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$  et un rendement quantique à pression nulle (ordonnée à l'origine) de  $\Phi_{0, \text{PTD}} = 0,28$ , soit un rapport de  $k_s/k_d = 7,48 \times 10^{-5} \text{ Torr}^{-1}$ . Cette valeur de  $\Phi_{0, \text{PTD}}$  largement inférieure à 1 suggère que d'autres processus non dissociatifs se produisent à pression nulle suite à l'absorption d'un photon. Trois cas peuvent se présenter à l'origine de ces processus non dissociatifs. Le premier cas considère que la molécule de PTD dans son état excité subit une conversion interne de son énergie rovibrationnelle, de telle sorte qu'elle redescend vers des états excités plus bas en énergie, et revient ainsi à l'état fondamental. Le deuxième cas fait intervenir un état triplet. Lors de l'absorption d'un photon, la molécule se retrouve dans un état excité singulet ; elle peut ensuite passer à un état électronique intermédiaire triplet par un croisement intersystème, puis perdre son excès d'énergie par phosphorescence ou par un transfert d'énergie non radiatif. Jackson et Yarwood (Jackson and Yarwood 1971; 1972) ont rapporté l'existence de processus d'émission non dissociatifs (fluorescence et phosphorescence) suite à l'irradiation UV de la PTD. Le rendement quantique de l'émission totale (phosphorescence et fluorescence) (dans ce cas principalement la phosphorescence) est très faible : seulement 0,022 à 18 mbar (13,7 Torr) et à 30°C après excitation à 405 nm et 436 nm, pour tomber à 0,011 à 365 nm. Il paraît donc que la majorité des molécules de la PTD excitée retournent à l'état fondamental à travers des transitions

non radiatives (conversion interne), avec une contribution de l'état triplet par croisement inter-système.

## 5- Etude des produits de photolyse à 50 Torr

Dans les conditions expérimentales décrites précédemment, trois produits de photolyse ont pu être mis en évidence et quantifiés par cw-CRDS pour les expériences réalisées à 50 Torr (66 mbar) : le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CH}_2\text{O}$  et le  $\text{CO}$ . Les rendements de produits ont été obtenus en traçant les concentrations de produits en fonction de la concentration de la PTD consommée. Les concentrations de formaldéhyde ont été corrigées par rapport à la perte à la paroi et la photolyse, soit une correction de 15 %. Les courbes des rendements correspondant à l'ensemble des expériences sont tracées en Figure 3-23.

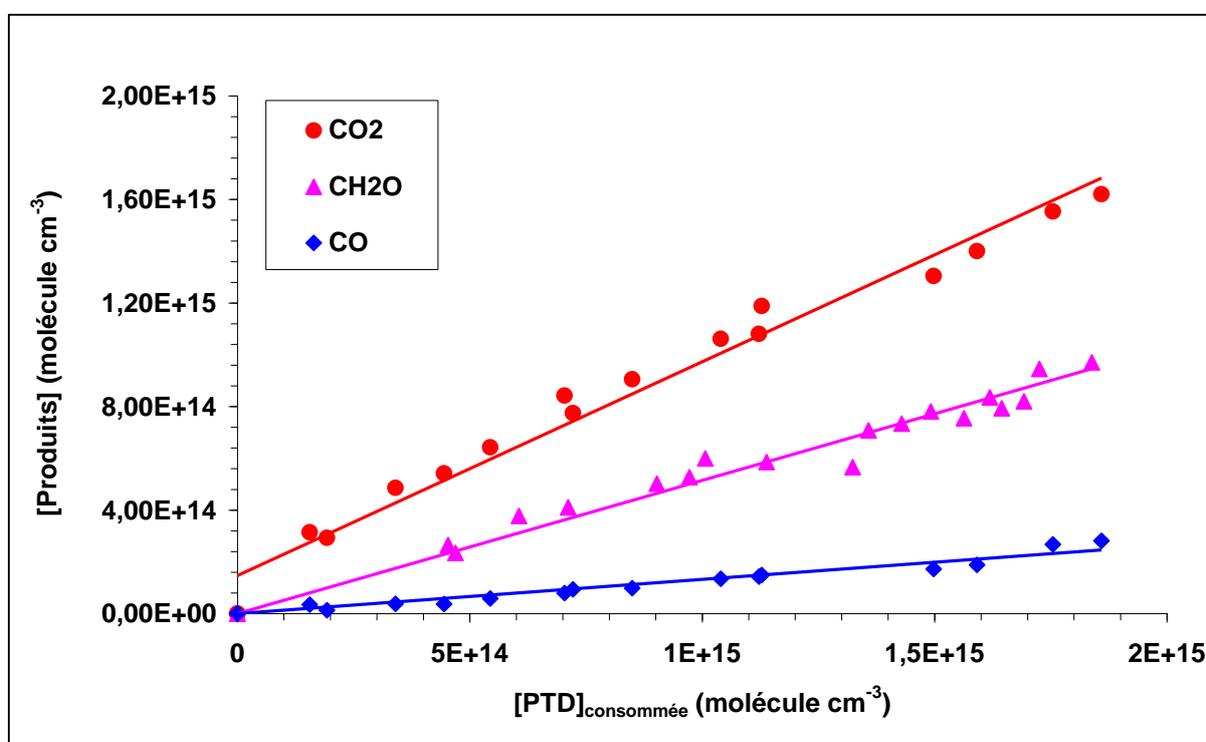


Figure 3- 23 : Courbes de rendements de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CO}$ . Les concentrations de  $\text{CO}$  ont été multipliées par 2 pour plus de clarté.

Comme la montre la Figure 3-23, les tracés de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_2\text{O}$  montrent une bonne linéarité. Par conséquent, les rendements sont déduits des pentes des droites tracées selon la méthode des moindres carrés. Des rendements de  $(82 \pm 17)\%$ ,  $(5,70 \pm 1,15)\%$  et  $(51 \pm 9)\%$  sont obtenus pour le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_2\text{O}$ , respectivement. Aux incertitudes près, les rendements obtenus de formaldéhyde et  $\text{CO}$  obtenus à 50 Torr sont en bon accord avec ceux obtenus dans

notre précédente étude à 1 atm dans la chambre de simulation souple en absence d'un piègeur de radicaux OH• ( $41 \pm 8$ )% et ( $7,6 \pm 1,6$ )% (Bouzidi *et al.* 2014), ce qui suggère que le mécanisme de réaction proposé à 1 atm est aussi valable à basse pression.

En plus des produits stables, les concentrations photostationnaires de HO<sub>2</sub>• ont également été enregistrées pour deux expériences de photolyse avec 19 lampes, avec des concentrations initiales de  $5,7 \times 10^{10}$  radical cm<sup>-3</sup> pour une concentration initiale de [PTD]<sub>0</sub> =  $2,28 \times 10^{15}$  molécule cm<sup>-3</sup> avec une tendance à la baisse avec le temps de la photolyse.

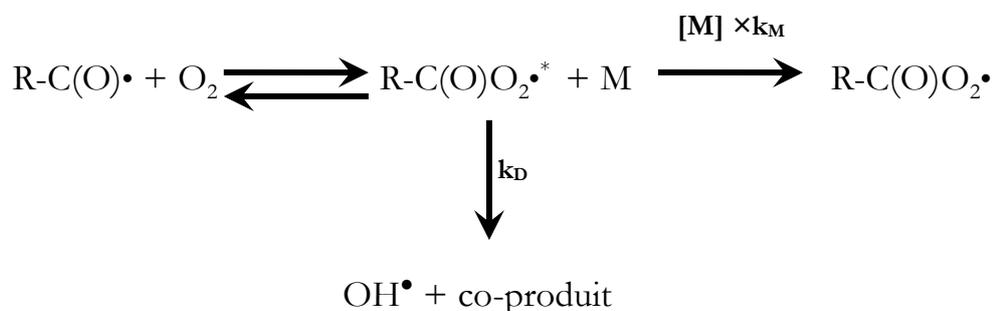
## 6- Mécanisme et discussion

Nous avons utilisé la même méthodologie que l'étude précédente pour simuler le mécanisme chimique de la réaction. L'étape d'initiation est toujours la rupture homolytique de la liaison C(O)-C(O) pour former le radical acyle CH<sub>3</sub>C(O)• et le radical propionyl C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)• qui conduisent à la formation de formaldéhyde à travers la chimie des radicaux acylperoxy. On suppose que le CO primaire provient, comme dans les expériences en chambre de simulation souple, de la photolyse directe de la PTD, alors que le CO secondaire provient essentiellement de la photolyse de formaldéhyde.

Le CO<sub>2</sub> provient principalement de la décomposition rapide des radicaux acyloxy RC(O)O•, radicaux produits dans les réactions des acylperoxy RC(O)O<sub>2</sub>• avec des radicaux peroxy (Sander *et al.* 2011; Tomas and Lesclaux 2000).

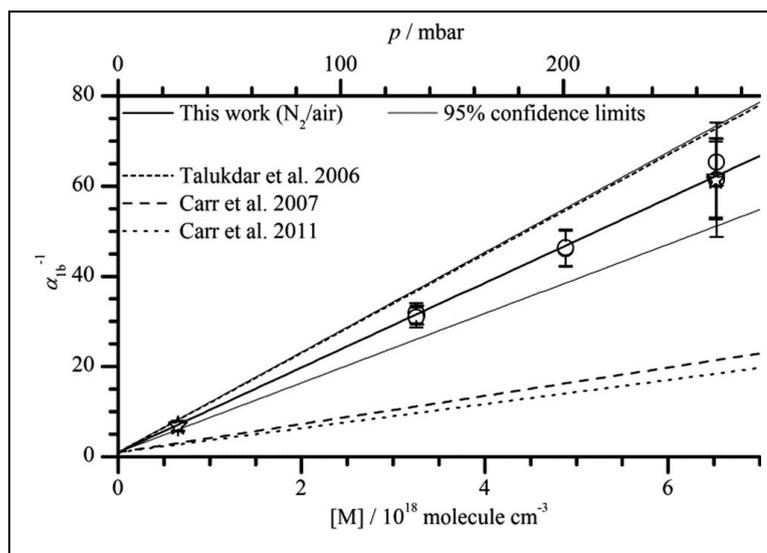
Les radicaux acyles jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère. A pression atmosphérique, la seule réaction significative d'un radical acyle dans l'atmosphère est sa réaction avec O<sub>2</sub> pour conduire au radical acylperoxy. Une des découvertes récentes de la chimie de l'atmosphère est la reconnaissance du rôle central que les radicaux acyles jouent à basse pression dans la chimie de la troposphère, en pouvant former dans une deuxième voie des radicaux OH• et un co-produit organique (Figure 3-24). La dépendance en pression des rendements de OH• peut être décrite par un mécanisme d'activation chimique. Quand un radical acyle RC(O)• se combine avec une molécule de O<sub>2</sub>, le radical passe dans un état vibrationnel excité (R(O)O<sub>2</sub>)•\*, qui peut soit être stabilisé par des collisions avec les molécules de gaz matrice M, soit se décomposer pour former un radical OH• et un co-produit (Talukdar *et al.* 2006; Maranzana *et al.* 2007; Carr *et al.* 2011). Les principaux travaux de littérature se sont intéressés aux radicaux CH<sub>3</sub>C(O)• et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)•. Michael *et al.* (1985) suggèrent pour la première fois que la réaction de CH<sub>3</sub>CO• + O<sub>2</sub> se fait par un mécanisme concerté dans lequel le radical acétyle se combine avec

O<sub>2</sub> pour former un radical acétylperoxy excité CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>•\*, qui est de plus en plus stabilisé à haute pression au détriment d'une voie de décomposition à basse pression. Le rapport du branchement de formation de OH• augmente à partir d'une valeur très faible (< 2%) à pression atmosphérique jusqu'à l'unité pour des pressions proches de zéro (Carr *et al.* 2011; Tyndall *et al.* 1997).



**Figure 3- 24: Mécanisme général pour la réaction R-C(O)• avec O<sub>2</sub>.**

Les différents rendements de OH• expérimentaux sont loin d'être en accord. La Figure 3-25 présente une comparaison des rendements de OH• de la réaction de CH<sub>3</sub>C(O)• avec O<sub>2</sub> déterminés par Groß *et al.* (2014) à quelques autres travaux dans N<sub>2</sub>/air comme gaz tampon. Il est clair que les résultats de Groß *et al.* (2014) sont en accord avec les résultats de Talukdar *et al.* (2006), Tyndall *et al.* (1997) et Kovacs *et al.* (2007) (non présents sur la Figure 3-25), mais clairement différents de ceux de l'équipe de Leeds (Carr *et al.* 2011; Blitz *et al.* 2002; Carr *et al.* 2007) et de Butkovskaya *et al.* (2004) (non présents sur la Figure 3-25). Des rendements de OH• de 7% ont été déterminés à 50 Torr pour la première fois dans l'air par Groß *et al.* (2014), 6% par Talukdar *et al.* (2006) dans l'azote (50 Torr), et de 10 % dans un mélange de N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> par Tyndall *et al.* (1997) à 60 Torr. Ces déterminations par trois différents laboratoires sont renforcées par l'étude théorique de Maranzana *et al.* (2007) à travers des simulations du mécanisme chimique de formation des radicaux OH• avec un rendement de 7,6% à 50 Torr.



**Figure 3- 25: Tracés de l'inverse des rendements de  $\text{OH}^\bullet$  ( $\alpha_{1b}^{-1}$ ) en fonction de la pression ; données de (Groß et al. 2014) comparées aux données de (Talukdar et al. 2006; Carr et al. 2011; Carr et al. 2007) ; Les étoiles représentent les données obtenues dans l'air, les cercles représentent les données obtenues dans un mélange de  $\text{O}_2$  dans  $\text{N}_2$**

Une disparité similaire dans les rendements de  $\text{OH}^\bullet$  déterminés expérimentalement a été observée pour la réaction analogue du radical propionyle  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^\bullet$  avec  $\text{O}_2$  dans l'hélium comme gaz tampon (Romero *et al.* 2005; Zügner *et al.* 2010). Les rendements de  $\text{OH}^\bullet$  déterminés montrent que la formation de  $\text{OH}^\bullet$  est la voie dominante à basse pression (rendements proches de l'unité à environ 1 mbar à température ambiante), mais son importance décroît rapidement avec l'augmentation de la pression (jusqu'à  $\sim 0,3$  à 13 mbar (Zügner *et al.* 2010)), et deviennent de loin négligeables à pression atmosphérique. Dans le mécanisme chimique utilisé pour la modélisation de la photolyse de la PTD à 50 Torr, un rapport de branchement de 7% a été utilisé pour les réactions  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^\bullet + \text{O}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})^\bullet + \text{O}_2$ .

Comme pour le rendement de  $\text{OH}^\bullet$ , des incertitudes entourent les co-produits formés. Plusieurs co-produits sont thermodynamiquement possibles, y compris le biradical  $^\bullet\text{CH}_2(\text{CO})\text{O}^\bullet$ , le cyclo- $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$  ( $\alpha$ -lactone) et le  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CO}$ . Blitz *et al.* (2002); Butkovskaya *et al.* (2004) et Romero *et al.* (2005) ont conclu que  $\text{CH}_2\text{O}$  est probablement le co-produit principal. Ils ont supposés que le  $\text{CO}$  est l'autre co-produit. Alors que ni le  $\text{CH}_2\text{O}$  ni le  $\text{CO}$  ne sont des produits directs importants de la réaction de  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$  selon Devolder *et al.* (2006). Il y a encore des doutes sur d'autres co-produits possibles comme le biradical  $^\bullet\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$  qui serait très réactif et le  $\alpha$ -lactone (stable) (Hou *et al.* 2005; Lee *et al.* 2002). Cependant, aucune des bandes IR

caractéristiques de la lactone n'ont été détectées dans les expériences de FTIR (Talukdar *et al.* 2006; Tyndall *et al.* 1997). La légère augmentation du rendement de formaldéhyde déterminé à 50 Torr (51%) par rapport au rendement obtenu à pression atmosphérique dans la chambre souple (41%) pourrait être due à la réaction des acyles avec O<sub>2</sub>

## **7- Modélisation du mécanisme chimique de photolyse de la 2,3-pentanedione à 50 Torr**

Les réactions chimiques du mécanisme proposé pour simuler la photolyse de la PTD sont reportées dans le Tableau 3-9. La fréquence de photolyse de la PTD a été légèrement ajustée (moins que 10 %) sur les concentrations expérimentales de la PTD et les concentrations mesurées et simulées du formaldéhyde et du radical HO<sub>2</sub> ont été comparées.

Réaction		Constante de vitesse <sup>a</sup>	Référence
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5 + h\nu$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot$	$5,94 \times 10^{-5}$ <sup>c</sup> Ce travail
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$5,1 \times 10^{-12}$
	$\rightarrow$	$\text{OH}\cdot + \text{co-produit}$	$\alpha = 0,07$ (Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$5,1 \times 10^{-12}$ <sup>b</sup> (Groß <i>et al.</i> 2014)
	$\rightarrow$	$\text{OH}\cdot + \text{co-produit}$	$\alpha = 0,07$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$\rightarrow$	$2\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$ (Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$\rightarrow$	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-11}$ (Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$ <sup>b</sup> (Tomas and Lesclaux 2000)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,1 \times 10^{-11}$
	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,9$ (Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,1 \times 10^{-11}$ <sup>b</sup>
	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,9$ <sup>b</sup>
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1 \times 10^{-11}$
	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,82$ (Lesclaux 1997)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-11}$
	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,82$ (Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$1,9 \times 10^{-15}$ (Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$	$1 \times 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{OH}\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{CO}_2$	$1,4 \times 10^{-11}$ (Tomas <i>et al.</i> 2001)
	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	$\alpha = 0,4$ (Dillon and Crowley 2008)
	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_3$	$\beta = 0,2$ (Tomas <i>et al.</i> 2001)

$C_2H_5C(O)O_2^\bullet + HO_2$	$\rightarrow OH^\bullet + C_2H_5O_2^\bullet + CO_2$	$1,4 \times 10^{-11}$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
	$\rightarrow C_2H_5C(O)OOH + O_2$	$\alpha = 0,4^b$	(Dillon and Crowley 2008)
	$\rightarrow C_2H_5C(O)OH + O_3$	$\beta = 0,2$	(Le Crâne <i>et al.</i> 2005)
$CH_3O_2^\bullet + HO_2^\bullet$	$\rightarrow CH_3OOH + O_2$	$5,2 \times 10^{-12}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$C_2H_5O_2^\bullet + HO_2^\bullet$	$\rightarrow C_2H_5OOH + O_2$	$8 \times 10^{-12}$	
$CH_2O + HO_2^\bullet$	$\rightarrow OHCH_2O_2^\bullet$	$3,3 \times 10^{-14}$	(Morajkar <i>et al.</i> 2013)
$OHCH_2O_2^\bullet$	$\rightarrow CH_2O + HO_2^\bullet$	$55^c$	
$OH^\bullet + CH_3C(O)C(O)C_2H_5$	$\rightarrow CH_3CHO + CO + CH_3C(O)O_2^\bullet$	$2,09 \times 10^{-12}$	(Szabó <i>et al.</i> 2011)
$OH^\bullet + CH_2O$	$\rightarrow HO_2^\bullet + CO + H_2O$	$8,5 \times 10^{-12}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$OH^\bullet + CH_3CHO$	$\rightarrow CH_3C(O)O_2^\bullet + H_2O$	$1,5 \times 10^{-11}$	
$CH_2O + h\nu (+ O_2)$	$\rightarrow HO_2^\bullet + CO$	$6 \times 10^{-6c}$	Ce travail

<sup>a</sup> :  $\alpha_i = k_{ia}/k_i$  ;  $\beta_i = k_{ic}/k_i$  ; constantes de vitesse en  $cm^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

<sup>b</sup> : Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, qui ont été remplacées par les constantes de vitesse des réactions des radicaux acétyl- ou méthyl-peroxydes correspondant

<sup>c</sup> : en  $s^{-1}$

**Tableau 3- 9: Mécanisme chimique proposé pour la photolyse de la PTD à 50 Torr**

La Figure 3-26 illustre le très bon accord entre les profils temporels des concentrations expérimentales et simulées de la PTD, du formaldéhyde et du radical  $HO_2^\bullet$ .

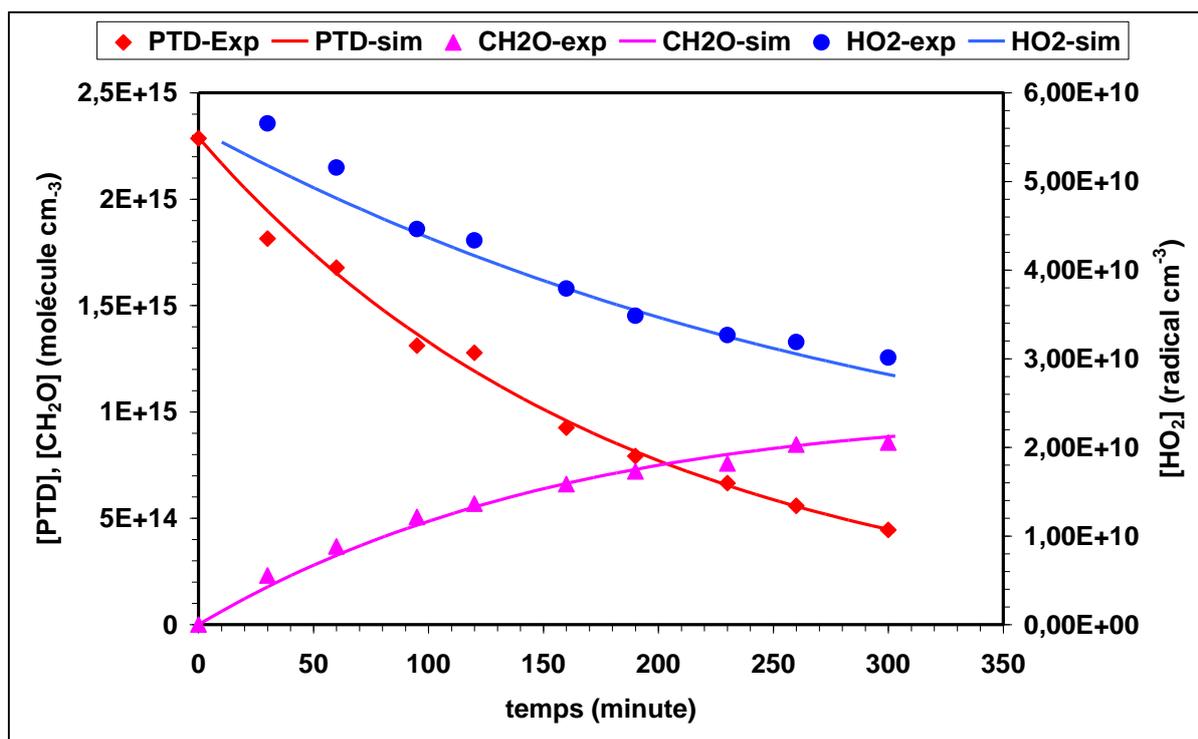


Figure 3- 26: Profils temporels expérimentaux et simulés de photolyse de la PTD à 50 Torr.

Pour conclure cette partie, la photolyse de la PTD a été étudiée pour la première fois en fonction de la pression dans un réacteur statique équipé de cw-CRDS. La fréquence de photolyse montre une légère dépendance à la pression avec des rendements quantique globaux entre 0,19 et 0,28 entre la pression atmosphérique et une pression nulle. Comme à pression atmosphérique, le mécanisme de photolyse à basse pression est initié par rupture de la liaison carbonyle-carbonyle, ce qui représente une source nette de radicaux dans l'atmosphère. La mesure de la concentration photostationnaire du radical HO<sub>2</sub>• par cw-CRDS représente un atout qui a permis d'évaluer la cohérence du mécanisme de photolyse de la PTD.

## Partie 3 : Etude cinétique de la réactivité de la 2,3-pentandione et de la 2,3-hexanedione avec l'atome de Cl<sup>•</sup> et le radical OH<sup>•</sup>

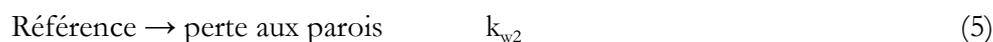
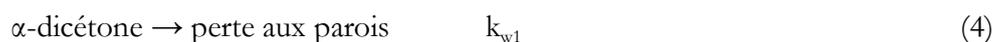
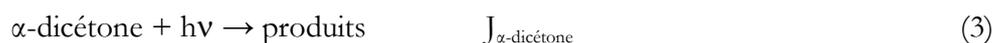
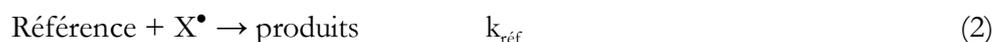
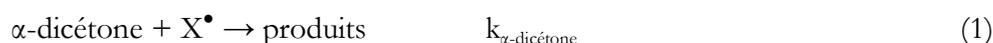
Pour avoir une vue globale sur la réactivité des  $\alpha$ -dicétones dans l'atmosphère, nous nous sommes intéressés dans cette partie à la détermination :

- des cinétiques de la PTD et de la HEX avec l'atome de Cl<sup>•</sup> ;
- de la cinétique de radical OH<sup>•</sup> avec la HEX. Les cinétiques avec la PTD ont été déterminées dans les précédents travaux de Szabó *et al.* (2011) avec une constante de vitesse  $k_{(298\text{ K, PTD+OH})} = (2,09 \pm 0,38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### 1- Conditions expérimentales et méthode de cinétique relative

La concentration en radicaux OH<sup>•</sup> et en atomes de Cl<sup>•</sup> ne peut pas être suivie directement par les techniques analytiques disponibles dans le laboratoire. Pour mesurer les constantes cinétiques, nous avons donc utilisé la méthode relative, décrite précisément dans divers ouvrages et publications (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000), et qui met en jeu la compétition cinétique avec OH<sup>•</sup>/Cl<sup>•</sup> entre les  $\alpha$ -dicétones et un composé de référence, dont la cinétique est connue avec une bonne précision.

On suppose que les deux espèces réagissent exclusivement avec l'espèce oxydante dans la chambre de simulation atmosphérique. Avant la génération de l'espèce oxydante, nous vérifierons à chaque fois que les  $\alpha$ -dicétones étudiés et la référence ne sont pas consommés dans le réacteur tant que les espèces oxydantes ne sont pas générées. Une fois les lampes allumées, les processus de consommation sont les suivants :



où  $k_{\alpha\text{-dicétone}}$  et  $k_{\text{réf}}$  sont les constantes de vitesse des réactions de l'espèce oxydante  $X^\bullet$  avec l' $\alpha$ -dicétone et la référence, respectivement.  $J_{\alpha\text{-dicétone}}$ ,  $k_{w1}$  et  $k_{w2}$  sont les constantes de perte de l' $\alpha$ -dicétone et de la référence incluant la perte par photolyse et les pertes aux parois de la chambre.

Les tests préliminaires montrent que seule la photolyse des  $\alpha$ -dicétones est significative dans ce système. Ces équations conduisent aux relations suivantes :

$$-\frac{d[\alpha\text{-dicétone}]}{dt} = k_{\alpha\text{-dicétone}} \times [\alpha\text{-dicétone}] \times [X] + J_{\alpha\text{-dicétone}} \times [\alpha\text{-dicétone}] \quad (6)$$

$$-\frac{d[\text{Référence}]}{dt} = k_{\text{réf}} \times [\text{Référence}] \times [X] \quad (7)$$

$$\text{D'où la relation : } \frac{d[\alpha\text{-dicétone}]_0}{[\alpha\text{-dicétone}]} + J_{\alpha\text{-dicétone}} \times dt = \frac{k_{\alpha\text{-dicétone}}}{k_{\text{réf}}} \times \frac{d[\text{Référence}]_0}{[\text{Référence}]} \quad (8)$$

Si on intègre la relation (8) entre  $t_0$  et  $t$  on obtient :

$$\text{Ln} \frac{[\alpha\text{-dicétone}]_0}{[\alpha\text{-dicétone}]} - J_{\alpha\text{-dicétone}} \times t = \frac{k_{\alpha\text{-dicétone}}}{k_{\text{réf}}} \times \text{Ln} \frac{[\text{Référence}]_0}{[\text{Référence}]} \quad (9)$$

Si le tracé  $\text{Ln} \frac{[\alpha\text{-dicétone}]_0}{[\alpha\text{-dicétone}]} - J_{\alpha\text{-dicétone}} \times t$  en fonction de  $\text{Ln} \frac{[\text{Référence}]_0}{[\text{Référence}]}$  est une droite, la valeur

de la pente issue de la droite de régression vaut  $\frac{k_{\alpha\text{-dicétone}}}{k_{\text{réf}}}$ . Connaissant  $k_{\text{réf}}$ , on en déduit  $k_{\alpha\text{-dicétone}}$ .

En répétant les expériences pour différentes concentrations des  $\alpha$ -dicétones et des références, la pente de la droite de régression passant par l'ensemble des expériences permet d'extraire la constante de vitesse  $k_{\alpha\text{-dicétone}}$ . L'incertitude globale relative sur  $k_{\alpha\text{-dicétone}}$  est obtenue par addition de l'incertitude statistique et les incertitudes systématiques. L'incertitude statistique sur  $k_{\alpha\text{-dicétone}}/k_{\text{réf}}$  correspond à 2 fois l'écart-type sur la pente de régression linéaire. L'écart-type est donnée à un intervalle de confiance de 95% :

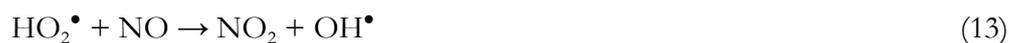
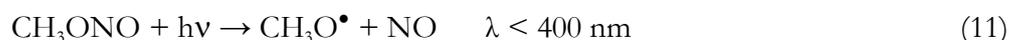
$$\text{incertitude statistique} = \frac{2 \times \text{écart-type}}{\text{coefficient de pente}} \times 100 \quad (10)$$

L'incertitude systématique est calculée par addition des incertitudes sur la valeur de la constante cinétique de référence et sur les concentrations de réactif et de la référence. L'erreur sur

les concentrations est calculée selon la méthode de propagation des erreurs en tenant compte de la mesure de répétabilité et de reproductibilité, estimée à 7%.

$$\text{incertitude systématique} = \sqrt{\frac{(\text{incertitude sur [réf]})^2 + (\text{incertitude sur } [\alpha\text{-dicéto}])^2 + (\text{incertitude sur } k_{\text{réf-X}})^2}{+ (\text{incertitude sur } J_{\alpha\text{-dicéto}})^2}}$$

Les atomes de Cl<sup>•</sup> ont été générés par photolyse de chlore gazeux avec six lampes Sylvania selon : Cl<sub>2</sub> + hν → 2 Cl<sup>•</sup>. Les radicaux OH<sup>•</sup> sont générés par la photolyse de méthyle nitrite CH<sub>3</sub>ONO dans un mélange NO/air. CH<sub>3</sub>ONO est synthétisé au laboratoire selon la procédure décrite par Taylor *et al.* (1980) (voir étape de synthèse en annexe). Sous irradiation lumineuse, le CH<sub>3</sub>ONO se photolyse puis conduit à des radicaux OH<sup>•</sup> selon :



NO est ajouté en quantité suffisante (du même ordre de grandeur que la quantité de CH<sub>3</sub>ONO) dans le mélange réactionnel pour forcer la conversion de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> en OH<sup>•</sup>. L'interférence de l'ozone (formé par NO<sub>2</sub> + hν → NO + O(<sup>3</sup>P) puis O(<sup>3</sup>P) + O<sub>2</sub> → O<sub>3</sub>) et la formation des radicaux NO<sub>3</sub><sup>•</sup> (par NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>) sont limitées grâce à la réaction : NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000).

Les expériences ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique souple. L'étude de la réaction de la PTD et de la HEX avec Cl<sup>•</sup> et OH<sup>•</sup> a fait l'objet de 3 expériences d'oxydation pour chaque composé de référence choisis. Le suivi des concentrations des réactifs et des composés de référence a été assuré par FTIR pour les expériences des α-dicétones avec Cl<sup>•</sup>. Ces expériences des α-dicétones ont été effectuées dans l'azote pour éviter la formation des radicaux OH<sup>•</sup>. L'éthanol et le méthanol ont été utilisés comme composés de référence ; leurs constantes cinétiques avec Cl<sup>•</sup> sont bien connues. Les études menées sur la réaction de OH<sup>•</sup> avec la HEX ont été réalisées avec un suivi analytique par GC-FID. La constante cinétique de la réaction HEX avec le radical OH<sup>•</sup> a été déterminée en utilisant le toluène, le n-pentane et le n-hexane comme composés de référence. Les hydrocarbures ≥ C<sub>5</sub> présentent l'avantage d'avoir des temps de rétentions loin de ceux du PAN, de l'acide acétique et du CH<sub>3</sub>ONO.

Des tests préliminaires ont été réalisés dans le but de vérifier la stabilité des réactifs et des composés de référence dans le réacteur pendant des durées caractéristiques d'expériences et dans différentes conditions : seuls dans le noir - avec ou sans le précurseur de l'oxydant ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) - et sous irradiation avec 6 lampes Sylvania (340 – 480 nm) en absence de l'oxydant. Les expériences ne montrent aucune perte significative des réactifs et des composés de référence à la paroi de la chambre. Sous irradiation (sans  $\text{CH}_3\text{ONO}$  et  $\text{Cl}_2$ ), seule une perte par photolyse des composés  $\alpha$ -dicétones a été observée, dont la constante de photolyse a été précédemment déterminé dans nos conditions expérimentales. La valeur mesurée de la constante de perte par photolyse de la PTD et la HEX est déterminée à partir de la moyenne de 3 expériences de photolyse de ces composés avec différentes concentrations. Les concentrations de réactifs, de composés de référence et d'oxydants introduites dans la chambre ainsi que le nombre de lampes pour l'initiation de la génération des radicaux ont été optimisées pour qu'une consommation d'environ 65 à 70% des  $\alpha$ -dicétones et des composés de références soit obtenue pendant la durée d'une expérience (90 à 120 minutes). Les concentrations initiales de PTD et HEX s'étendaient de 23 ppm à 48 ppm pour les expériences avec le  $\text{Cl}^\bullet$  et de 8 ppm à 34 ppm pour l'HEX pour les expériences avec  $\text{OH}^\bullet$ . Les constantes de vitesse des composés de référence utilisés avec  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$  sont reportées dans le Tableau 3-10.

Oxydant X	Composé de référence	$k_x$	Référence
X = $\text{Cl}^\bullet/\text{OH}^\bullet$		$\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
$\text{Cl}^\bullet$	Ethanol	$(9,60 \pm 1,20) \times 10^{-11}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{Cl}^\bullet$	Méthanol	$(5,50 \pm 1,20) \times 10^{-11}$	(Sander <i>et al.</i> 2011)
$\text{OH}^\bullet$	Toluène	$(5,60 \pm 0,14) \times 10^{-12}$	(IUPAC 2013)
$\text{OH}^\bullet$	n-pentane	$(3,80 \pm 0,20) \times 10^{-12}$	(Atkinson 2003)
$\text{OH}^\bullet$	n-hexane	$(5,20 \pm 0,30) \times 10^{-12}$	(Atkinson 2003)

**Tableau 3- 10: Constantes de vitesse des composés de référence utilisés dans la cinétique relative.**

## 2- Constantes cinétiques

Les courbes cinétiques illustrant les expériences sont données ci-dessous (Figures 3-27 à 3-29). Elles regroupent toutes les données expérimentales obtenues pour différentes

concentrations des réactifs et références. Les tracés présentent une tendance linéaire conforme à la relation cinétique attendue par l'équation (8), de pente  $k_{\alpha\text{-dicétone}}/k_{\text{réf}}$ .

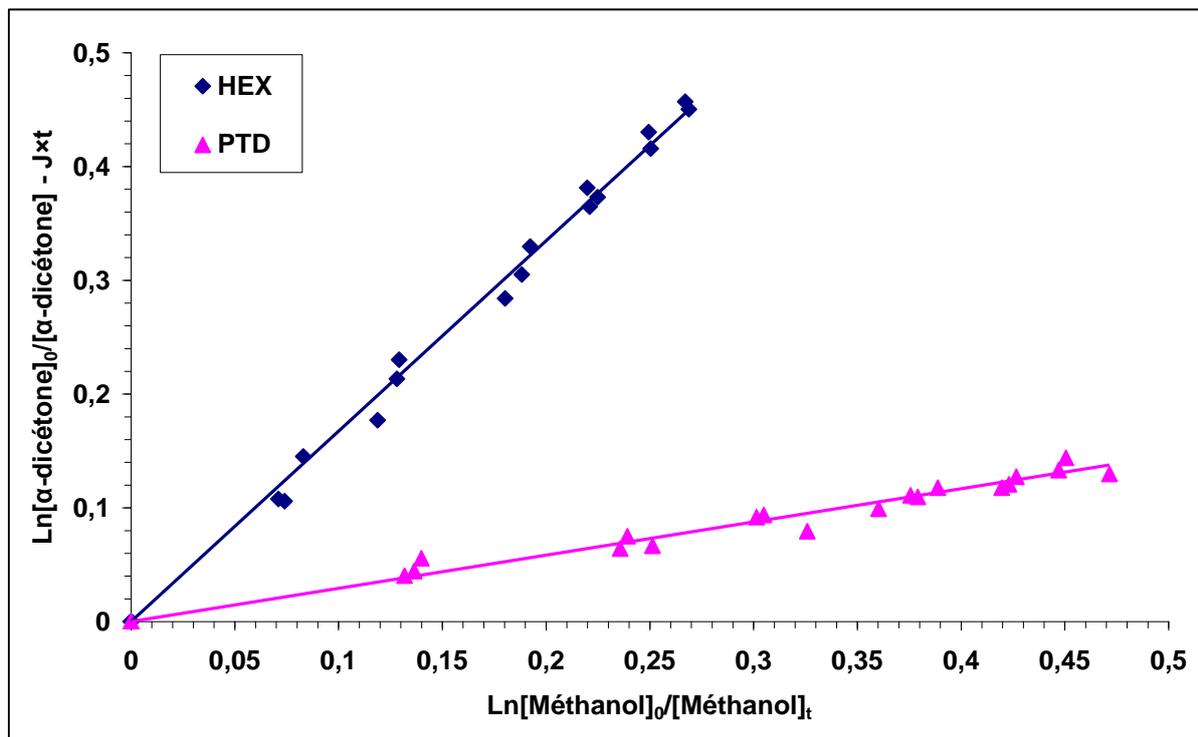


Figure 3- 27: Réaction de la PTD et de la HEX avec Cf : cinétique relative en présence de méthanol comme composé de référence.

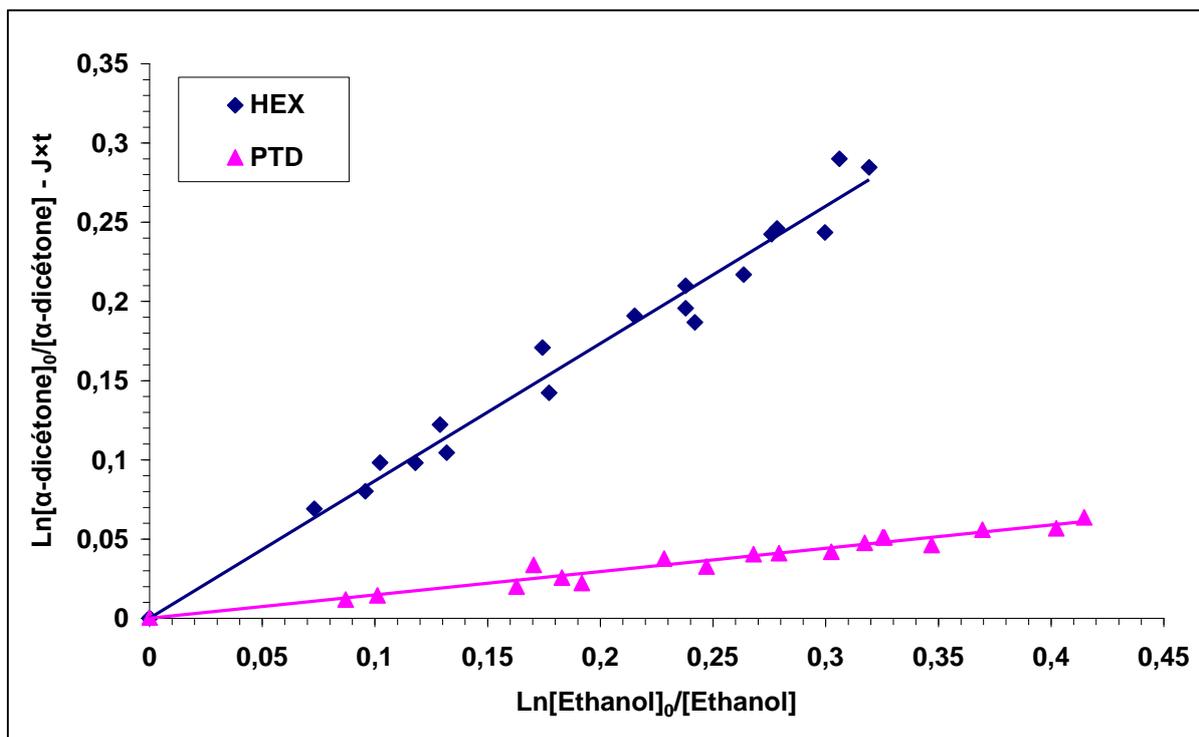


Figure 3- 28: Réaction de la PTD et de la HEX avec  $Cl^\bullet$  : cinétique relative en présence d'éthanol comme composé de référence.

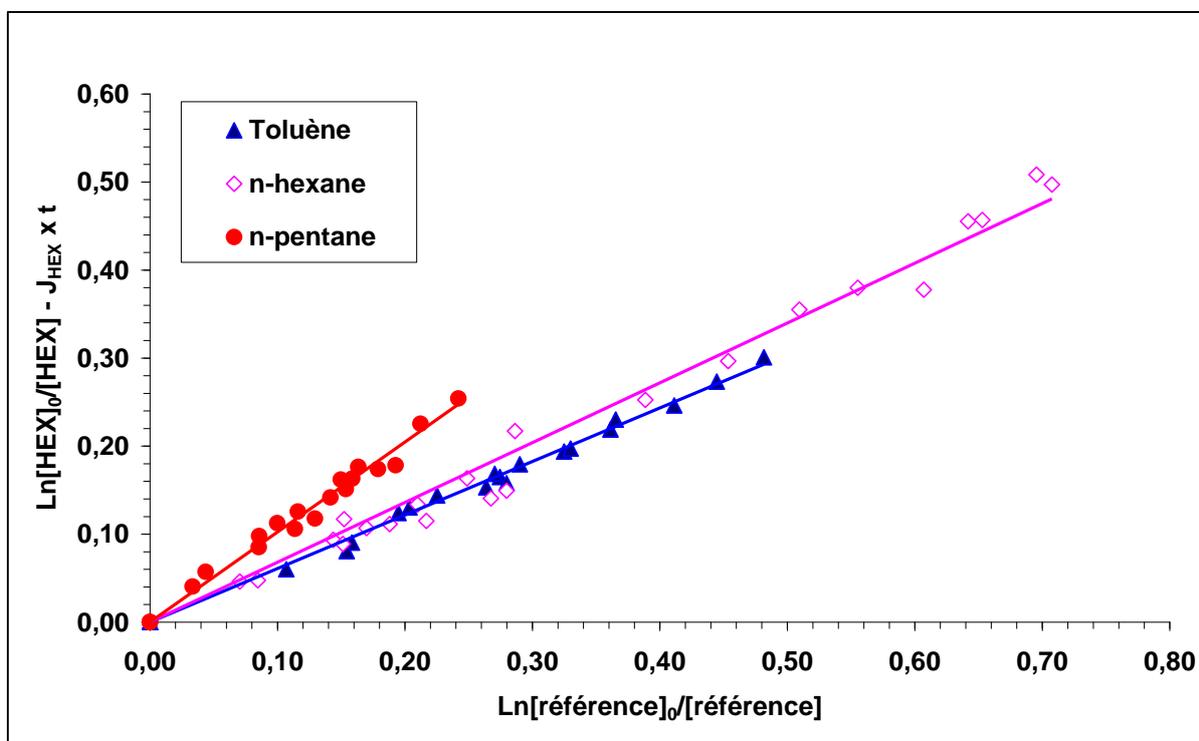


Figure 3- 29: Réaction HEX avec  $OH^\bullet$  : cinétique relative en présence de toluène, n-hexane et n-pentane utilisés comme composés de référence.

Les constantes de vitesse de  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$  avec la PTD et la HEX avec les conditions initiales sont reportées dans le Tableau 3-11.

$\alpha$ -dicétone	$[\alpha\text{-dicétone}]_0$ (ppm)	Réf	$[\text{Réf}]_0$ (ppm)	Nombre d'exp.	$k_{\alpha\text{-dicétone}}/k_{\text{réf}}$ $\pm 1\sigma$	$k_{\alpha\text{-dicétone}} \pm 1\sigma$ ( $\times 10^{12}$ )  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{molécule}^{-1}$
<b><i>Cl<sup>•</sup> + <math>\alpha</math>-dicétone</i></b>						
PTD	24 - 47	Ethanol	21 - 85	3	$0,15 \pm 0,04$	$13,44 \pm 2,20$
	28 - 47	Méthanol	37 - 73	3	$0,29 \pm 0,04$	$15,90 \pm 3,26$
					Moyenne	$14,67 \pm 3,84$
HEX	23 - 48	Ethanol	52 - 85	3	$0,86 \pm 0,02$	$82,56 \pm 13$
	28 - 37	Méthanol	42 - 87	3	$1,67 \pm 0,02$	$91,85 \pm 22$
					Moyenne	$87,20 \pm 25$
<b><i>OH<sup>•</sup> + 2,3-hexanedione</i></b>						
HEX	16 - 25	Toluène	15 - 31	3	$0,61 + 0,02$	$3,46 \pm 0,35$
	16 - 34	n-pentane	18 - 37	3	$1,02 + 0,02$	$3,99 \pm 0,45$
	8 - 34	n-hexane	8 - 14	3	$0,67 + 0,05$	$3,48 \pm 0,43$
					Moyenne	$3,64 \pm 0,71$

**Tableau 3- 11: Réactions  $\text{Cl}^\bullet/\text{OH}^\bullet$  avec  $\alpha$ -dicétones : conditions expérimentales et résultats obtenus en cinétique relative à 1 atm et  $297 \pm 2 \text{ K}$**

### 3- Discussion

A notre connaissance, les mesures rapportées ici constituent la première détermination des constantes de vitesse pour les réactions des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{Cl}^\bullet$  avec la HEX et la seconde détermination pour la réaction  $\text{Cl}^\bullet + \text{PTD}$ . La valeur de  $k_{\text{Cl-PTD}}$  déterminée dans ce travail est en excellent accord avec la seule valeur de la littérature de  $1,40 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Kaiser *et al.* 2010), valeur déterminée avec un seul composé de référence en utilisant la méthode relative. Nous contribuons ainsi à améliorer la précision sur cette constante. Pour la réaction de la HEX

avec OH•, un accord raisonnable a été trouvé entre les valeurs des constantes de vitesse obtenues à l'aide des différents composés de références. Les constantes déterminées par le toluène et le n-hexane sont en très bon accord, alors que celle déterminée avec le n-pentane est légèrement plus élevée que les autres. Une constante de vitesse moyenne a été calculée à partir des trois déterminations.

Les valeurs trouvées pour les réactions de Cl• et OH• avec les α-dicétones sont comparées dans le Tableau 3-12 et le Tableau 3-13 aux données de la littérature pour les alcanes et cétones qui présentent des structures similaires avec le même nombre de groupement CH<sub>x</sub> (CH<sub>x</sub> = CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>).

Espèce	Alcane k <sub>alcane</sub> × 10 <sup>12</sup>	Cétone k <sub>cétone</sub> × 10 <sup>12</sup>	α-dicétone k <sub>α-dicétone</sub> × 10 <sup>12</sup>	Nombre de CH <sub>x</sub>	k <sub>alcane</sub> /k <sub>cétone</sub>	k <sub>cétone</sub> /k <sub>α-dicétone</sub>
Cl•	Ethane k = 57,4 <sup>(a)</sup> CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Acétone k = 2,7 <sup>(a)</sup> CH <sub>3</sub> -C(O)-CH <sub>3</sub>	2,3-BUT k = 0,528 <sup>(e)</sup> CH <sub>3</sub> -C(O)-C(O)-CH <sub>3</sub>	2	21,25	5,11
Cl•	Propane k = 140 <sup>(a)</sup> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2-butanone k = 38 <sup>(e)</sup> CH <sub>3</sub> -C(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PTD k = 14,67 <sup>(f)</sup> CH <sub>3</sub> -C(O)-C(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	3,68	2,59
Cl•	Butane k = 209 <sup>(b)</sup> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2-pentanone k = 116 <sup>(d)</sup> CH <sub>3</sub> -C(O)-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HEX k = 87,20 <sup>(f)</sup> CH <sub>3</sub> -C(O)-C(O)-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4	2,58	1,33

<sup>(a)</sup> : (Sander *et al.* 2011)

<sup>(b)</sup> : (Anderson *et al.* 2007)

<sup>(c)</sup> : (Atkinson *et al.* 2006)

<sup>(e)</sup> : (Kaiser and Wallington 2007)

<sup>(d)</sup> : (Kaiser and Wallington 2007; Taketani *et al.* 2006; Takahashi *et al.* 2007)

<sup>(e)</sup> : (Cuevas *et al.* 2004)

<sup>(f)</sup> : Ce travail

**Tableau 3- 12: Tableau comparatif des constantes de vitesse avec Cl• déterminées pour PTD et HEX avec celles issue de la littérature pour des alcanes et cétones de même structure carbonée.**  
**2,3-BUT : 2,3-butanedione**

Espèce	Alcane $k_{\text{alcane}} \times 10^{12}$	Cétone $k_{\text{cétone}} \times 10^{12}$	$\alpha$ -dicétone $k_{\alpha\text{-dicétone}} \times 10^{12}$	Nombre de $\text{CH}_x$	$k_{\text{alcane}}/k_{\text{cétone}}$	$k_{\text{cétone}}/k_{\alpha\text{-dicétone}}$
$\text{OH}\cdot$	Ethane $k = 0,248$ <sup>(a)</sup> $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	Acétone $k = 0,18$ <sup>(a)</sup> $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$	2,3-BUT $k = 0,235$ <sup>(c)</sup> $\text{CH}_3\text{-C(O)-C(O)-CH}_3$	2	1,37	1,05
$\text{OH}\cdot$	Propane $k = 1,1$ <sup>(a)</sup> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	2-butanone $k = 1,22$ <sup>(a)</sup> $\text{CH}_3\text{-C(O)-C}_2\text{H}_5$	PTD $k = 2,25$ <sup>(d)</sup> $\text{CH}_3\text{-C(O)-C(O)-C}_2\text{H}_5$	3	0,90	0,54
$\text{OH}\cdot$	Butane $k = 2,22$ <sup>(a)</sup> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	2-pentanone $k = 4,1$ <sup>(b)</sup> $\text{CH}_3\text{-C(O)-C}_3\text{H}_7$	HEX $k = 3,64$ <sup>(e)</sup> $\text{CH}_3\text{-C(O)-C(O)-C}_3\text{H}_7$	4	0,54	1,13

<sup>(a)</sup> : (Atkinson *et al.* 2006)

<sup>(b)</sup> : (Atkinson 2000; Jiménez *et al.* 2004)

<sup>(c)</sup> : (Calvert *et al.* 2011)

<sup>(d)</sup> : (Szabó *et al.* 2011)

<sup>(e)</sup> : Ce travail

**Tableau 3- 13: Tableau comparatif des constantes de vitesse avec  $\text{OH}\cdot$  déterminées pour HEX avec celles issue de la littérature pour des alcanes et cétones de même structure carbonée, la PTD et la 2,3-BUT : 2,3-butanedione**

Les résultats obtenus avec PTD et HEX confirment la hausse des constantes de vitesses avec  $\text{OH}\cdot$  et  $\text{Cl}\cdot$  avec l'augmentation du nombre de groupements  $\text{CH}_x$  ( $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$ ) de la chaîne alkyle : ainsi pour les  $\alpha$ -dicétones :  $k_{2,3\text{-BUT}} < k_{2,3\text{-PTD}} < k_{2,3\text{-HEX}}$ . Cette augmentation est liée à l'augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être arrachés et à la présence d'atomes d'hydrogène sur des carbones secondaires, plus réactifs que ceux présents sur des carbones primaires.

### 3.1- Réactivité avec $\text{Cl}\cdot$

En comparant les constantes de vitesses des alcanes, des cétones et des  $\alpha$ -dicétones de même nombre de  $\text{CH}_x$ , on voit clairement que la présence d'un ou deux groupements carbonyles diminue d'une manière significative leur réactivité (rapports  $k_{\text{alcane}}/k_{\text{cétone}}$  et  $k_{\text{cétone}}/k_{\alpha\text{-dicétone}} > 1$ ).

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature montrant l'effet désactivant de la fonction  $-C=O$  sur la réactivité des H portés par le C en  $\alpha$  (Kaiser *et al.* 2010; Kaiser and Wallington 2007; Taketani *et al.* 2006; Cuevas *et al.* 2004; Albaladejo *et al.* 2003; Aranda *et al.* 2004; Olsson *et al.* 1997; Zhao *et al.* 2008). Cet effet désactivant du groupe carbonyle diminue toutefois avec l'allongement de la chaîne carbonée : ainsi, le rapport  $k_{\text{alcane}}/k_{\text{cétone}}$  passe de 21,25 (éthane/acétone) à 2,58 (butane/2-pentanone). Ceci est en accord avec la diminution de l'influence du  $-C=O$  sur les carbones en  $\beta$ ,  $\gamma$  etc. L'introduction d'un deuxième groupe carbonyle en ortho du premier dans les cétones diminue encore la réactivité, quoique d'une façon moins marquée : le rapport  $k_{\text{cétone}}/k_{\alpha\text{-dicétone}}$  passe de 5,11 (acétone/2,3-BUT) à 0,92 (2-pentanone/HEX).

Les données obtenues dans ce travail, en particulier les résultats de la réaction de  $Cl^\bullet$  avec les  $\alpha$ -dicétones, semblent indiquer que l'effet désactivant du groupement carbonyle est limité aux atomes H en position  $\alpha$  tel que revendiqué par (Taketani *et al.* 2006; Wallington *et al.* 1998).

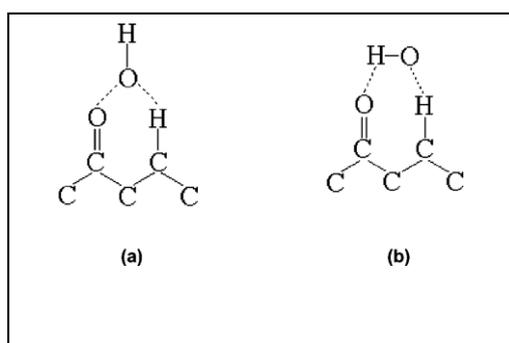
Christensen *et al.* (1998) ont observé que la réactivité de  $Cl^\bullet$  avec la 2,3-butanedione se produit par l'intermédiaire de deux voies : un arrachement direct d'un atome d'hydrogène et un processus d'addition-élimination, conduisant à la formation de  $CH_3C(O)Cl$  et  $CH_3C(O)^\bullet$ . Pour la réaction avec l'atome de chlore, Christensen *et al.* (1998) ont déterminé un rapport de branchement de 23% pour la voie d'addition-élimination avec une constante de vitesse de  $9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Si on suppose une constante de vitesse similaire pour la voie d'addition-élimination de  $Cl^\bullet + \alpha$ -dicétone, compte tenu des constantes de vitesses globales mesurées dans ce travail pour la PTD et HEX, on peut conclure que les réactions  $Cl^\bullet + PTD$  et  $Cl^\bullet + HEX$  procéderont essentiellement par un arrachement direct d'hydrogène. Pour la réaction  $Cl^\bullet +$  acétone, Nielsen *et al.* (2002) ont estimé à environ 1% le branchement vers la voie d'addition-élimination.

### 3.2- Réactivité avec $OH^\bullet$

Contrairement aux réactions avec  $Cl^\bullet$  où un important effet de désactivation du groupement carbonyle est observé, une telle tendance est peu voire pas observée dans le Tableau 3-13 pour les réactions avec  $OH^\bullet$  et semble difficilement compatible avec un pur processus d'arrachement d'hydrogène. En effet, à part pour la série éthane-acétone-2,3-butanedione où la réactivité diminue légèrement, pour les 2 autres séries, la réactivité augmente :  $k_{OH\text{-propane}} < k_{OH\text{-2-butanone}} < k_{OH\text{-PTD}}$  et  $k_{OH\text{-butane}} < k_{OH\text{-HEX}} < k_{OH\text{-2-pentanone}}$ . Ces résultats sont de prime abord surprenants puisque les énergies des liaisons C-H dans les cétones et les alcanes sont

approximativement égales (Atkinson *et al.* 1997) et on pourrait s'attendre que l'effet inductif attracteur du groupement carbonyle réduise la réactivité des cétones et  $\alpha$ -dicétones envers les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (réaction électrophile). Il a été suggéré que l'état de transition dans la réaction  $\text{OH}^\bullet +$  cétones est stabilisé par la formation d'un adduit (cycle à 6 (Figure 3-30 (a)) ou à 7 atomes (Figure 3-30 (b)) entre  $\text{OH}^\bullet$  et la cétone (par liaisons hydrogène) suivie d'une élimination d'une molécule d'eau (Calvert *et al.* 2011; Wallington and Kurylo 1987; Klamt 1996; Alvarez-Idaboy *et al.* 2004). Ainsi, l'effet inductif attracteur du groupe carbonyle responsable de la désactivation des hydrogènes sur le C en position  $\alpha$  est contrebalancé par la stabilisation de l'état de transition par une liaison hydrogène. Pour l'atome de  $\text{Cl}^\bullet$ , cet état de transition n'est pas possible et la réduction de la réactivité est une conséquence de l'effet inductif du groupement carbonyle. Notons que les processus d'arrachement directs, c'est-à-dire en une seule étape, sont caractérisés par des fortes énergies d'activation qui induisent des dépendances en température marquées et positives, alors que les processus d'addition-élimination présentent des énergies d'activation apparente proche de zéro voire négatives (Calvert *et al.* 2011).

Ces résultats renforcent donc les précédentes études de la littérature sur l'existence de deux mécanismes d'attaque du radical  $\text{OH}^\bullet$  avec les cétones et les dicétones : un mécanisme d'arrachement direct d'un atome d'hydrogène et un mécanisme précédé par la formation d'un complexe réactif à 6 ou 7 atomes qui contrebalance l'effet désactivant du groupe carbonyle sur les hydrogènes des C en position  $\alpha$ .



**Figure 3- 30: Structure du complexe réactif à 6 et à 7 atomes entre le radical  $\text{OH}^\bullet$  et les composés carbonylés d'après (Alvarez-Idaboy *et al.* 2004)**

## Partie 4 : Implications atmosphériques et conclusion

Les fréquences de photolyse déterminées dans le présent travail sont spécifiques à nos conditions expérimentales utilisées et ne peuvent pas être directement appliquées pour l'estimation de la durée de vie atmosphérique. Les valeurs des fréquences de photodissociation des  $\alpha$ -dicétones correspondant à des conditions atmosphériques peuvent être déterminées en utilisant la fréquence de  $\text{NO}_2$  dans la troposphère  $k_{\text{NO}_2}^{\text{atm}}$  selon l'équation :

$$k_{\alpha\text{-dicéto}}^{\text{atm}} = k_{\alpha\text{-dicéto}} \times \frac{k_{\text{NO}_2}^{\text{atm}}}{k_{\text{NO}_2}} \quad (1)$$

Pour  $\text{NO}_2$ , le 1<sup>er</sup> juillet à midi, 40 N° et avec un ciel sans nuage, la fréquence de photolyse de  $\text{NO}_2$  est de  $29 \text{ h}^{-1}$  (Seinfeld and Pandis 1998). En utilisant les valeurs de fréquence de photolyse  $k_{\alpha\text{-dicéto}}$  et  $k_{\text{NO}_2}$  mesurées dans la chambre de simulation atmosphérique, on peut en déduire les fréquences de photolyse de la PTD et de la HEX dans la troposphère. La durée de vie des  $\alpha$ -dicétones peut ensuite être déterminée selon l'équation suivante :

$$\tau_{\alpha\text{-dicéto}}^{\text{atm}} = \frac{1}{k_{\alpha\text{-dicéto}}^{\text{atm}}} \quad (2)$$

Par rapport aux oxydants  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{Cl}^\bullet$ , les durées de vie de la PTD et de la HEX sont calculées à travers les constantes de vitesse et la concentration moyenne en oxydant selon :

$$\tau_{\alpha\text{-dicéto}} = \frac{1}{[\text{X}] \times k_{\text{X-}\alpha\text{-diketone}}} \quad \text{avec } \text{X} = \text{OH}^\bullet / \text{Cl}^\bullet \quad (3)$$

Les durées de vies des  $\alpha$ -dicétones étudiées ainsi calculées sont reportées dans le Tableau 3-14 en utilisant les concentrations moyennes suivantes :  $[\text{OH}^\bullet] = 2 \times 10^6$  (moyenne 12 h) (Atkinson 2000),  $[\text{Cl}^\bullet] = 10^5$  (en zone côtière, (Spicer *et al.* 1998)) :

	$\tau_{\text{photolyse}}$ (heure)	$\tau_{\text{OH}}$ (jours)	$\tau_{\text{Cl}}$ (jours)
<i>Composé</i>			
2,3-pentanedione	2,4	2,6 <sup>a</sup>	7,5
2,3-hexanedione	2,6	1,6	1,3

<sup>a</sup>: durée de vie déterminée par Szabó *et al.* (2011)

**Tableau 3- 14: Durées de vie de la PTD et de la HEX par rapport à la photolyse, OH<sup>•</sup> et Cl<sup>•</sup>.**

Un temps de vie par photolyse dans l'atmosphère très court d'environ 2,4 h pour la PTD et de 2,6 h pour la HEX sont obtenues, confirmant la prédominance de la photolyse dans le devenir des  $\alpha$ -dicarbonylés devant l'oxydation par OH<sup>•</sup> et Cl<sup>•</sup>. Ces valeurs sont en bon accord avec l'estimation approximative de 1 h déterminée par Szabó *et al.* (2011) à partir des sections efficaces et d'un rendement quantique moyen supposé de 0,1. Ces durées de vie sont du même ordre de grandeur que celles d'autres  $\alpha$ -dicarbonylés : 3,5 h pour le glyoxal (Plum *et al.* 1983; Tadić *et al.* 2006), 2 à 4 h pour le méthylglyoxal (Plum *et al.* 1983; Koch and Moortgat 1998) et 1 h pour le biacétyl (Calvert *et al.* 2011).

Il est donc clair que la photolyse est le processus de dégradation atmosphérique dominant pour le devenir des  $\alpha$ -dicarbonylés aliphatiques avec des rendements quantiques globaux significatifs d'environ 20%. Ces composés, une fois émis ou formés dans la troposphère, auront des impacts à l'échelle locale, avec une formation directe des radicaux contribuant à la formation de l'ozone, de PAN et la modification de la capacité oxydante de la troposphère. A notre connaissance, la présente étude sur la réactivité des dicétones dans la troposphère est la première étude de détermination de la durée de vie de la HEX dans la troposphère et la première étude des produits de photolyse de la PTD et de la HEX.

La photolyse de la PTD a aussi été étudiée pour la première fois en fonction de la pression. Une légère dépendance du rendement quantique global avec la pression a été montrée. Les rendements quantiques déterminés dans les deux chambres de simulation atmosphérique souple et rigide à pression atmosphérique sont en très bon accord. Comme à pression atmosphérique, à basse pression (jusqu'à 50 Torr) la photolyse est initiée par rupture homolytique de la liaison C(O)-C(O) suite à l'absorption d'un photon. Le rendement quantique d'environ 28% déterminé à pression nulle montre que les processus non dissociatifs sont importants pour la PTD.

# Chapitre 4 : Photolyse des hydroxycétones

# 1- Bibliographie sur les hydroxycétones $\geq C_4$

## 1.1- Sources atmosphériques

Les composés hydroxycarbonylés  $\geq C_4$  constituent une catégorie importante de la famille de COVO. Les sources de ces COV sont très variées. Ces composés sont utilisés dans un certain nombre de secteurs industriels comme l'agroalimentaire et dans la synthèse de composés chimiques et pharmaceutiques et par la suite, ils peuvent être émis directement dans l'atmosphère. Par exemple la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P) est utilisée comme solvant pour la peinture, les revêtements, les adhésifs, les pesticides et aussi comme intermédiaire en synthèse organique ([www.scorecard.org](http://www.scorecard.org)). Ce composé est produit aux USA avec une production annuelle de 500 t par an. L'agence fédérale NIOSH mentionne dans son rapport en 2003 sur l'évaluation des risques d'utilisation de divers arômes et colorants sur la santé des employés d'une usine agroalimentaire la présence de 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) et 1-hydroxy-2-butanone dans l'air ambiant. De plus, les  $\alpha$ -hydroxycétones entrent dans la fabrication des produits pharmaceutiques (Calam *et al.* 2013).

En plus de leurs émissions primaires, les hydroxycétones sont des polluants secondaires présents dans l'atmosphère suite à la photo-oxydation des COV primaires. En effet, quelques études des produits de réactivité des alcanes avec une longue chaîne carbonée avec le radical  $OH^\bullet$  (Reisen *et al.* 2005; Atkinson *et al.* 2008; Aschmann *et al.* 2012) indiquent la formation des composés 1,4-hydroxycarbonylés comme produits majeurs en présence et en absence de NO. Cette formation est attribuée à un mécanisme impliquant l'isomérisation des radicaux alcoxy à travers la formation d'un complexe à 6 atomes (passage par un 1-5-H), qui conduit par la suite à la formation des composés 1,4-hydroxycarbonylés. A titre d'exemple, les rendements molaires de formation de 1,4-hydroxycarbonylés sont de l'ordre de 11% pour le 2,3-diéthylhexane et de 54% pour le n-pentane (Atkinson *et al.* 2008). Les composés  $\beta$ -hydroxycarbonylés sont produits principalement à partir de la photo-oxydation des alcènes suite à la réaction de radicaux hydroxyalkoxy avec  $O_2$  (Tuazon *et al.* 1998; Aschmann *et al.* 2000b), radicaux qui ne peuvent pas subir d'isomérisation impliquant la formation d'un complexe à 6 atomes. Par ailleurs, la dégradation de certains composés oxygénés tel que les diols par le radical  $OH^\bullet$  forme des hydroxycétones avec des rendements molaires entre 50 et 90% (Bethel *et al.* 2001; 2003). Un exemple de mécanisme de formation de 1-hydroxy-2-butanone à partir de l'oxydation du 1,2-butanediol par  $OH^\bullet$  est présenté dans la Figure 4-1. Un mécanisme analogue mène à la formation de 3-hydroxy-2-butanone à partir de la réaction  $OH^\bullet$  avec le 2,3-butanediol (Bethel *et al.* 2003).

On constate la grande variété des sources d'émissions primaires et secondaires des hydroxycétones, soulignant ainsi l'importance de connaître leur chimie dans l'atmosphère.

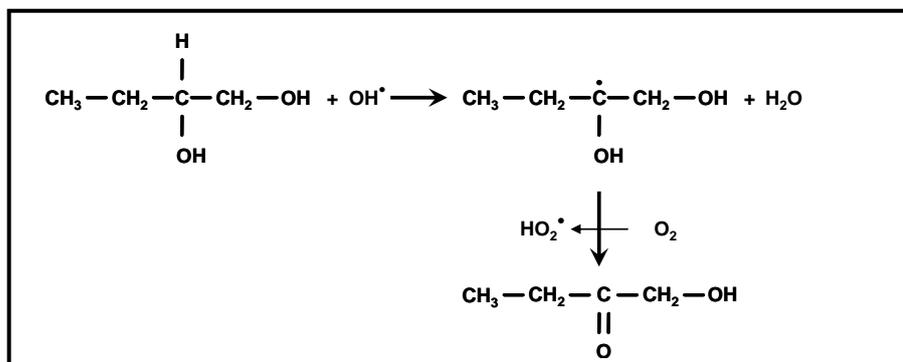


Figure 4- 1: Mécanisme de formation de 1-hydroxy-2-butanone à partir de la réaction  $\text{OH}^\bullet + 1,2$ -butanediol, d'après (Bethel et al. 2003)

## 1.2- Mesures atmosphériques

Des campagnes de terrain ont mis en évidence la présence d'hydroxycétones dont la chaîne carbonée est supérieure à 4 carbones. A titre d'exemple, la 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) a été identifiée lors d'une campagne de terrain à Davis en Californie (Spaulding and Charles 2002), alors que la 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P) et la 3H3M2B ont été identifiées à San Francisco (Destailats *et al.* 2002). La présence d'un groupement carbonyle et d'une fonction -OH confère à ces composés une solubilité élevée dans l'eau. La présence de ces composés a aussi pu être mise en évidence dans la neige et les précipitations avec des concentrations comparables à celle des acides carboxyliques, composés très solubles dans les gouttelettes d'eau (Matsunaga and Kawamura 2000).

Il est important de noter que la difficulté d'observer les hydroxycarbonylés avec une longue chaîne carbonée pendant les campagnes de terrain ne veut pas forcément dire absence dans l'atmosphère, mais peut être liée à la difficulté d'analyse en utilisant des techniques conventionnelles sans passer par une étape de dérivation. En effet,

- les hydroxycétones présentent très souvent des caractères d'instabilité thermique et de sensibilité à l'humidité relative ;
- les techniques conventionnelles du type GC-FID ne sont pas toujours bien adaptées à leur analyse. L'utilisation des agents de dérivation comme la O-

(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine (PFBHA) et le PFBHA/bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) suivie d'analyse avec HRGC/ITMS (High-Resolution Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectroscopy) peut être une solution pour analyser ces composés (Destailats *et al.* 2002).

- les hydroxycétones sont peu volatiles, ce qui peut poser problème en particulier à basse température. Une utilisation de cellules à réflexion multiple de type White peut être nécessaire dans les études de réactivité en laboratoire permettant de détecter ces espèces à l'état de trace.

### 1.3- Absorption dans l'UV et photolyse

Il est bien connu que la présence d'une ou plusieurs fonctions carbonyles (C=O) confère aux COV des propriétés d'absorption du rayonnement proche UV particulières dans le domaine spectral 200-500 nm suite à une transition de type  $n \rightarrow \pi^*$ . Ainsi, le devenir atmosphérique de ces composés peut être grandement affecté par le processus de photolyse. La Figure 4-2 présente les spectres d'absorption de quelques hydroxycétones et mono-carbonylés. Les spectres de ces composés sont semblables dans la forme et présentent une bande d'absorption continue qui s'étend jusqu'à 340 nm avec un maximum d'absorption entre 265 – 290 nm. Les valeurs des sections efficaces indiquées sont issues de Messaadia *et al.* (2012) et des valeurs recommandées de IUPAC (2013) pour l'acétone et l'acétaldéhyde. La position de l'absorption maximale est légèrement influencée par l'emplacement du groupement hydroxyle par rapport à la fonction carbonyle, ce qui pourrait avoir une incidence sur l'importance de la photolyse pour chaque hydroxycétone. Quelques articles de la littérature ont calculé des limites supérieures des fréquences de photolyse de quelques hydroxycétones (en utilisant des rendements quantiques de l'unité sur toute la plage spectrale) et suggèrent que ces composés ont un caractère photolabile et peuvent par la suite subir une photolyse dans l'atmosphère similaire à d'autres composés hydroxycarbonylés tel que l'hydroxyacétone (Orlando *et al.* 1999) et le glycolaldéhyde (Bacher *et al.* 2001; Magneron *et al.* 2005). Ce processus de perte par photolyse pourrait être important dans l'atmosphère pour ces espèces entre 290 nm et 340 nm, ce qui pourrait rendre leur photolyse compétitive par rapport à leur réaction avec les oxydants atmosphériques ou les pertes par des processus physiques. Au-delà de 340 nm, la photolyse devient négligeable en raison de la faible absorption des composés.

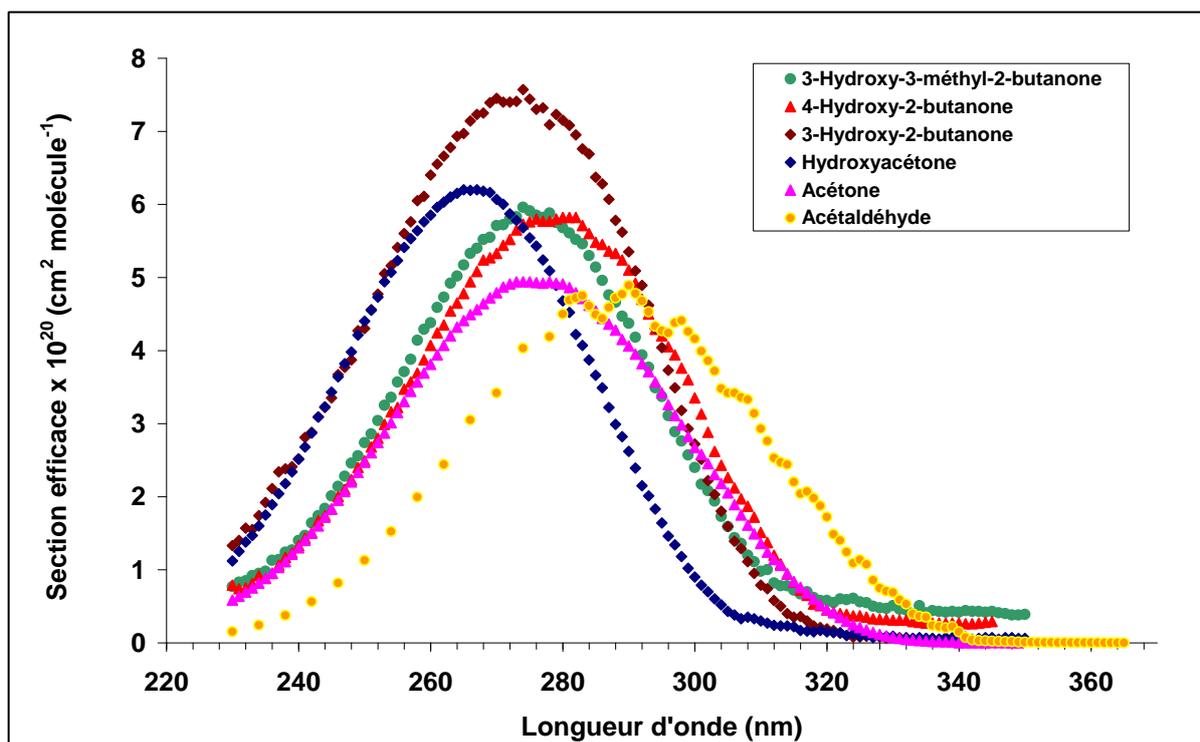


Figure 4- 2: Spectres d'absorption de quelques hydroxycétones (Messaadia et al. 2012) et de monocarbonylés (IUPAC 2013).

#### 1.4- Réactivité des hydroxycétones avec les radicaux OH, NO<sub>3</sub> et Cl

Le nombre d'études de la réactivité des hydroxycétones ( $\geq C_4$ ) effectuées à ce jour est relativement faible. Les Tableaux 4-1, 4-2 et 4-3 contiennent une synthèse des données cinétiques de réaction de quelques hydroxycétones avec OH<sup>•</sup>, NO<sub>3</sub><sup>•</sup> et Cl<sup>•</sup>, et la photolyse. La réactivité avec l'ozone est négligeable (Aschmann *et al.* 2000a).

Composé	$k / 10^{-12}$	Technique	Référence	$\tau$ /jours
1-hydroxy-2-butanone	$6,9 \pm 1,5$	RR (octane)	(Aschmann <i>et al.</i> 2000a)	1,5
	$8,2 \pm 1,8$	RR (1,2-butanediol)	(Baker <i>et al.</i> 2004)	
	$7,6 \pm 2,0$	moyenne		
3-hydroxy-2-butanone	$9,3 \pm 1,5$	RR (octane)	(Aschmann <i>et al.</i> 2000a)	1,2
	$9,6 \pm 3,0$	RR (benzaldéhyde)	(Messaadia <i>et al.</i> 2013)	
	$9,45 \pm 3,5$	moyenne		
4-hydroxy-2-butanone	$8,1 \pm 1,8$	RR (octane)	(Aschmann <i>et al.</i> 2000a)	1,1
	$13,9 \pm 2,8$	RR (octane)	(Baker <i>et al.</i> 2004)	
	$4,8 \pm 1,2$	AR	(Dib <i>et al.</i> 2013)	
	$13,1 \pm 3,0$	RR (benzaldéhyde)	(Messaadia <i>et al.</i> 2013)	
	$11,3 \pm 3,1$	moyenne		
5-hydroxy-2-pentanone	$15 \pm 4$	RR (4-méthyl-2-pentanone)	(Aschmann <i>et al.</i> 2003)	0,7
	$16 \pm 8$	RR (pentane)	(Baker <i>et al.</i> 2005)	
	$15,5 \pm 4,0$	Moyenne		
4-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	$14,6 \pm 3,0$	RR (octane)	(Aschmann <i>et al.</i> 2000a)	0,8
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	$0,85 \pm 0,33$	RR (octane)	(Aschmann <i>et al.</i> 2000a)	14
5-hydroxy-2-hexanone	$22 \pm 6$	RR (hexane)	(Baker <i>et al.</i> 2005)	0,5
4-hydroxy-3-hexanone	$13,6 \pm 2,8$	RR (octane)	(Aschmann <i>et al.</i> 2000a)	0,8
3-hydroxy-3-hexanone	$17 \pm 8$	RR (hexane)	(Baker <i>et al.</i> 2005)	0,7
4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone	$3,8 \pm 1,1$	RR (butane)	(Atkinson and Aschmann 1995)	3
	$3,8 \pm 0,6$	RR (trois références)	(Magneron <i>et al.</i> 2003)	
	$< 4,1$	RR (2-méthyl-2,4-pentanediol)	(Baker <i>et al.</i> 2004)	
	$4,5 \pm 1,5$	AR	(Sleiman <i>et al.</i> 2013)	
	$4,03 \pm 0,35$	Moyenne		

RR : Méthode relative

AR : Méthode absolue

$[\text{OH}\cdot] = 1,0 \times 10^6$  radical  $\text{cm}^{-3}$  (concentration moyenne sur 24 heures) (Hein *et al.* 1997; Prinn *et al.* 2003)

**Tableau 4- 1: Compilation des constantes de vitesse connues ( $k$ ,  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction du radical  $\text{OH}\cdot$  avec les hydroxycétone et temps de vie correspondant  $\tau$ .**

Composé	k /10 <sup>-16</sup>	Technique	Moyenne	τ /jours
1-hydroxy-2-butanone	≤ 6,6	RR (1-butène)	6,0 ± 2,4	77
	6,5 ± 4,6	RR (crotonaldéhyde)		
	5,5 ± 2,3	RR (méthacroléine)		
3-hydroxy-2-butanone	6,9 ± 2,0	RR (1-butène)	7,8 ± 2,0	59
	6,7 ± 2,1	RR (crotonaldéhyde)		
	9,9 ± 1,5	RR (méthacroléine)		
4-hydroxy-2-butanone	≤ 19	RR (1-butène)	16 ± 5	28
	16 ± 3	RR (méthacroléine)		
4-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	≤ 17	RR (1-butène)	16 ± 5	28
	16 ± 3	RR (méthacroléine)		
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	< 2,7	RR (1-butène)	< 2,3	> 201
	< 2,3	RR (méthacroléine)		
4-hydroxy-3-hexanone	16 ± 4	RR (1-butène)	14 ± 3	33
	12 ± 3	RR (crotonaldéhyde)		
	13 ± 3	RR (méthacroléine)		

[NO<sub>3</sub>•] = 2,5×10<sup>8</sup> radical cm<sup>-3</sup> (concentration moyenne sur 24 heures) (Atkinson 1991)

*Tableau 4- 2: Compilation des constantes de vitesse connues (k, cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) pour la réaction du radical NO<sub>3</sub>• avec les hydroxycétones (≥ C<sub>4</sub>), d'après (Aschmann et al. 2000a) et temps de vie correspondants τ.*

Composé	k / 10 <sup>-11</sup>	Technique	Moyenne	Référence	$\tau$ /jours
3-hydroxy-2-butanone	5,28 ± 1,1	RR (éthane)	4,90 ± 0,45	(Messaadia <i>et al.</i> 2013)	236
	4,60 ± 0,3	RR (cyclohexane)			
	4,47 ± 0,4	RR (1,3-dioxolane)			
4-hydroxy-2-butanone	13,5 ± 3,0	RR (éthane)	14,5 ± 1,5	(Messaadia <i>et al.</i> 2013)	80
	16,1 ± 3,5	RR (cyclohexane)			
	13,9 ± 2,0	RR (éthylformate)			
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	11,4 ± 1,7	propène	11,3 ± 1,7	(Sleiman <i>et al.</i> 2014)	102
	10,6 ± 2,0	1,3-butanediène			

[Cl•] = 1,0×10<sup>3</sup> atome cm<sup>-3</sup> (concentration moyenne sur 24 heures) (Singh *et al.* 1996).

**Tableau 4- 3: Compilation de constantes de vitesse connues ( $k$ , cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) pour la réaction du radical Cl• avec les hydroxycétones, d'après (Messaadia *et al.* 2013; Sleiman *et al.* 2014) et temps de vie correspondants  $\tau$ .**

A notre connaissance, seules trois études mécanistiques ont été réalisées pour les hydroxycétones > C<sub>4</sub>. La première étude a été faite par Magneron *et al.* (2003) sur la réactivité de la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P). Les expériences menées à Euphore ont montré que la photolyse de 4H4M2P est négligeable dans la troposphère. La réaction avec OH•, principal processus de dégradation dans la troposphère, conduit à l'acétone avec un rendement de ~100%. Une deuxième étude des produits de dégradation de 4H4M2P par le radical OH• a été réalisée par Sleiman *et al.* (2013) et les résultats sont en accord avec l'étude précédente de (Magneron *et al.* 2003). Récemment une troisième étude apparue en juillet pendant la rédaction de ce manuscrit met en évidence la production d'acide acétique et de 2,3-butanedione comme produits majoritaires de dégradation de 3H3M2B par l'atome de Cl• avec des rendements molaires d'environ 43% et de 17%, respectivement (Sleiman *et al.* 2014).

## 1.5 Conclusions

L'analyse des données présentées précédemment, notamment en 1.3 et 1.4, met en évidence que :

- la plupart de ces composés ont une réactivité efficace le jour, essentiellement avec le radical OH•, et une réactivité faible la nuit (avec NO<sub>3</sub>•) ;

- la grande disparité de la réactivité des différents composés étudiés avec une durée de vie par rapport à OH• entre 0,7 jours pour la 5-hydroxy-2-pentanone et 14 jours pour la 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone). Cette différence de réactivité est évidemment liée à leurs structures différentes ;
- mis à part pour la 5-hydroxy-2-pentanone, les constantes cinétiques du radical OH• avec les 1,4-hydroxycétones ont été déterminées par la méthode relative avec un seul composé de référence. Par ailleurs, la non-disponibilité commerciale des standards de plusieurs de ces composés fait qu'une génération in situ est souvent nécessaire ;
- la plupart de ces composés sont dégradés pendant le jour avec de temps de vie atmosphérique relativement long. Ils peuvent donc être transportés, avec un impact national voire continental ;
- à part l'étude de Magneron *et al.* (2003), il y a absence totale de données sur l'importance de la voie de photolyse comme processus possible d'élimination de ces composés dans l'atmosphère et sur les rendements quantiques. L'étude de Messaadia *et al.* (2012) suggère que la photolyse pourrait être importante pour certains composés.

Une caractérisation plus détaillée du devenir atmosphérique des hydroxycétones est clairement nécessaire pour apporter des informations pour notre compréhension de l'implication de ces espèces dans la chimie de l'atmosphère, et la poursuite de l'optimisation des modèles de chimie de l'atmosphère pour l'amélioration des prévisions de la qualité de l'air. En effet, la combinaison des informations tirées des spectres d'absorption de ces composés, qui montrent que les maximums d'absorption de ces composés sont situés entre 265 – 340 nm, et les rendements quantiques significatifs estimés pour l'hydroxyacétone (Orlando *et al.* 1999), confère à ces composés une photo-labilité qui pourrait être significative dans l'atmosphère. Par conséquent, la photolyse des composés hydroxycétones pourrait être un processus compétitif à leur dégradation par le radical OH•, surtout pour les composés dont le temps de vie troposphérique par rapport à OH• est relativement long (3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone, 1-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-2-butanone et 4-hydroxy-2-butanone).

Parmi les nombreuses hydroxycétone, 2 composés ont particulièrement retenu notre attention :

- 1- La 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) : la réactivité de cette  $\alpha$ -hydroxycétone avec  $\text{OH}^\bullet$  est faible ( $9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ; par conséquent, le processus de photolyse pourrait être compétitif.
- 2- La 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) : c'est une  $\beta$ -hydroxycétone qui présente une réactivité beaucoup plus élevée avec  $\text{OH}^\bullet$  ( $1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Pour ces deux composés, les spectres d'absorption UV sont connus (Messaadia *et al.* 2012), ce qui permettra de déterminer un rendement quantique effectif. Par ailleurs, les deux composés sont disponibles dans le commerce.

Les résultats seront discutés en trois parties : la première partie sera consacrée à l'étude de la photolyse de la 3H3M2B. Dans la seconde partie, nous nous intéresserons à l'étude de la photolyse de la 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) afin de tirer des premières informations sur l'influence de la structure sur l'importance de la voie de la photolyse. Dans ces deux parties, nous présenterons les cinétiques de photolyse, les rendements quantiques globaux et les produits d'oxydation obtenus dans nos conditions expérimentales (270-390 nm), puis nous proposerons un mécanisme de photolyse de ces deux composés dans l'atmosphère en régime pauvre en  $\text{NO}_x$ . La détermination du temps de vie, l'implication atmosphérique de ces composés, les rendements quantiques globaux de 3H3M2B et 4H2B dans l'atmosphère et l'influence de la structure sur la contribution de la voie de photolyse seront traités dans la troisième partie.

## 2. Photolyse de la 3H3M2B

### 2.1- Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées uniquement dans la chambre de simulation souple en présence et en absence d'un piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  à 300 K et à pression atmosphérique. Quelques tests ont été effectués avec la chambre rigide mais nous n'avons pas réussi à détecter la 3H3M2B par spectrométrie de masse on-line. Le cyclopentane, le cyclohexane, le m-xylène et le CO ont été utilisés comme piègeurs des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , composés qui n'interfèrent pas (ou peu) avec le pic de la 3H3M2B. Les concentrations initiales en 3H3M2B ont varié entre 9 et 60 ppm. Dans toutes les expériences, les concentrations en piègeur étaient telles que les vitesses de réaction des piègeurs avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  étaient au moins 10 fois plus élevées que celle avec la 3H3M2B. Les lampes émettant entre 270 et 390 nm ont été utilisées. Avant l'allumage des lampes, le réacteur préparé était laissé au repos dans l'obscurité pendant 1 à 1,5h.

### 2.2- Tests préliminaires

Des tests préliminaires ont été réalisés dans le but de vérifier la stabilité des composés étudiés seuls dans le noir, dans un intervalle de temps s'étendant sur environ 8h. Ces tests montrent que, dans nos conditions expérimentales, aucune perte significative de 3H3M2B dans l'obscurité n'a été observée pendant 8h (< 1%). En outre, des tests de pertes possibles des produits de réaction par photolyse ont été réalisés. Les résultats ont montré que la photolyse pourrait être importante dans le cas du formaldéhyde, de l'acétone et de la 2,3-butanedione avec des constantes de perte de 31%, 7% et 4% par heure, respectivement. Dans ce qui suit, toutes les concentrations rapportées de formaldéhyde, d'acétone et de 2,3-butanedione ont été corrigées pour le dépôt à la paroi et la photolyse selon les taux déterminés dans les expériences de test. Par ailleurs, la photolyse de l'acétone est une source additionnelle de formaldéhyde avec un rendement molaire moyen de 58% (déterminé dans nos conditions). Cette source secondaire est prise en compte pour la correction du rendement de formaldéhyde. Pour le méthanol et l'acide acétique, aucune perte significative n'a été observée durant la durée d'une expérience.

### 2.3- Cinétiques de photolyse

Les fréquences de photolyse ont été déterminées en utilisant 9 lampes fluorescentes en suivant les décroissances de la 3H3M2B en présence et en absence d'un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Le principe de détermination des fréquences de photolyse est bien détaillé dans la partie

concernant la photolyse de  $\alpha$ -dicétones (Chapitre 3). Les concentrations de 3H3M2B ont été suivies par FTIR en cellule de White entre les plages spectrales  $1210\text{-}1068\text{ cm}^{-1}$  et  $1023\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$  en absence et en présence de cyclohexane, cyclopentane ou CO comme piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Les études menées en présence d'un excès de m-xylène et de CO ont été suivies analytiquement par TD-GC-FTIR-FID. La concentration de 3H3M2B a été déterminée à partir du facteur de réponse calculé par la procédure d'étalonnage externe, en utilisant des standards de 3H3M2B. Les résultats des cinétiques de photolyse sont illustrés sur les Figures 4-3 et 4-4 et montrent une excellente linéarité. La pente de chaque droite fournit la fréquence de photolyse dans les conditions expérimentales identifiées.

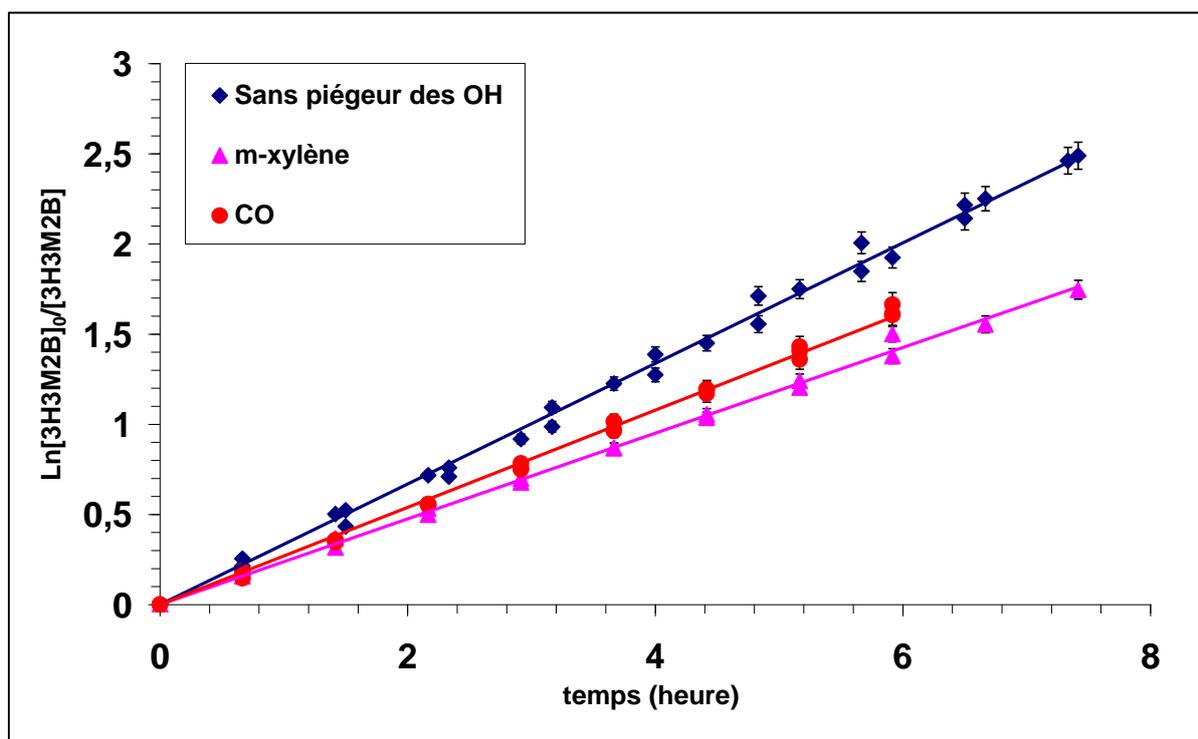


Figure 4- 3: Cinétiques de photolyse de la 3H3M2B en présence et en absence de piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  avec un suivi analytique de la 3H3M2B par GC-FID.

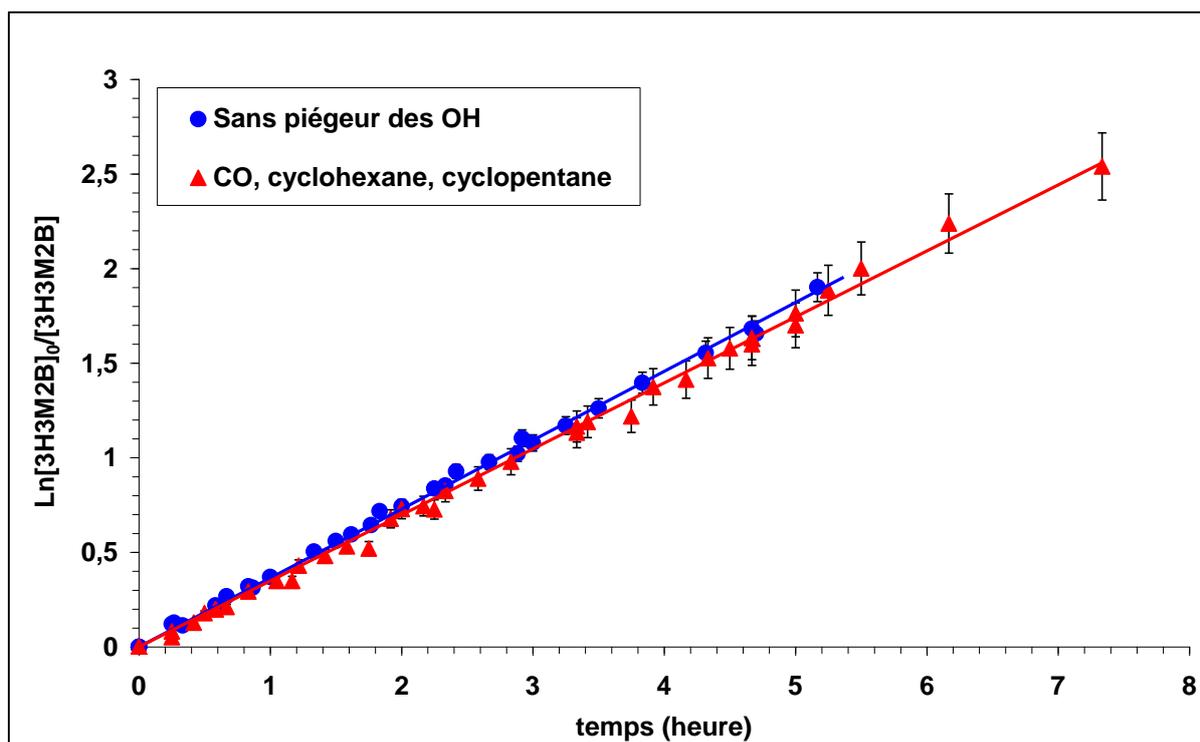


Figure 4- 4: Cinétiques de photolyse de 3H3M2B en présence et en absence de piègeur des radicaux OH• avec un suivi analytique de la 3H3M2B par FTIR-cellule de White.

Les fréquences de photolyse déterminées à partir de ces graphes sont reportées dans le Tableau 4-4.

Expériences de photolyse – Analyse de la 3H3M2B par				
	GC-FTIR-FID		FTIR- cellule de White	
Nombre d'exp	4	2 <sup>a</sup> /3 <sup>b</sup>	4	4 <sup>c</sup>
Avec ou sans piègeur	Sans piègeur	Avec piègeur	Sans piègeur	Avec piègeur
[3H3M2B] <sub>0</sub> (ppm)	18 - 52	15 - 52	19 - 60	9 - 42
J <sub>phot</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,33 ± 0,02	0,24 <sup>a</sup> ± 0,02 0,27 <sup>b</sup> ± 0,02	0,37 ± 0,03	0,33 ± 0,02

<sup>a</sup>: en présence de m-xylène.

<sup>b</sup>: en présence de CO.

<sup>c</sup>: en présence de CO, cyclohexane et cyclopentane.

Tableau 4- 4: Fréquences de photolyse de la 3H3M2B obtenues dans différentes conditions expérimentales en fonction du type d'analyse de la 3H3M2B.

D'après le Tableau 4-4, pour les expériences suivies par GC-FTIR-FID, la fréquence de photolyse moyenne de 3H3M2B déterminée en absence d'un piègeur des radicaux OH• correspond à une augmentation de 23 à 40% par rapport à celle trouvée en présence de CO et m-xylène, respectivement. Cette augmentation semble indiquer une production des radicaux OH• au cours du mécanisme chimique. Il faut noter aussi que le suivi des produits de réaction du mélange réactionnel par prélèvement sur cartouche à 3 lits d'adsorbant (Carbotrap B, C et Carbosieve S-III) suivie d'une analyse par GC-FID/MS montre la formation des couples cyclopentanone/cyclopentanol et cyclohexanone/cyclohexanol dans les expériences de photolyse en présence de cyclopentane et cyclohexane, respectivement. Il est bien connu que ces composés sont les produits de la réaction de OH• avec le cyclopentane et le cyclohexane (Rowley *et al.* 1991; Aschmann *et al.* 1997). La légère différence entre les fréquences de photolyse déterminées en présence de CO et m-xylène semble être non significative si on considère les incertitudes.

Les résultats des études cinétiques en absence d'un piègeur menées par GC-FTIR-FID et FTIR-cellule de White sont quasi-similaires en tenant compte des incertitudes. Par contre, les expériences avec piègeurs présentent une différence de  $J_{\text{phot}}$  de l'ordre de 30% qui pourrait être due à une interférence entre les pics IR de 3H3M2B et des piègeurs. En effet, les bandes saturées des piègeurs (dont les concentrations sont en excès) interfèrent avec la bande la plus intense de la 3H3M2B utilisée dans les expériences sans piègeurs. Par conséquent, nous avons dû quantifier la 3H3M2B par une bande moins intense, ce qui pourrait expliquer la différence entre les résultats obtenus avec FTIR-cellule de White et GC-FTIR-FID. Pour cette raison aussi, nous avons davantage confiance dans les résultats obtenus par GC-FTIR-FID.

La concentration photo-stationnaire des radicaux OH• estimée à partir de la constante de vitesse de  $\text{OH}\bullet + 3\text{H3M2B}$  et de la différence des fréquences de photolyse en présence et en absence d'un piègeur de radicaux OH• est d'environ  $5 \times 10^7$  radical  $\text{cm}^{-3}$ .

## 2.4- Rendement quantique global

A partir des fréquences de photolyse obtenues en présence d'un piègeur de radicaux OH•, le rendement quantique global peut être déterminé en utilisant les fréquences de photolyse des actinomètres déterminées dans les mêmes conditions opératoires selon l'équation suivante (déjà utilisée au chapitre 3 (Bouzidi *et al.* 2014; Bacher *et al.* 2001) :

$$\Phi_{3H3M2B} = \frac{J_{3H3M2B} / J_{actin}}{J_{3H3M2B}^{calc} / J_{actin}^{calc}} \quad (1)$$

$J_{3H3M2B}^{calc}$  et  $J_{actin}^{calc}$  sont les constantes de vitesse de photolyse de 3H3M2B et de l'actinomètre calculées à partir des équations suivantes :

$$J_{3H3M2B}^{calc} = \int_{\lambda} \phi_{3H3M2B}(\lambda) \times \sigma_{3H3M2B}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$J_{actin}^{calc} = \int_{\lambda} \phi_{actin}(\lambda) \times \sigma_{actin}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

- $\Phi_{3H3M2B}(\lambda)$  and  $\Phi_{actin}(\lambda)$  représentent les rendements quantiques dépendants de la longueur d'onde  $\lambda$  de 3H3M2B et de l'actinomètre, respectivement ;
- $\sigma_{3H3M2B}(\lambda)$  and  $\sigma_{actin}(\lambda)$  sont les sections efficaces de la 3H3M2B et de l'actinomètre, respectivement ;
- $F(\lambda)$  est l'intensité relative de flux actinique. Le spectre d'émission des lampes a été mesuré à l'aide d'un spectroradiomètre du laboratoire (solaTell) avec une résolution spectrale de 0,5 nm.

Pour la 3H3M2B, les sections efficaces d'absorption sont tirées de Messaadia *et al.* (2012) et le rendement quantique a été fixé à la valeur de 1 (valeur limite supérieure).

Deux actinomètres ont été utilisés pour la détermination du rendement quantique global : l'acétone et l'acétaldéhyde, dont les spectres d'absorption UV s'étendent de 230 à 330 nm avec un maximum d'absorption autour de 270-290 nm (voir Figure 4.1). Ces spectres présentent des caractéristiques similaires à celles de la 3H3M2B. Les bandes d'absorption utilisées pour le suivi des concentrations des actinomètres par FTIR sont de 1023 - 1028  $cm^{-1}$  et 1156 - 1056  $cm^{-1}$  pour l'acétone et l'acétaldéhyde, respectivement.  $\Phi_{ac\acute{e}tone}(\lambda)$ ,  $\sigma_{ac\acute{e}tone}(\lambda)$ ,  $\sigma_{ac\acute{e}tal\acute{d}\acute{e}hyde}(\lambda)$  et  $\Phi_{ac\acute{e}tal\acute{d}\acute{e}hyde}(\lambda)$  proviennent de la dernière évaluation de IUPAC. Les fréquences de photolyse de l'acétone et de l'acétaldéhyde dans la chambre de simulation en présence de cyclopentane sont respectivement de  $(0,07 \pm 0,01) h^{-1}$  et de  $(0,22 \pm 0,02) h^{-1}$ . En appliquant l'équation (1), les rendements quantiques globaux calculés sont  $\Phi_{3H3M2B} = 0,84 \pm 0,30$  et  $\Phi_{3H3M2B} = 0,74 \pm 0,20$  entre 270 et 390 nm en utilisant l'acétone et l'acétaldéhyde comme actinomètres, respectivement. Aux incertitudes près, les deux déterminations du rendement quantique global sont en bon accord. Un rendement quantique global moyen  $\Phi_{3H3M2B} = 0,79 \pm 0,30$  peut être déduit pour la photolyse de la 3H3M2B. Notons que ces rendements ne s'appliquent qu'à la source d'irradiation utilisée dans le présent

travail et peuvent être considérés comme des limites supérieures pour l'atmosphère. Les principales sources d'incertitudes sont les sections efficaces d'absorption de la 3H3M2B et de l'actinomètre, les rendements quantiques des actinomètres et les fréquences de photolyse expérimentales de 3H3M2B et des actinomètres. Des incertitudes globales de 35% et 28% ont été estimées pour les rendements quantiques globaux déterminés par rapport à l'acétone et l'acétaldéhyde, respectivement.

Le rendement quantique global de la 3H3M2B déterminé dans la présente étude est donc très élevé entre 270-390 nm.  $\Phi_{3H3M2B}$  est un peu plus élevé que la limite supérieure estimée pour le rendement quantique global de l'hydroxyacétone (HA), le seul rendement quantique disponible dans la littérature pour les hydroxycétones ( $\Phi_{HA} = 0,65 \pm 0,25$  pour  $\lambda = 240 - 420$  nm et  $\Phi_{HA} = 0,6$  pour  $\lambda > 290$  nm (Orlando *et al.* 1999)). Le rendement quantique global de glycolaldéhyde (hydroxyaldéhyde) est estimé à une valeur  $> 0,5$  à  $\lambda = 285 \pm 25$  nm par Bacher *et al.* (2001) et à  $(1,3 \pm 0,3)$  par Magneron *et al.* (2005) sous radiation solaire à Euphore.

## 2.5- Etude des produits de photolyse

### 2.5.1- Etude des produits en phase gazeuse

Afin d'étudier le mécanisme de photolyse de la 3H3M2B, nous avons suivi la composition chimique de la phase gazeuse par différentes techniques analytiques en présence et en absence d'un piègeur de radicaux OH<sup>•</sup>.

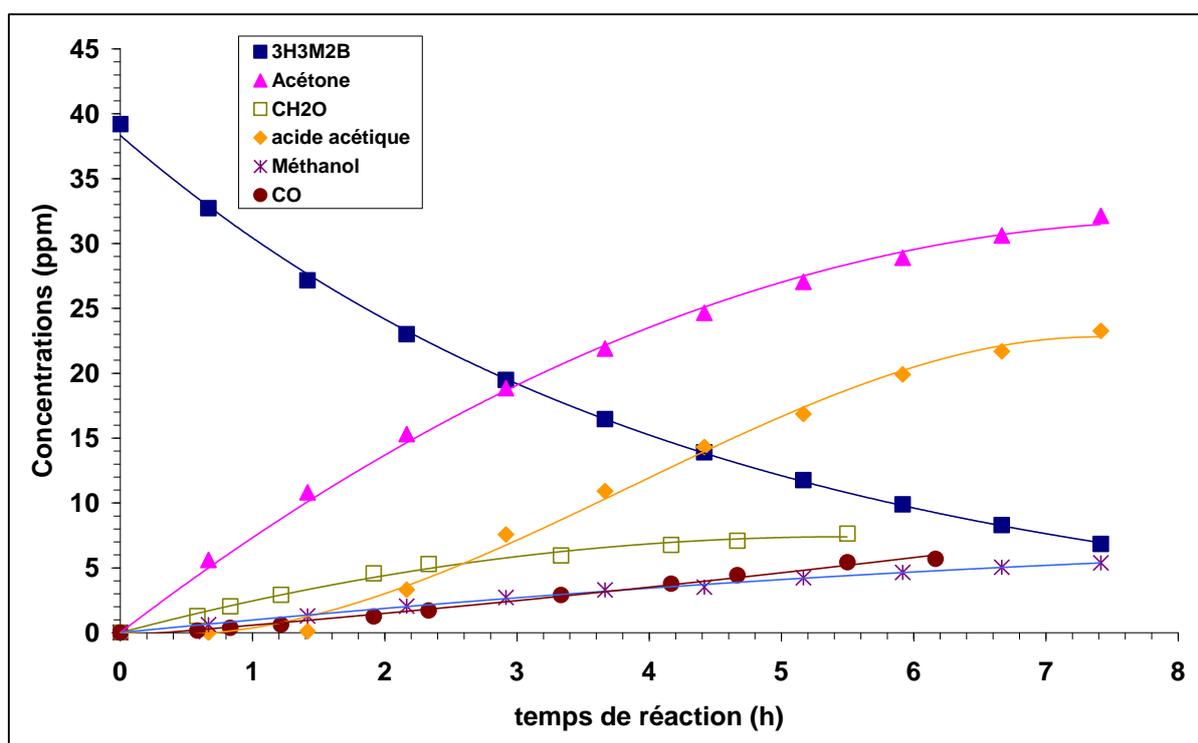
L'analyse en ligne du mélange réactionnel par GC-FTIR-FID a permis de mettre en évidence la présence d'acétone, de méthanol, d'acide acétique, de 2,3-butanedione, et d'acide formique. La 3H3M2B, l'acétone, l'acide acétique et la 2,3-butanedione ont été quantifiés par FID. Le méthanol a été quantifié par FID et FTIR (bande d'absorption  $1087 \text{ cm}^{-1} - 987 \text{ cm}^{-1}$ ) afin d'éviter toute interférence possible avec le formaldéhyde.

Les résultats des analyses par GC-FID/MS des prélèvements sur cartouche à trois lits d'adsorbant mettent en évidence la formation de 6 composés : l'acétone, l'acide acétique, l'acide formique, la 2,3-butanedione, le méthylglyoxal et l'hydroxyacétone, les deux derniers étant observés uniquement dans les expériences sans piègeur de radicaux OH<sup>•</sup>.

Les prélèvements par dérivation à la DNPH suivie d'une analyse par HPLC-UV ont permis de quantifier l'acétone, le formaldéhyde et le méthylglyoxal. La 2,3-butanedione a été uniquement détectée, les concentrations étant trop faibles de l'ordre de la limite de détection. Il

faut noter aussi dans les analyses la présence d'un composé inconnu au même temps de rétention que le propenal (acroléine) et dont la faible concentration augmente avec le temps de la réaction. Ce composé pourrait être le propenal ou un autre composé carbonyle non identifié et dont la source peut être un produit de réaction des impuretés dans la solution commerciale de 3H3M2B (pureté de 95%). Les prélèvements analysés par FTIR-cellule White ont permis de quantifier le CO.

Un exemple des évolutions temporelles typiques de 3H3M2B et des produits de photolyse est illustré sur la Figure 4-5 ci-dessous.



*Figure 4- 5: Profils des concentrations de 3H3M2B et des principaux produits de photolyse au cours du temps en présence d'un piègeur de radicaux OH•. Les courbes correspondent aux ajustements polynomiaux (à l'exception d'un ajustement exponentiel pour la 3H3M2B).*

D'après la Figure 4-5, les profils temporels de l'acétone, du formaldéhyde et du méthanol présentent des dérivés non nulles à l'origine, ce qui indique que ces trois composés proviennent d'un processus primaire. En revanche, pour le CO et l'acide acétique, les pentes des tangentes à l'origine sont nulles, ce qui montre que ces deux composés sont formés selon un processus secondaire.

Les rendements corrigés de formation des produits de photolyse sont obtenus en traçant les concentrations des produits formés en fonction de la concentration en réactif consommé (Figures 4-6 et 4-7).

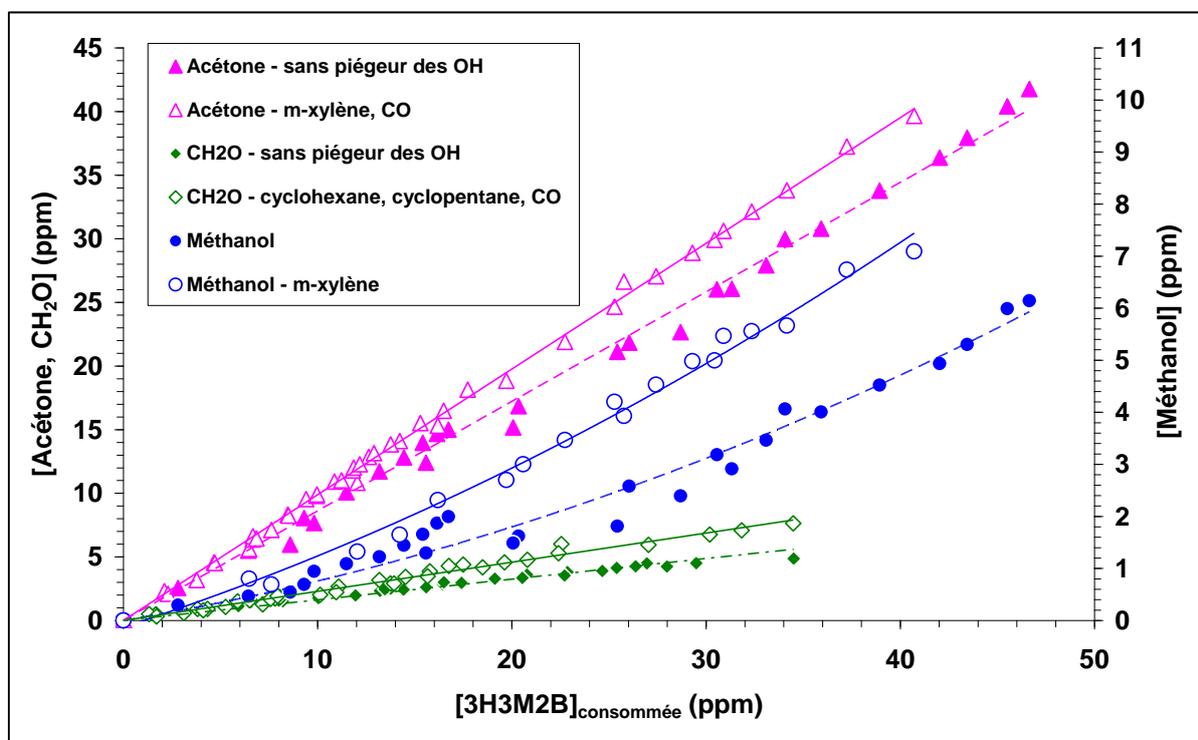


Figure 4- 6: Courbes de rendement de formation de l'acétone (GC-FID), du formaldéhyde (HPLC-UV) et du méthanol (GC-FID) en présence et en absence de piégeur des radicaux OH•.

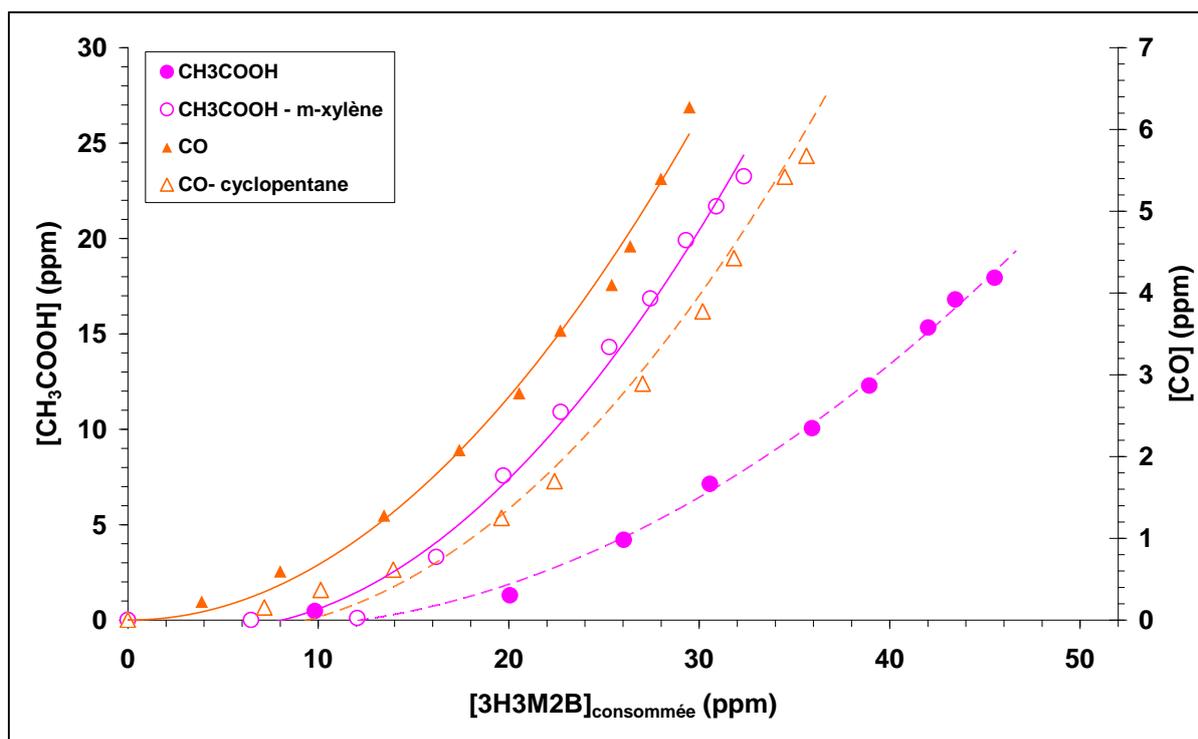


Figure 4- 7: Courbes de rendement de formation de l'acide acétique et de CO en présence et en absence de m-xylène et cyclopentane piègeur des radicaux OH<sup>•</sup>, respectivement.

Les droites obtenues dans la Figure 4-6 pour l'acétone et le formaldéhyde sont linéaires. Par conséquent, les pentes des droites correspondent aux rendements de formation de ces produits. A l'inverse, le profil de la courbe de rendement de méthanol montre une légère courbure (ajustée par une fonction polynomiale) indiquant la présence d'une source secondaire pour sa formation. La pente de la droite qui passe par les premiers points représente en bonne approximation le rendement de formation primaire de méthanol. Sur la Figure 4-7, les courbes de production d'acide acétique et de CO montrent que ces deux composés ont une origine purement secondaire.

Les rendements molaires moyens corrigés par rapport à la photolyse et au dépôt sur les parois déterminés par les différentes techniques analytiques utilisées dans ce travail, en absence et en présence de différents piègeurs de radicaux OH<sup>•</sup>, sont récapitulés dans le Tableau 4-5.

3H3M2B et produits de photolyse analysés par				
	GC-FTIR-FID		FTIR-Cellule White/HPLC-UV	
<i>Avec ou sans piègeur (nombre d'expériences)</i>	Sans piègeur (4)	Avec piègeur (2)	Sans piègeur (4)	Avec piègeur (4)
[3H3M2B] <sub>0</sub> (ppm)	18 - 52	39 - 52	19 - 60	9 - 42
Acétone (%)	86 ± 13	98 ± 14 <sup>(a)</sup> 100 ± 15 <sup>(b)</sup>	60 ± 12	68 ± 14
Formaldéhyde (%)	-	-	19 ± 4	28 ± 6
Méthanol (%)	6 ± 1 <sup>d</sup>	11 ± 3 <sup>(a)</sup> 6 ± 1 <sup>(b)</sup>	-	-
CO (%) – rendement à la fin de la réaction <sup>(c)</sup>	-	-	20 ± 6	15 ± 4
Acide acétique (%) – rendement à la fin de la réaction	17 ± 5	(75 ± 22) <sup>(a)</sup> (12 ± 3) <sup>(b)</sup>	-	-
2,3-butanedione (%)	1,7 ± 0,5	0,40 ± 0,14	-	-
Méthylglyoxal (%)	-	-	0,11 ± 0,05 <sup>(d)</sup>	0 <sup>(d)</sup>
Hydroxyacétone	N.Q <sup>(e)</sup>	N.Q <sup>(e)</sup>	N.Q <sup>(e)</sup>	N.Q <sup>(e)</sup>

<sup>(a)</sup>: Rendement déterminé en présence d'un excès de m-xylène.

<sup>(b)</sup>: Rendement déterminé en présence d'un excès CO.

<sup>(c)</sup>: Rendement déterminé par FTIR-Cellule White.

<sup>(d)</sup>: Rendement sans correction par rapport à la photolyse.

<sup>(e)</sup>: N.Q : Non Quantifié (observé seulement)

**Tableau 4- 5: Rendements molaires moyens des produits de photolyse de 3H3M2B déterminés en absence et en présence de piègeur de radicaux OH•. L'absence de valeur symbolisée par – signifie que le produit n'a pas été analysé par la technique susmentionnée.**

L'examen des résultats présentés dans le Tableau 4-5 montre tout d'abord que les rendements de l'acétone obtenus par HPLC-UV (~ 65%) sont plus faibles que ceux déterminés

par GC-FID (~ 90%). Cette sous-estimation pourrait s'expliquer par un manque d'efficacité des prélèvements sur des cartouches DNPH pour analyser les composés carbonyles à forte concentration. Des prélèvements sur des cartouches DNPH en série pour améliorer l'efficacité de piégeage pourrait éclaircir cette constatation. Ou bien que les prélèvements sur des cartouches DNPH de la marque Waters sous-estiment la teneur en acétone à forte concentration. En effet, un document de INRS, département Métrologie des polluants consiste à tester et comparer des systèmes utilisés dans des conditions expérimentales bien contrôlées pour le prélèvement et le dosage des aldéhydes dans l'air ont constaté que, les cartouches Waters souffrant par exemple d'une sous-estimation de glutaraldéhyde à forte concentration si l'analyse n'est pas réalisée dans le plus brefs délais, ou que cette technique à quantifier des concentrations des composés carbonyles moins élevées. Cependant, il fournisse des résultats fidèles et justes pour le formaldéhyde.

Pour conclure cette partie, les expériences de photolyse de 3H3M2B réalisées ont permis de mettre en évidence la formation de 3 composés majeurs d'origine primaire (acétone, formaldéhyde et méthanol) et 2 composés d'origine secondaire (acide acétique et CO). Deux  $\alpha$ -dicarbonylés minoritaires ont également été observés dans les expériences en absence d'un piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  : le biacétyl et le méthylglyoxal.

### ***2.5.2- Formation d'Aérosols Organiques Secondaires***

La formation possible de particules secondaires lors de la photolyse de 3H3M2B a été évaluée au cours des expériences en présence de m-xylène et de CO comme piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans des conditions sèches (humidité relative < 5%). Avant de commencer les expériences, le réacteur est nettoyé selon le protocole strict de nettoyage entre chaque expérience (détaillé dans le chapitre 2) jusqu'à atteindre un niveau résiduel de particules d'environ 30 particules/cm<sup>3</sup>. Au cours d'expériences menées sur la photolyse de 3H3M2B en absence d'un piègeur et en présence d'un excès de CO comme piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , aucune production de particules fines nanométriques n'a été observée par analyse par CPC (Condensation Particle Counter) pendant 8h de photolyse. Ces résultats montrent que la perte de 3H3M2B est due uniquement à la photolyse et non pas à un processus combiné faisant intervenir l'adsorption de ce composé sur les particules fines. Ces résultats montrent que ni la photolyse, ni la réaction des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  générés dans le milieu réactionnel avec la 3H3M2B ne produisent des AOS.

En revanche, les expériences de photolyse de la 3H3M2B en présence d'un excès de m-xylène ont mis en évidence une importante production d'aérosols, dès les premières secondes après irradiation du mélange réactionnel. La Figure 4-8 montre un exemple typique de profil

temporel du nombre de particules au cours de la photolyse en présence de m-xylène. Le nombre de particules augmente rapidement pour atteindre un maximum vers la troisième minute, puis diminue d'une manière significative au cours du temps. Cette diminution est due en partie aux processus physiques tels que la coagulation et à la perte au paroi de Téflon.

Nous suggérons que cette formation d'AOS provient de la réaction m-xylène (largement en excès) + OH<sup>•</sup> connue pour être une source d'AOS (Ng *et al.* 2007) ; ceci constituerait une autre confirmation de la formation de radicaux OH<sup>•</sup> au cours du mécanisme de photolyse. Ces résultats montrent également l'influence de la nature du piègeur des radicaux OH<sup>•</sup> et du rapport [HO<sub>2</sub><sup>•</sup>]/[RO<sub>2</sub><sup>•</sup>] sur la formation des particules (Sato *et al.* 2013).

Revenant aux constantes de photolyse obtenues (Tableau 4-4), la faible différence dans les constantes avec CO et avec m-xylène suggère

- i) que l'adsorption de 3H3M2B sur les particules formées pendant la photolyse en présence de m-xylène n'est pas significative
- ii) que le CO est efficace dans nos conditions expérimentales malgré les résultats des travaux de Gutbrod *et al.* (1997) et Horie and Moortgat (1998), qui indiquaient que la quantité de CO à ajouter pour piéger plus de 95% des radicaux OH<sup>•</sup> devait être supérieure d'un facteur 20 par rapport à la quantité calculée à partir des constantes de vitesse.

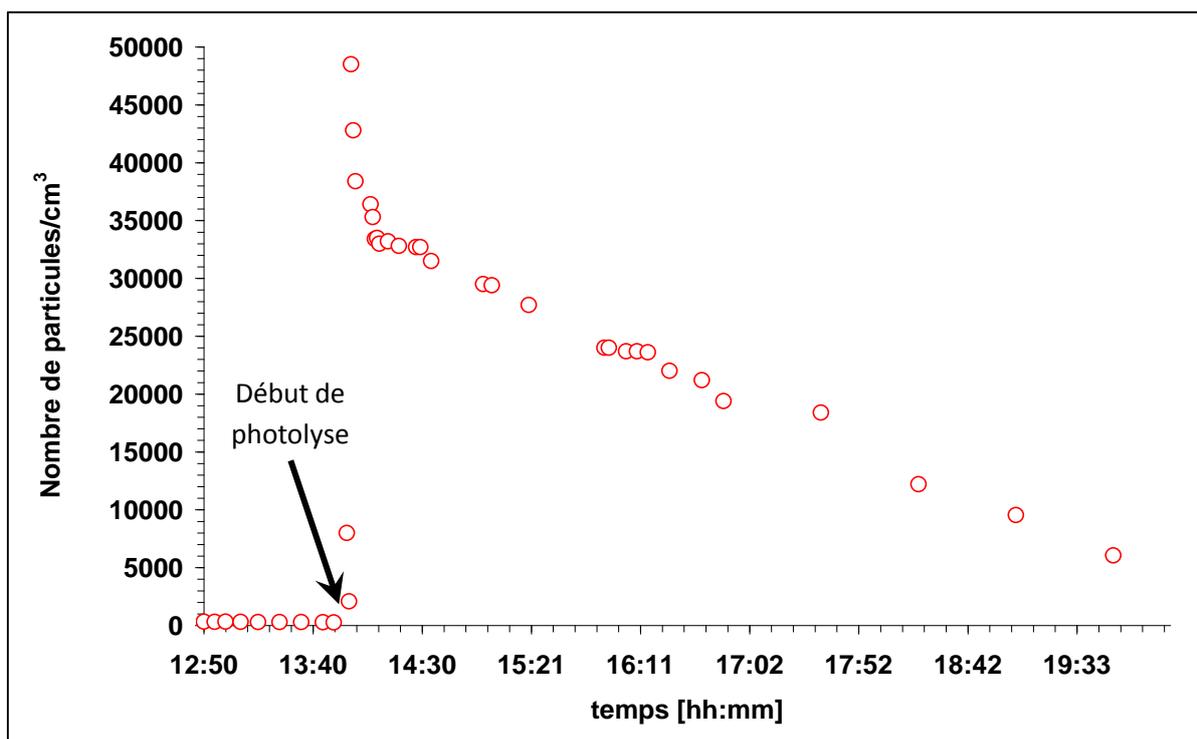
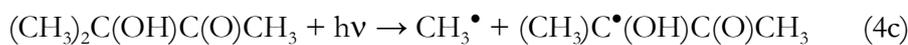
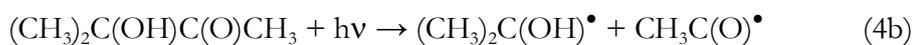


Figure 4- 8: Photolyse de 3H3M2B: formation d'aérosols organiques secondaires en présence de *m*-xylène. Conditions :  $[3H3M2B]_0 = 50 \text{ ppm}$  ;  $[m\text{-xylène}]_0 = 200 \text{ ppm}$ .

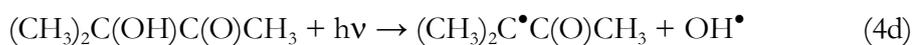
## 2.6- Discussion et mécanisme chimique proposé

### 2.6.1- Premières étapes possibles de photolyse

Le mécanisme de photolyse de la 3H3M2B pourrait être initié par les ruptures possibles de 3 liaisons carbone-carbone selon :



En outre, une dissociation de la liaison carbone-OH pourrait être également possible en libérant directement un radical OH :



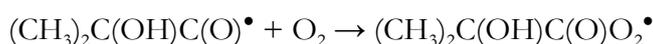
Enfin, la rupture de 2 liaisons C-C pour donner CO peut être envisagée :



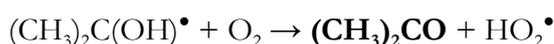
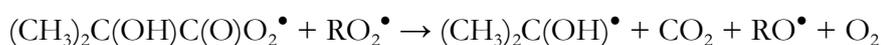
### 2.6.2- Acétone

L'acétone identifiée comme produit majoritaire de la photolyse de 3H3M2B pourrait provenir de sources multiples. Les séquences réactionnelles suivantes proposent des voies de production possibles de l'acétone suite aux voies d'initiation 4a, 4b et 4d.

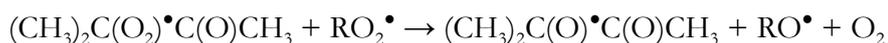
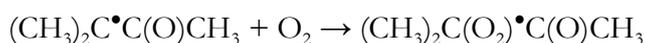
- Dans la voie (4a), le radical acyl  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})^\bullet$  va préférentiellement réagir avec  $\text{O}_2$  (Tomas and Lesclaux 2000) :



Le radical acylperoxy peut ensuite réagir avec un radical  $\text{RO}_2^\bullet$  pour donner de l'acétone :



- La voie (4b) donne le radical  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})^\bullet$  dont l'évolution a été donnée ci-dessus et conduit à l'acétone.
- Dans la voie (4d), le radical alkyl  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  va réagir avec  $\text{O}_2$  puis avec un  $\text{RO}_2^\bullet$  pour donner, après décomposition du radical alkoxy, de l'acétone :

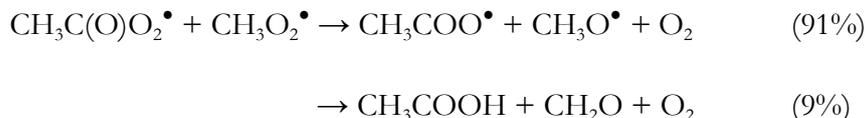


Le rendement d'acétone obtenu, très proche de 100 %, indique que la voie (4c) qui est supposée ne pas produire de l'acétone, est négligeable dans la photolyse de la 3H3M2B (< 2%).

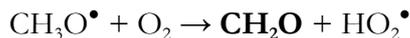
### 2.6.3- Formaldéhyde

D'après les différentes structures des radicaux intermédiaires formés par les 3 voies (4a), (4b) et (4d), le formaldéhyde proviendrait essentiellement du radical  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ . Les sources des radicaux  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  sont multiples : ils peuvent être formés, soit directement à partir de la voie (4a), soit à partir de la réaction de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$  produit par les voies (4b) et (4d) avec un  $\text{RO}_2^\bullet/\text{HO}_2^\bullet$  (Sander et al., 2011). En effet, en absence de  $\text{NO}_x$ , l'évolution de radical  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  est dominée par sa réaction avec :

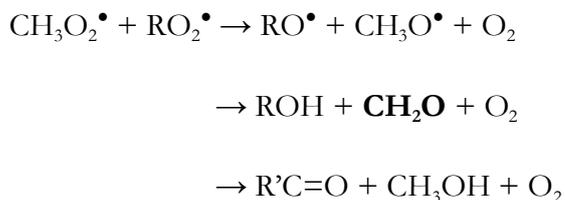
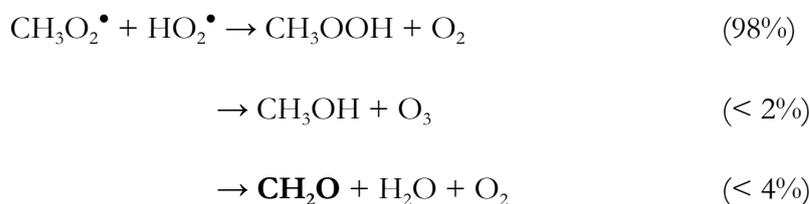
- les radicaux acylperoxydes  $\text{RC(O)O}_2^\bullet$  ( $k(\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RC(O)O}_2) \sim 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tyndall *et al.* 2001) :



Puis



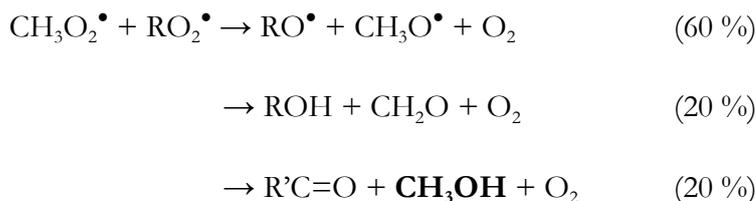
- les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  ( $k = 5,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et, dans une moindre importance,  $\text{RO}_2^\bullet$  ( $k \sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Sander *et al.* 2011; Orlando and Tyndall 2012) selon les séquences réactionnelles suivantes:



Compte tenu des rendements de formaldéhyde obtenus, largement inférieurs à 100 %, nous en déduisons qu'une bonne partie des  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  réagira avec  $\text{HO}_2^\bullet$  dans des réactions de terminaison conduisant essentiellement à la formation de méthyl-hydroperoxyde ( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ).

#### 2.6.4- Méthanol

Le méthanol provient principalement des réactions  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$  (Orlando and Tyndall 2012) :



Les rapports de branchement mentionnés ci-dessus sont équivalents à ceux utilisés par l'outil de modélisation « MCM » de Leeds, déterminés à partir de la moyenne des constantes des réactions de recombinaison de quelques radicaux peroxy (Bridier *et al.* 1993; Jenkin *et al.* 1993; Lightfoot *et al.* 1992).

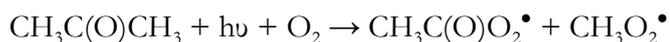
Les rendements faibles obtenus (6-11%) indiquent l'occurrence de réactions compétitives pour  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  (avec  $\text{RC(O)O}_2^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$ ) ne donnant pas de méthanol. Des rendements significativement plus élevés ont été obtenus avec le m-xylène (11%) comme piègeur des  $\text{OH}^\bullet$  par rapport aux expériences avec CO (6%) ou sans piègeur (6%). Cette augmentation indique une contribution supplémentaire des radicaux  $\text{RO}_2^\bullet$  produits par la réaction des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  avec le m-xylène, la réaction  $\text{CO} + \text{OH}^\bullet$  ne donnant que le radical  $\text{HO}_2^\bullet$ . De plus, il n'y a aucune différence notable entre les expériences menées en présence de CO et en absence d'un piègeur (rendement de 6 %).

#### **2.6.5- Monoxyde de carbone (CO)**

L'absence de formation importante de CO en début de photolyse de la 3H3M2B montre que la voie (4e), énergétiquement défavorable, peut être négligée. L'observation de CO secondaire provient de l'oxydation du formaldéhyde, soit par photolyse ( $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}^\bullet + \bullet\text{CHO}$  et  $\bullet\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2^\bullet$ ) soit par réaction avec  $\text{OH}^\bullet$  ( $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \bullet\text{CHO} + \text{HO}_2^\bullet$  et  $\bullet\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2^\bullet$ ). Les expériences conduites en présence d'un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  montrent une augmentation assez significative du rendement de formaldéhyde conjointement avec une diminution du même ordre de grandeur du rendement final de CO. En effet, en présence d'un piègeur, seule la photolyse du formaldéhyde forme le CO.

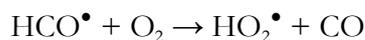
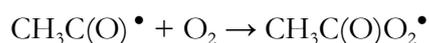
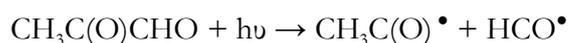
#### **2.6.6- Acide acétique**

Outre les 3 principaux produits primaires, l'acide acétique a été également observé comme produit secondaire. Les sources d'acide acétique sont les réactions du radical acétylperoxy  $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2^\bullet$  avec  $\text{HO}_2^\bullet/\text{RO}_2^\bullet$  (Sander *et al.* 2011; Tomas *et al.* 2001). Seules les voies (4b) et (4d) mènent à la formation du radical  $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2^\bullet$ . Nous concluons que les voies d'initiation (4b) et (4d) sont minoritaires. En supposant que l'acide acétique est formé par les réactions de  $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$  avec un rapport du branchement de 0,2 (Sander *et al.* 2011; Tomas *et al.* 2001) et en utilisant une limite de détection de l'acide acétique de 50 ppb, un rapport du branchement maximum d'environ 5% peut être estimé pour les voies d'initiation (4b) et (4d). La formation secondaire de l'acide acétique peut être attribuée à la photolyse de l'acétone, et qui forme les radicaux  $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2^\bullet$  et  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  :



La formation hétérogène de l'acide acétique par la réaction  $\text{OH}^\bullet + \text{acétone}$  rapportée par Turpin *et al.* (2006) est probablement non significative dans nos conditions opératoires, car l'acide acétique a été observé également lorsque les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont piégés.

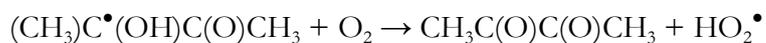
En comparant les profils des concentrations de l'acide acétique obtenus en présence et en absence d'un piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , une augmentation significative de la production d'acide acétique a été constatée au bout d'un certain avancement de la réaction de photolyse pour les expériences en présence de m-xylène par rapport à celles en présence de CO et en absence de piègeur des  $\text{OH}^\bullet$ . En effet, les rendements finaux sont assez comparables en absence de piègeur et en présence de CO. Cette augmentation pourrait être attribuée à la réaction de  $\text{OH}^\bullet$  avec le m-xylène qui produit le méthylglyoxal avec un rendement d'environ 40% (Calvert *et al.* 2002). Le méthylglyoxal est ensuite facilement photolysé générant le  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et CO suivant :



Les expériences de photolyse en présence de m-xylène n'ont malheureusement pas été suivies par DNPH-HPLC pour vérifier la présence de méthylglyoxal. Ce résultat, comme précédemment pour le méthanol, montre le rôle que peut jouer un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en modifiant la quantité et la chimie des radicaux peroxydes dans le système chimique étudié, des radicaux qui jouent par ailleurs des rôles clés dans les mécanismes chimiques de la plupart des COV.

### ***2.6.7- Produits minoritaires***

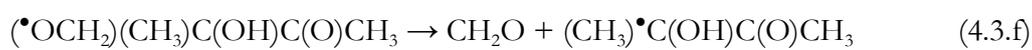
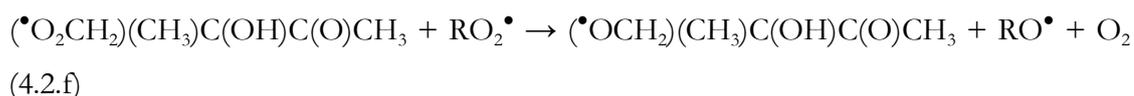
Des produits minoritaires ont été également identifiés : la 2,3-butanedione (en absence et en présence d'un piègeur des  $\text{OH}^\bullet$ ), le méthylglyoxal et l'hydroxyacétone (seulement pour les expériences en absence d'un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ). La faible formation primaire de 2,3-butanedione pourrait être attribuée à l'évolution du radical  $(\text{CH}_3)\text{C}^\bullet(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  formé par la voie (4c) :



Le très faible rendement de production de 2,3-butanedione déterminé dans nos expériences ( $\sim 1\%$ ) confirme que la voie (4c) est négligeable. Ce résultat est cohérent avec l'estimation de la participation de la voie (4c) ( $< 2\%$ ) dans le mécanisme chimique à partir du rendement de l'acétone (98 – 100 %). La légère différence entre les rendements de 2,3-butanedione observés en présence et en absence de m-xylène indique qu'il y aurait d'autres sources de formation de 2,3-butanedione dont au moins une source faisant intervenir une réaction avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  présent dans le mécanisme chimique. La voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un des deux groupements  $-\text{CH}_3$  en  $\beta$  du groupement carbonyle de la 3H3M2B par le radical  $\text{OH}^\bullet$  conduit à la formation d'un radical alkylperoxy :



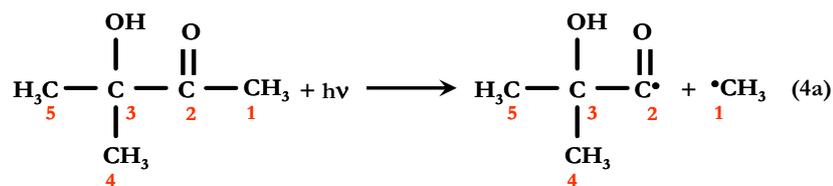
Ce radical peroxy peut réagir avec  $\text{RO}_2^\bullet$  selon le mécanisme hypothétique suivant :



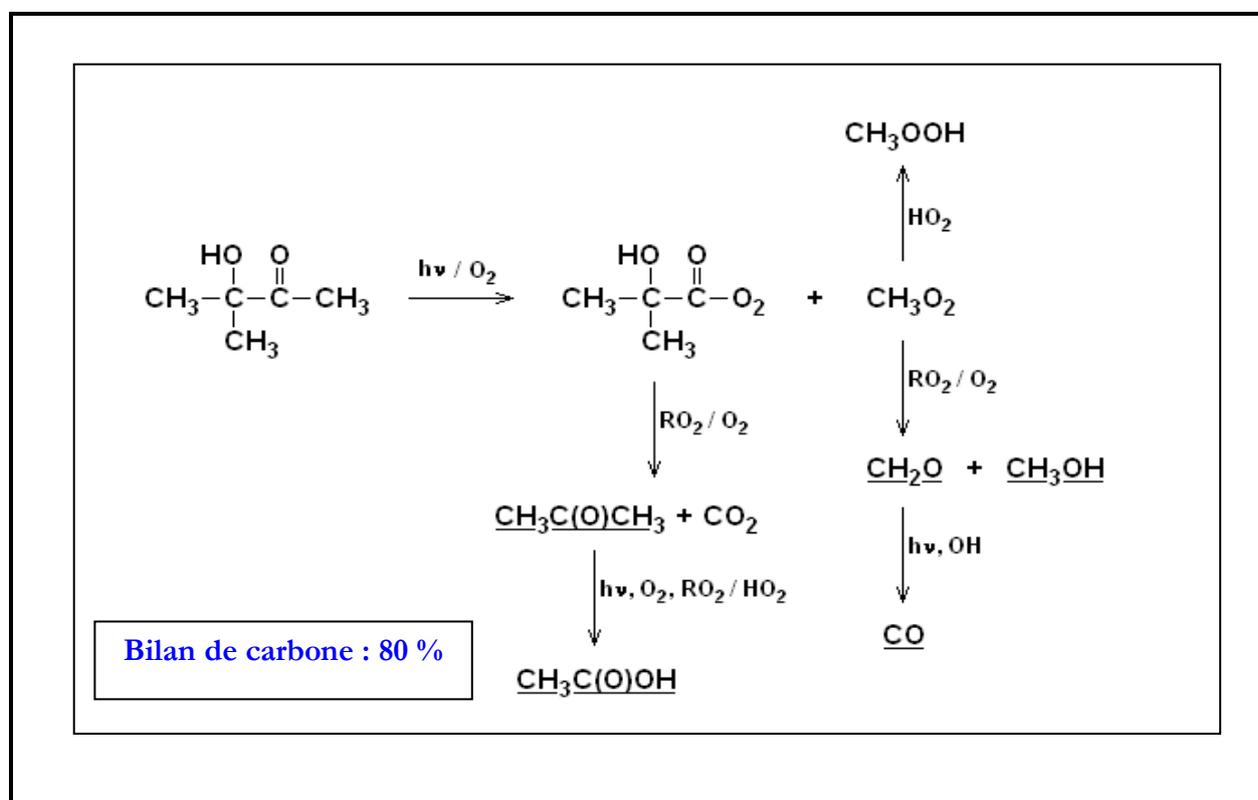
Le méthylglyoxal quantifié dans les expériences en absence d'un piègeur avec des rendements très faibles ( $< 0,5\%$ ) ainsi que l'hydroxyacétone identifié pourraient aussi provenir de la réaction des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  avec la 3H3M2B.

### ***2.6.8- Mécanisme réactionnel et conclusion***

D'après nos observations sur les produits de la réaction, il est possible de proposer un mécanisme de photolyse simplifié de la 3H3M2B illustré sur la Figure 4-9. Les rendements élevés d'acétone (98% - 100%) couplés avec des quantités négligeables de CO et d'acide acétique au début des expériences en présence du piègeur des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  indiquent que la photolyse de la 3H3M2B procède essentiellement par la rupture de la liaison  $\text{C}_1\text{-C}_2$  de la molécule (voie (4a)).



Les voies de photolyse (4b) et (4d), qui mènent à la production d'acide acétique, la voie (4c) conduisant à la formation 2,3-butanedione, et la voie (4e) formant directement CO, sont d'une importance mineure. Des bilans de carbone d'environ 60% et 80% sont obtenus avec les trois produits majoritaires (acétone, formaldéhyde et méthanol), respectivement en absence ou en présence de piègeur de OH•, ce qui montre qu'il existe encore des composés non quantifiés tels que le CO<sub>2</sub> et les hydroperoxydes (ROOH).



*Figure 4- 9: Mécanisme réactionnel principal de photolyse de la 3H3M2B (270 - 390 nm)*

En conclusion, les expériences menées sur la photolyse de 3H3M2B ont montré que la photolyse pourrait être un processus de perte important, compétitif aux autres processus de perte dans l'atmosphère. Les expériences ont permis de mettre en évidence la formation de l'acétone comme produit majoritaire d'origine primaire suivi du formaldéhyde et du méthanol avec un

bilan de carbone résolu seulement pour ces trois composés d'environ 80%. Ces composés jouent tous un rôle important dans l'atmosphère en affectant le budget des radicaux HO<sub>x</sub><sup>•</sup>. Un rendement quantique global élevé de l'ordre de 79% a été déterminé dans une plage spectrale comprise entre 270 et 390 nm. Le rendement quantique global dans l'atmosphère sera déterminé dans la partie « Implications atmosphériques ». Aucune production de particules fines n'a été observée pendant la photolyse de 3H3M2B. Les résultats obtenus en présence et en absence d'un piègeur de radicaux OH<sup>•</sup> montrent l'influence que peut jouer un piègeur sur les rendements de formation des produits de réaction et des AOS en modifiant la chimie des radicaux RO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Ces résultats montrent la nécessité d'approfondir nos connaissances sur le devenir des hydroxycétones, et en particulier l'importance de la voie de photolyse. L'évaluation de l'importance de la voie de la photolyse d'une deuxième hydroxycétone (4H2B) sera présentée dans la partie suivante.

### 3- Etude de la photolyse de la 4H2B

Afin d'étudier l'importance de la structure des composés hydroxycétones sur leur devenir atmosphérique, nous nous sommes intéressés au mécanisme de dégradation de la 4H2B par photolyse. Cette espèce est insensible à l'ozonolyse et au radical nitrate. De jour, la réaction principale dans l'atmosphère semble être sa réaction avec le radical OH<sup>•</sup>. Nous nous proposons donc d'étudier la cinétique et le mécanisme de photolyse de ce composé.

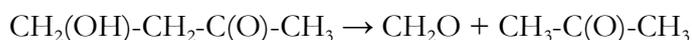
#### 3.1- Conditions expérimentales

Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que la 3H3M2B, avec 9 lampes centrées à 312 nm à pression atmosphérique et  $297 \pm 2$  K. Seul le cyclopentane a été utilisé comme piègeur des radicaux OH<sup>•</sup> potentiellement formés lors du mécanisme de photolyse. Les concentrations initiales en 4H2B ont varié entre 5 et 57 ppm. Les concentrations de 4H2B étaient mesurées seulement par FTIR en cellule White dans la plage spectrale 1118 - 1010 cm<sup>-1</sup>. Il n'était pas possible de suivre les concentrations de 4H2B en GC-FID, car les pics traînaient et présentaient un aspect non symétrique prononcé. Les produits carbonylés ont été analysés par prélèvement sur cartouche DNPH suivie d'analyse par HPLC-UV. Nous avons aussi utilisé des prélèvements sur cartouche d'adsorbant 3 lits suivis d'une analyse par thermo-désorption et GC-FID/MS, afin d'avoir le maximum possible d'information sur le mécanisme de photolyse de la 4H2B.

#### 3.2- Tests préliminaires

Les expériences préliminaires montrent qu'aucune perte significative (< 1%) de 4H2B n'a été observée pendant au moins 8h dans l'obscurité. Des analyses du mélange réactionnel dans l'obscurité après injection de la 4H2B ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs composés autres que la 4H2B. Le premier composé identifié par HPLC-UV, GC-MS et GC-FTIR est la Méthyl Vinyl Cétone (MVC) dont la quantité formée (quantifiée par HPLC-UV) correspond à environ 2% de la 4H2B injectée. Le deuxième composé a été suggéré par le spectromètre de masse en tant que 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P) avec un indice de confiance de 80%. La quantité de la 4H4M2P a été estimée par FID en utilisant le coefficient de réponse de 3H3M2B à environ 1% de la quantité de 4H2B injectée. Finalement, deux composés carbonylés (acétone et formaldéhyde) ont été identifiés et quantifiés par HPLC-UV, avec un rendement d'environ 1%. Les données sur CH<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> sont récapitulées dans le Tableau 4-6. Ces deux composés pourraient avoir comme source une transformation

intramoléculaire de 4H2B au moment de l'introduction dans la chambre d'injection légèrement chauffée. L'énergie thermique apportée par la chaleur amènerait la 4H2B à un état électroniquement excité qui autoriserait un arrangement intramoléculaire pour mener directement à une quantité égale d'acétone et de formaldéhyde :



Temps après l'injection (min)	Température d'injection (°C)	[4H2B] <sub>0</sub> (ppm)	[CH <sub>2</sub> O] <sub>0</sub> (ppm)	[Acétone] <sub>0</sub> (ppm)
<i>Expérience 1</i>				
0 min	Température ambiante (sans chauffage)	5,82	0	0
<i>Expérience 2</i>				
0 min	~50	15,34	0,15 ± 0,02	0,19 ± 0,04
30 min		15,41	0,17 ± 0,03	0,20 ± 0,04
120 min		15,53	0,16 ± 0,03	0,19 ± 0,04
<i>Expérience 3</i>				
0 min	~80	30,22	0,36 ± 0,06	0,42 ± 0,09
30 min		31,12	0,37 ± 0,06	0,5 ± 0,1
120 min		30,83	0,33 ± 0,05	0,49 ± 0,1

**Tableau 4- 6: Formation de formaldéhyde et d'acétone par thermo-dégradation supposée de 4H2B au moment de l'injection dans la chambre d'évaporation.**

Nous avons aussi conduit des expériences pour identifier et quantifier les produits de photolyse de MVC. Une fréquence de photolyse faible  $J_{\text{MVC}} = 0,026 \text{ h}^{-1}$  cohérente avec les valeurs de sections efficaces de MVC entre 270 et 390 nm (IUPAC 2013) a été déterminée, avec la formation d'une quantité négligeable de formaldéhyde et acétone, du même ordre de grandeur que le blanc de cartouche. La fréquence de photolyse de la 4H4M2P déterminée est de  $0,12 \text{ h}^{-1}$ . Par conséquent, la photolyse de MVC et 4H4M2P est négligeable et aucune correction n'a été effectuée pour l'obtention des rendements de produits. Seuls le formaldéhyde et l'acétone ont été quantifiés pour les expériences de photolyse de 4H2B. Comme pour la 3H3M2B, les pertes aux parois sont négligeables ( $< 1 \% \text{ h}^{-1}$ ) et les pertes par photolyse de formaldéhyde ( $31 \% \text{ h}^{-1}$ ) et

d'acétone ( $7 \% h^{-1}$ ) ont été prises en considération pour la détermination des rendements de formation. Le formaldéhyde a aussi été corrigé par rapport à la photolyse de l'acétone.

Toutefois, il est à noter que l'analyse de mélange réactionnel après injection dans le réacteur d'une concentration d'environ 5 ppm de 4H2B à froid (sans chauffage de la chambre d'injection) simplement par un balayage par un courant d'air zéro, montre que seuls le MVC et la 4H4M2P ont été identifiés. Le MVC et la 4H4M2P sont donc des impuretés contenus dans la solution commerciale de 4H2B.

### 3.3- Etude cinétique

Cette étude a fait l'objet d'une série de 5 expériences, 3 en absence d'un piègeur de radicaux  $OH^\bullet$ , et 2 en présence de piègeur. Les courbes de cinétique de photolyse sont tracées ci-dessous sur la Figure 4-10.

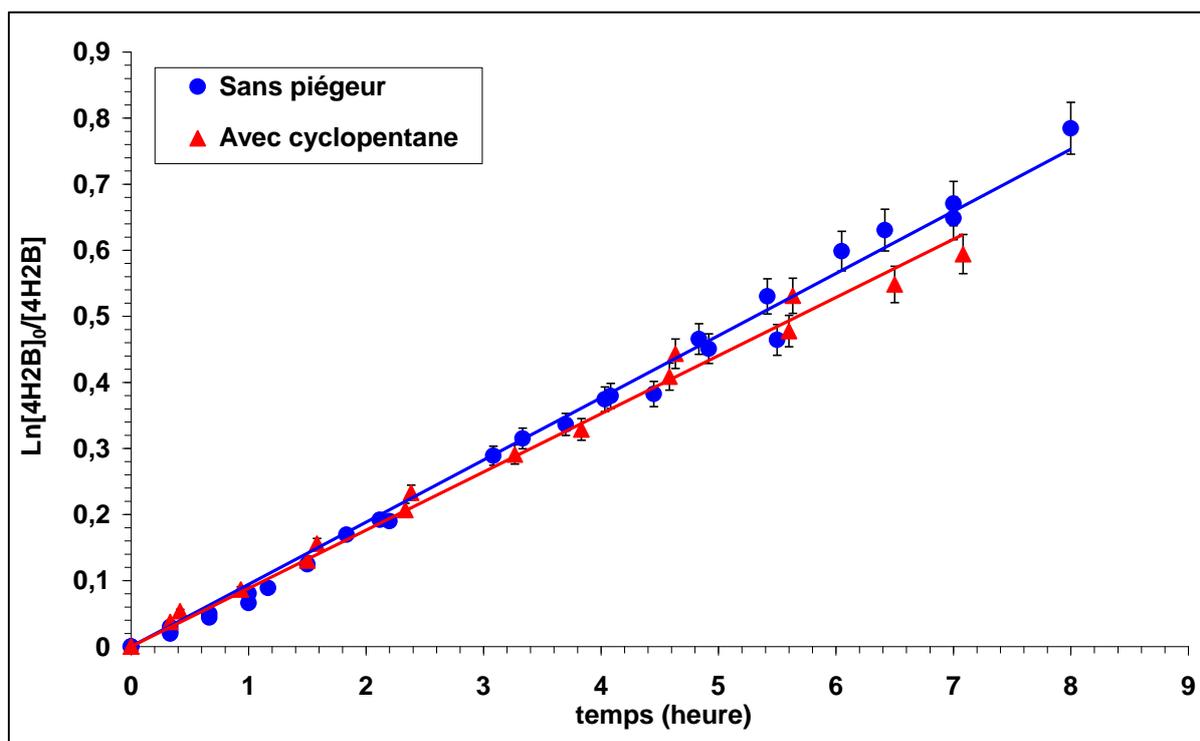


Figure 4- 10: Cinétique de photolyse de la 4H2B en présence et en absence de piègeur des radicaux  $OH^\bullet$ .

Une légère différence d'environ 10% entre les fréquences de photolyse déterminées en absence et en présence de cyclopentane semble indiquer une production de radicaux  $OH^\bullet$  au cours du mécanisme chimique. Les fréquences de photolyse obtenues sont reportées dans le Tableau 4-7.

Expériences de photolyse	Analyse par FTIR-cellule White	
	Sans piègeur	Avec piègeur
<i>Nombre d'expériences</i>	3	2
$[4H2B]_0$ (ppm)	5 – 53	24 – 57
$J_{phot}$ ( $h^{-1}$ )	$0,094 \pm 0,010$	$0,086 \pm 0,010$

**Tableau 4- 7: Fréquences de photolyse de la 4H2B obtenues en présence et en absence d'un piègeur des radicaux OH.**

Ces fréquences de photolyse sont environ 2,7 fois plus faibles que celles obtenues dans les mêmes conditions pour la 3H3M2B. En tenant compte que les sections efficaces de 4H2B et 3H3M2B sont du même ordre de grandeur, on s'attend à trouver un rendement quantique environ 2,7 fois plus faible et un temps de vie environ 2,7 fois plus long.

### 3.4- Rendement quantique

Ces résultats cinétiques nous permettent de déterminer les rendements quantiques de photolyse de la 4H2B en utilisant exactement la même procédure de calcul que pour la 3H3M2B et les mêmes actinomètres (acétone et acétaldéhyde). Des rendements quantiques de  $(26 \pm 4)\%$  et  $(23 \pm 3)\%$  sont estimés en utilisant l'acétone et l'acétaldéhyde comme actinomètres, respectivement. Le rendement quantique global moyen est de  $\Phi = (24 \pm 4) \%$ . En utilisant la 3H3M2B comme actinomètre, le rendement quantique est estimé à  $(29 \pm 8) \%$ .

Cette étude représente la première détermination du rendement quantique de photolyse de la 4H2B dans la plage spectrale 270 – 390 nm. Dans une étude utilisant le même type de lampes, Raber and Moortgat (1995) ont déterminé un rendement quantique global de 34% pour la 2-butanone. Le même groupe a obtenu des rendements quantiques du même ordre de grandeur pour des monoaldéhydes ( $C_4$ - $C_8$ ) (Tadić *et al.* 2012).

### 3.5- Etude des produits de photolyse

Les expériences de cinétique décrites précédemment ont aussi permis d'analyser les produits de photolyse de la 4H2B.

Les analyses par GC-FID/MS permettent d'observer une production d'acétone comme produit majoritaire, d'acide acétique, d'acide formique, d'hydroxyacétone, de 1,2-éthanediol, de méthanol et de méthylglyoxal comme produits minoritaires. En plus, une formation de

cyclopentanol et cyclopentanone a été identifiée lors des expériences en présence de cyclopentane. Ceci confirme la formation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  au cours du mécanisme chimique.

Par ailleurs, les analyses par HPLC-UV ont permis de mettre en évidence la formation d'acétone et de formaldéhyde comme composés majeurs, et le méthylglyoxal et l'hydroxyacétone comme produits minoritaires. Quant aux analyses par GC-FTIR-FID, elles ont confirmé l'acétone comme produit majoritaire, l'acide acétique et le méthanol comme produits minoritaires. En revanche, ces analyses n'ont pas mis en évidence la présence de 1,2-éthanediol et d'hydroxyacétone. Du monoxyde de carbone a été observé par FTIR en cellule multi-passage.

Dans ce qui suit, seules l'acétone, le formaldéhyde et le CO ont été quantifiés pour ces expériences. Le méthylglyoxal a été seulement quantifié à partir de quelques prélèvements en fin de l'expérience. Les profils temporels en Figure 4-11 illustrent le déroulement d'une expérience de photolyse de 4H2B en présence de cyclopentane comme scavenger de  $\text{OH}^\bullet$  et avec une concentration initiale  $[\text{4H2B}]_0 = 56 \text{ ppmv}$ .

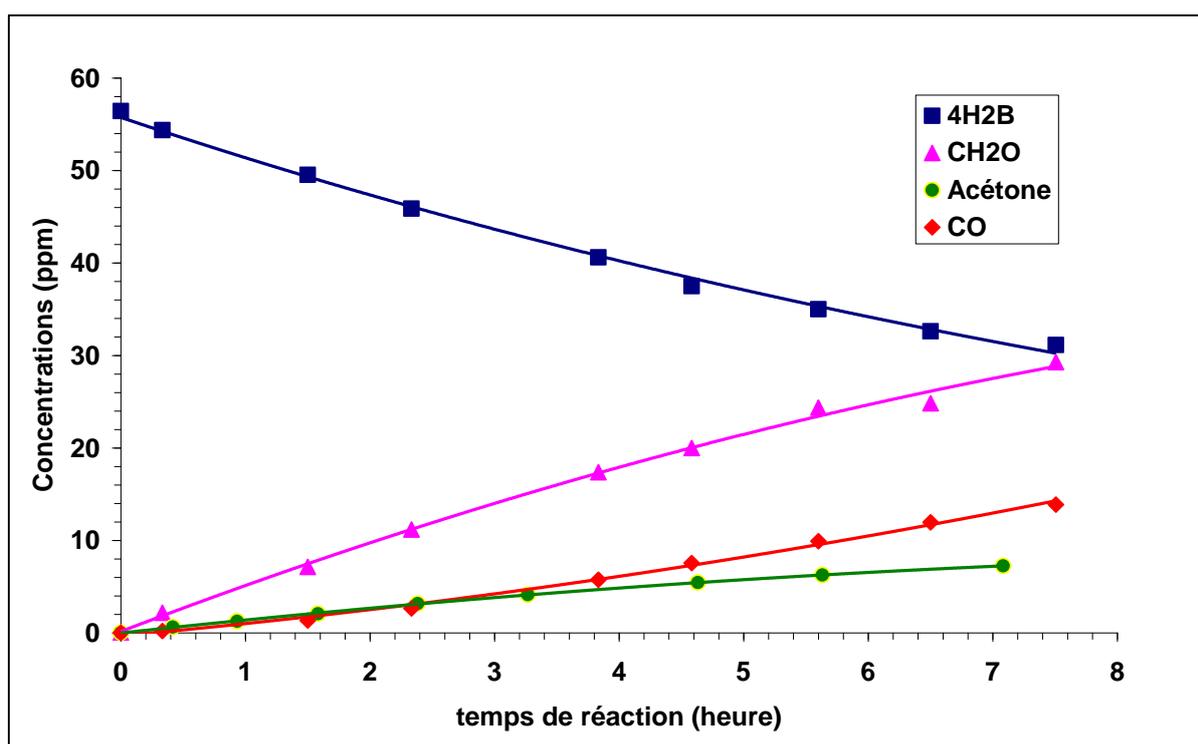


Figure 4-11: Profils temporels de photolyse de la 4H2B, en présence de cyclopentane comme piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .  $[\text{4H2B}]_0 = 56 \text{ ppm}$ . Les courbes correspondent aux ajustements polynomiaux (à l'exception d'un ajustement exponentiel pour la 4H2B).

D'après l'allure des profils, on peut constater que le formaldéhyde et l'acétone formés présentent des dérivés non nulles à un temps zéro, ce que indique que ces composés sont des produits d'origine primaires. Le CO semble être un produit secondaire.

La Figure 4-12 montre les courbes de rendements de formaldéhyde et d'acétone en présence et en absence d'un piègeur de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , alors que la Figure 4-13 illustre l'évolution de la formation de CO en fonction de la consommation de 4H2B.

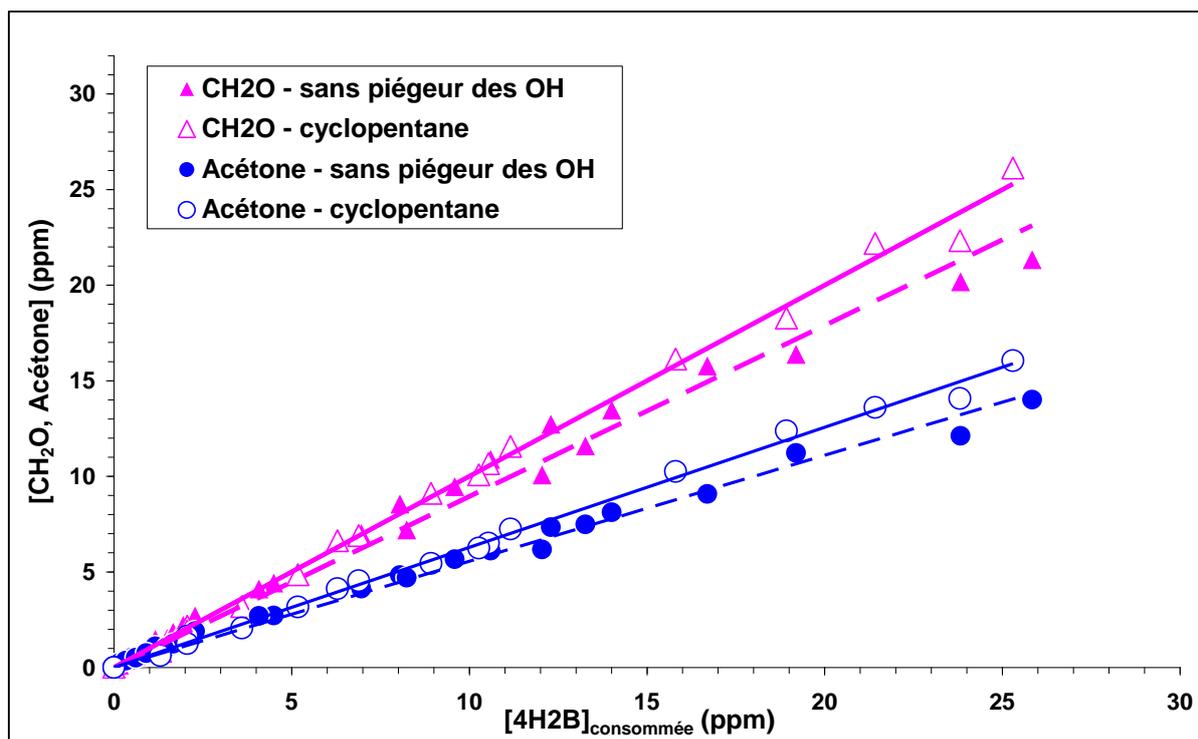
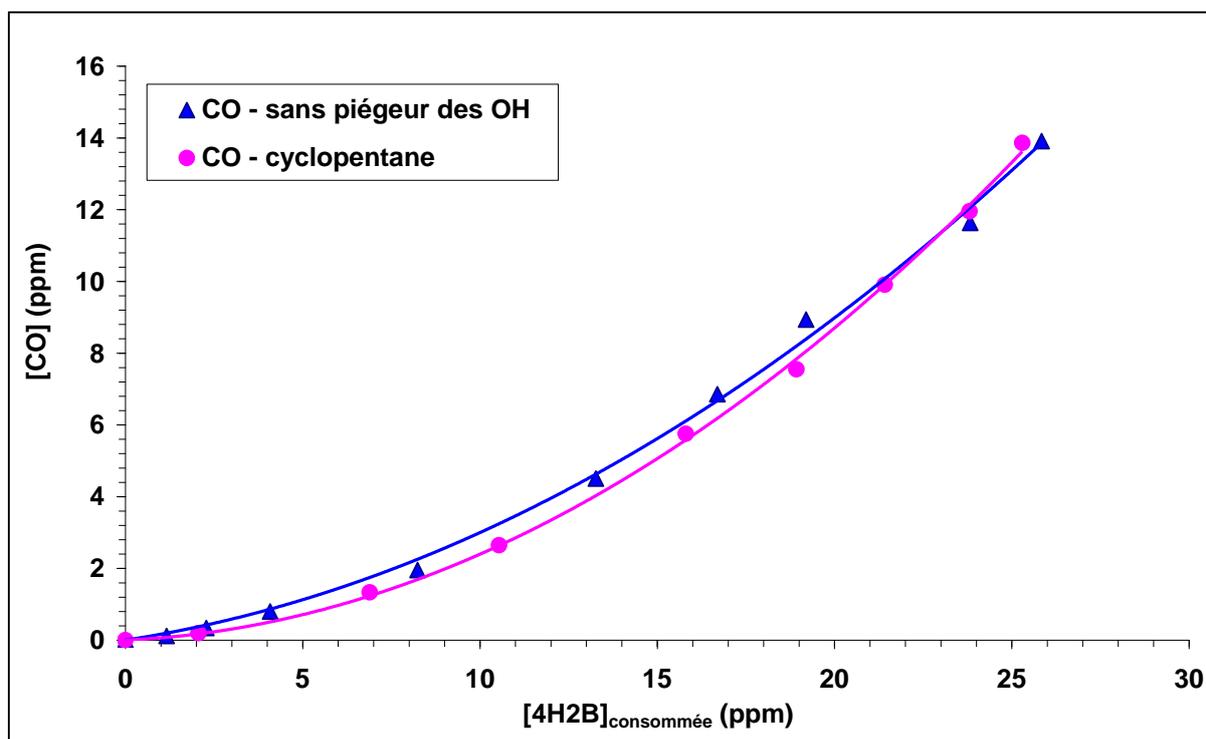


Figure 4-12: Rendements de formation de formaldéhyde et d'acétone en présence et en absence de cyclopentane.



*Figure 4-13: Évolution de la concentration de CO en fonction de la concentration de 4H2B consommée. [4H2B]<sub>0</sub>=53 ppm sans piègeur ; [4H2B]<sub>0</sub>=56 ppm en présence de cyclopentane.*

Les courbes de rendement de l'acétone et du formaldéhyde sont caractéristiques de produits primaires. Les pentes des régressions linéaires des moindres carrés conduisent aux rendements de formation des produits. Des rendements sans (avec) piègeur de 89% (100%) et 56% (63%) ont été obtenus pour le formaldéhyde et l'acétone, respectivement. En revanche, les profils temporels de CO indiquent que ce produit est essentiellement un produit secondaire.

Les rendements obtenus sont reportés avec les fréquences de photolyse et les concentrations initiales de 4H2B dans le Tableau 4-8. Les incertitudes représentent les incertitudes globales en tenant compte des incertitudes sur les calibrations du réactif et des produits, et de deux fois l'écart-type correspondant à la dispersion des points lors de la régression linéaire.

	Sans piègeur	Avec piègeur
Nombre d'expériences	3	2
[4H2B] <sub>0</sub> (ppm)	5 - 53	25 - 57
Fréquence de photolyse (h <sup>-1</sup> )	0,094 ± 0,010	0,086 ± 0,010
<i>Produits</i>		
Formaldéhyde (%)	89 ± 14	100 ± 15
Acétone (%)	56 ± 8	63 ± 10
CO (%) – rendement à la fin de la réaction	59 ± 8	50 ± 5
Méthylglyoxal (%)	< 1,5	< 1,0

**Tableau 4-8: Photolyse de la 4H2B (270 - 390 nm) : conditions initiales, fréquences de photolyse et rendements des produits de la réaction.**

Les autres composés minoritaires (hydroxyacétone, 1,2-éthanediol, acide acétique, acide formique) ont été juste identifiés.

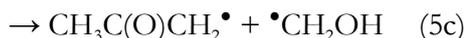
Quant au formaldéhyde et à l'acétone, en tenant compte des incertitudes globales, nous ne dégageons pas de différences significatifs entre les rendements en présence et en absence de cyclopentane. Remarquons ici que le rendement en acétone pourrait être en réalité plus important, jusqu'à 100%, vu que les concentrations ont été mesurées par dérivatisation DNPH et analyse HPLC-UV (dans le cas de la photolyse de la 3H3M2B, le rendement d'acétone déterminé par HPLC-UV était plus faible (68%) que celui déterminé par GC-FID (100%)). Un rendement final important de formation de CO est lié principalement au processus de photolyse de formaldéhyde dans nos conditions expérimentales.

En tenant compte seulement de CH<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, le bilan de carbone résolu en phase gazeuse est d'environ 75%. Il est envisageable qu'une partie de la matière manquante corresponde aux composés minoritaires identifiés, à des hydroperoxydes (ROOH) et au CO<sub>2</sub>. Si on suppose que le rendement d'acétone est de 100%, le bilan de carbone résolu en phase gazeuse est d'environ 100%.

### 3.6- Discussion et mécanisme chimique proposé

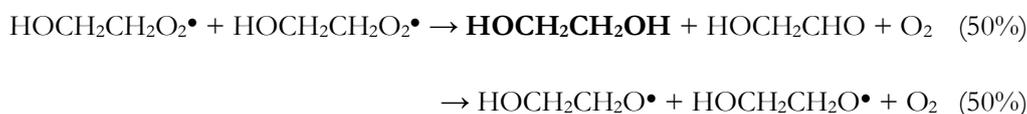
#### 3.6.1- Mécanisme d'initiation et formation de $CH_2O$

D'après la structure de 4H2B, la photolyse pourrait être initiée selon les voies suivantes :

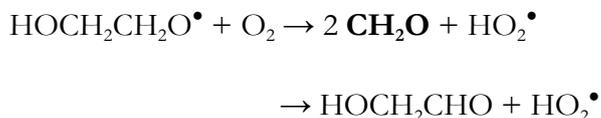


Pour la voie (5a), les radicaux  $CH_3\bullet$  et  $\bullet C(O)CH_2CH_2OH$  réagissent rapidement avec  $O_2$  pour former  $CH_3O_2\bullet$  et  $HOCH_2CH_2C(O)O_2\bullet$ . Ces radicaux peuvent ensuite réagir avec un  $RO_2/RC(O)O_2$  pour former principalement le  $CH_3O\bullet$  et le  $HOCH_2CH_2O_2\bullet$ . Le  $CH_3O\bullet$  réagit avec  $O_2$  pour mener directement à la formation du formaldéhyde.

Le radical  $HOCH_2CH_2O_2\bullet$  peut conduire à la formation de 1,2-éthanediol et de  $CH_2O$ . En effet, les données de la littérature montrent que  $HOCH_2CH_2O_2\bullet$  peut se recombiner avec lui-même (constante de vitesse de  $2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson *et al.* 2006)) selon :



La réaction de  $HOCH_2CH_2O_2\bullet$  avec  $RO_2\bullet$  conduit aux mêmes produits. Le radical  $HOCH_2CH_2O\bullet$  pourrait réagir ensuite avec  $O_2$  pour former du formaldéhyde et de l'hydroxyéthanal (glycolaldéhyde)  $HOCH_2CHO$  (Orlando *et al.* 1998) suivant :



La voie (5b) conduit à la formation des radicaux  $CH_3C(O)O_2\bullet$  et  $HOCH_2CH_2O_2\bullet$ . L'acide acétique est un produit de la réaction du radical  $CH_3C(O)O_2\bullet$  avec un radical peroxy  $RO_2\bullet$  ou avec  $HO_2\bullet$  (Sander *et al.* 2011), alors que l'évolution chimique de  $HOCH_2CH_2O_2\bullet$  discuté pour la voie (5a) conduit au 1,2-éthanediol, au glycolaldéhyde et au formaldéhyde.

L'observation de traces d'acide acétique et de 1,2-éthanediol montre que les voies (5a) et (5b) sont très minoritaires.

La voie d'initiation (5c) suivie de la réaction avec O<sub>2</sub> mène à la formation des radicaux acétonylperoxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>•</sup>), au formaldéhyde et à HO<sub>2</sub><sup>•</sup> selon (5.1.c) et (5.2.c) :



Le radical acétonylperoxy formé à partir de la réaction (5.1.c) peut se recombiner avec lui-même ou réagir avec un radical RO<sub>2</sub><sup>•</sup> (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>•</sup> et CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup>) et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> selon les schémas réactionnels suivants :

- Avec CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>•</sup> (Orlando and Tyndall 2012) avec k = 8 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>



Le devenir principal du radical acétonoxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>) est sa décomposition en CH<sub>3</sub>CO<sup>•</sup> et CH<sub>2</sub>O (Orlando *et al.* 2000). Ces réactions mènent donc à la formation de formaldéhyde, de méthylglyoxal et d'hydroxyacétone, les 2 derniers identifiés comme composés minoritaires.

- Avec CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>•</sup> (Orlando and Tyndall 2012) avec une constante de vitesse de 3,8 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>



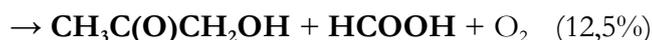
Un radical acétonoxy est formé, ainsi que de l'hydroxyacétone, du formaldéhyde, du méthylglyoxal et du méthanol.

- Avec CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup> (Orlando and Tyndall 2012) avec une constante de vitesse de 5,0 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>



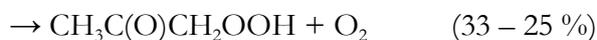
Le méthylglyoxal et l'acide acétique sont les produits stables formés.

- Avec  $\text{OHCH}_2\text{O}_2^\bullet$  (Orlando and Tyndall 2012) avec une constante de vitesse de  $6,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$



On remarque bien que toutes ces réactions peuvent être une source importante de formaldéhyde, de méthanol, méthylglyoxal et hydroxyacétone.

- Avec  $\text{HO}_2^\bullet$  (Hasson *et al.* 2004; Hasson *et al.* 2012) avec une constante de vitesse de  $9,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$



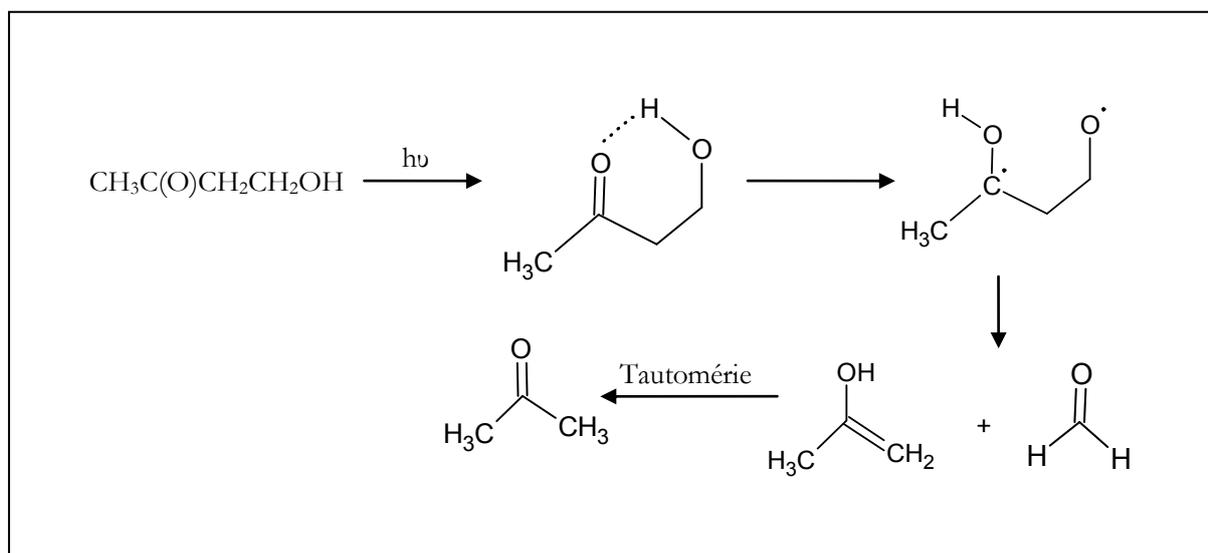
Pour conclure sur la chimie de la voie (5c), cette voie montre l'existence de différentes sources de formaldéhyde. Toutefois, les faibles quantités de méthylglyoxal (rendement < 1,5%), de méthanol, d'hydroxyacétone et d'acide acétique observés semblent indiquer que la voie (5c) est minoritaire dans le mécanisme chimique.

Pour la voie (5d), par analogie avec le radical  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ , le radical  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$  formé suite à la réaction de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$  avec  $\text{O}_2$  pourrait réagir soit avec un  $\text{RO}_2^\bullet$  soit avec  $\text{HO}_2^\bullet$  pour former notamment des carbonylés en  $\text{C}_4$  du type  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHO}$ . Aucun de ces composés n'a été suggéré par les différentes analyses effectuées. Par ailleurs, une faible concentration de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $[\text{OH}^\bullet] = 3 \times 10^5 \text{ radicaux cm}^{-3}$  a été estimée à partir de la différence des fréquences de photolyse. Par conséquent, la voie (5d) est minoritaire dans la photolyse de la 4H2B, comme pour la 3H3M2B.

### 3.6.2- Formation d'acétone

Aucun des mécanismes d'initiation proposés n'explique la production primaire importante d'acétone que nous avons observée. Compte tenu de la structure de l'acétone, sa formation nécessite la présence de deux groupements  $-\text{CH}_3$  dans la structure carbonée d'un radical intermédiaire. Par conséquent, nous avons cherché d'autres mécanismes moins classiques pour expliquer ce phénomène. La seule voie possible de formation de l'acétone serait une réorganisation de la molécule suite à l'absorption d'un photon par un arrangement intramoléculaire de type Norrish II (un hydrogène en position  $\gamma$  par rapport au groupement carbonyle) (Calvert *et al.* 2011), suivi par une décomposition conduisant à la formation de la forme énolique de l'acétone ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ) (Figure 4-14). Le  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$  est en équilibre avec sa forme tautomère (acétone) bien plus stable (Figure 4-14). La forme énolique est moins stable que la forme cétonique parce qu'elle ne peut pas être stabilisée par effet mésomère.

Cette voie directe de formation d'acétone pourrait expliquer la production importante d'acétone observée. Notons qu'une quantité équivalente de formaldéhyde est produite dans ce mécanisme (Figure 4-14).



**Figure 4- 14: Formation d'acétone par réarrangement intramoléculaire dans la photolyse de 4H2B (270 – 390) nm**

Dans la littérature, les schémas de photodissociation des monocarbonylés dont les sources de photolyse sont des lampes qui émettent entre 250 et 330 nm indiquent que les processus de réarrangement intramoléculaire de type Norrish II jouent un rôle important dans la photolyse des monocarbonylés à longue chaîne carbonée. Calvert *et al.* (2011) rapporte la

production équimolaire d'acétone et d'éthylène suite à la photolyse de la 2-pentanone à 313 nm selon un processus de type Norrish II. Ce processus est majoritaire avec un rendement molaire de 43% à 313 nm. De même, la 2-hexanone se décompose selon Norrish II à 313 nm en propène et acétone. La photodissociation selon Norrish II a également été observée dans un certain nombre d'études consacrées à des aldéhydes à longue chaîne carbonée comme le n-butanal (Tadić *et al.* 2001), le n-pentanal (Cronin and Zhu 1998), l'iso-pentanal et le tertio-pentanal (Zhu *et al.* 1999), le n-hexanal (Tadić *et al.* 2012; Tang and Zhu 2004), le n-heptanal (Tang and Zhu 2004; Paulson *et al.* 2006) et le n-octanal (Tadić *et al.* 2011). Par exemple, la photolyse du n-heptanal avec des lampes UV (275 – 380 nm) avec une longueur d'onde maximale d'émission centrée à 312 nm conduit à la formation de 1-pentène et d'acétaldéhyde (Paulson *et al.* 2006). Ce processus semble être commun aux carbonylés ayant un atome d'hydrogène en position  $\gamma$ . Tadić *et al.* (2001) indiquent que la photolyse de n-butanal procède à 68% selon Norrish I et à 32% selon Norrish II, alors que pour le n-pentanal, la photodissociation a lieu à 20% selon Norrish I et 80% selon Norrish II. Il semble que l'importance de Norrish II augmente avec l'allongement de la chaîne carbonée. Pour le n-hexanal et le n-heptane, la contribution de Norrish II sont de 73% et 80%, respectivement.

Il est admis que les processus de photo-décomposition procèdent à partir d'états excités singulet et triplet. Lors de l'absorption d'un photon, la molécule passe à un état électroniquement excité singulet noté  $S_1$  à partir duquel elle peut évoluer vers un état triplet noté  $T_1$ . La molécule excitée peut subir une photo-décomposition à partir de ces deux états, et le retour à l'état fondamental  $S_0$  peut alors se faire soit à partir de l'état  $S_1$ , soit à partir de l'état  $T_1$ . Pour les cétones aliphatiques à longue chaîne carbonée, il a été suggéré que les deux états  $S_1$  et  $T_1$  sont impliqués dans le mécanisme de photodissociation (Calvert *et al.* 2011; Tadić *et al.* 2012). Il est connu que le biacétyl et les diènes sont des piègeurs efficaces de l'état triplet. Ainsi, Michael et Noyes (1963) ont observé que les rendements de l'éthène et de l'acétone issus de la photo-décomposition de la 2-pentanone à 313 nm diminuent d'une manière significative suite à l'addition de biacétyl. Ils ont estimé qu'environ 50% de la 2-pentanone excitée à 313 nm se décompose via l'état  $T_1$ . Wettack et Noyes (1968) reportent que l'addition de 1,3-butadiène ou de 1,3-pentadiène inhibe aussi la photo-décomposition de la 2-pentanone selon la voie Norrish II. Ces auteurs ont estimé à environ 62% la photo-décomposition impliquant l'état triplet. A l'inverse, Michael et Noyes (1963) ont observé que l'addition de biacétyl n'a pas d'impact significatif sur le rendement de l'acétone dans la photolyse de 2-hexanone à 313 nm, contrairement à la photolyse de 2-pentanone.

Suite à cette revue de littérature, une expérience complémentaire de photolyse de la 4H2B (35 ppm) a été réalisée en utilisant le biacétyl comme quencheur de l'état triplet (environ 6 ppm). Des rendements de formaldéhyde et d'acétone de 113% et 70% ont été obtenus, légèrement plus élevés que dans les expériences précédentes (Tableau 4-8). Compte tenu des incertitudes et de la source supplémentaire de formaldéhyde dans la photolyse du biacétyl, il semble que la photo-décomposition à partir de l'état singulet  $S_1$  soit prépondérante pour la 4H2B entre 270 et 390 nm. Des expériences supplémentaires s'avèrent toutefois nécessaires en utilisant différentes quantités de biacétyl ou bien en travaillant dans un gaz tampon moins efficace comme inhibiteur de l'état Triplet (par exemple  $N_2$ ). Des études théoriques pourraient aussi être intéressantes pour déterminer l'implication des états excités singulet et triplet dans le mécanisme chimique.

### ***3.6.3- Mécanisme et conclusion***

A l'issue de ces expériences, il est possible de proposer un mécanisme synthétique de la photolyse de la 4H2B entre 270 et 390 nm.

Il est possible de distinguer la part de processus de l'arrangement intramoléculaire dans le mécanisme chimique de la photolyse de 4H2B. Un rendement d'acétone de 63% indique qu'une partie du mécanisme procède par un arrangement intramoléculaire de type Norrish II pour former une quantité équimolaire d'acétone et formaldéhyde, processus qui semble être le seul impliqué dans la formation de l'acétone. La part de ce processus pourrait être majoritaire si on tient compte que le rendement d'acétone pourrait être plus important comme le cas du rendement déterminé par GC-FID dans la photolyse de 3H3M2B. Par ailleurs, un rendement d'environ 100% de  $CH_2O$  montre l'existence d'autres sources impliquées dans la production de formaldéhyde initiée par les voies (5a, 5b et 5c). Toutefois, avec des rendements de formation d'acide acétique et de 1,2-éthanediol nuls au début de la réaction, les voies (5a) et (5b) conduisant à la formation des radicaux  $CH_3C(O)O_2\bullet$  semblent être moins importantes que la voie (5c) dont le rendement en  $CH_2O$  est d'au minimum 100% (via 5.2.c), la voie (5.1.c) menant aussi partiellement au formaldéhyde. Ainsi, nous pouvons considérer que 40% maximum de la perte de 4H2B par photolyse se fait via la voie (5.c).

Le mécanisme de photolyse de 4H2B dans l'état actuel des connaissances est donné dans la Figure 4-15. Le mécanisme majoritaire est le réarrangement intramoléculaire conduisant à la formation équimolaire d'acétone et de formaldéhyde. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un mécanisme de type Norrish II est proposé pour une hydroxycétone.



## 4- Implications atmosphériques

Dans cette partie, nous discutons les résultats cinétiques et mécanistiques concernant l'importance de la photolyse de 3H3M2B et 4H2B en estimant les temps de vie troposphérique de ces composés par rapport aux voies de photolyse et de réaction avec le radical OH• et leurs impacts dans l'atmosphère.

Les fréquences de photolyse déterminées dans ce travail sont propres au système d'irradiation utilisé. Toutefois, les fréquences de photolyse atmosphérique des 3H3M2B et 4H2B soumis à la photolyse solaire peuvent être estimées en utilisant les fréquences de photolyse connues d'actinomètres selon la même procédure décrite dans le chapitre 3 dont nous rappelons la formule :

$$J_{\text{hydroxycétone}}^{\text{atm}} = J_{\text{hydroxycétone}} \times \frac{J_{\text{actin}}^{\text{atm}}}{J_{\text{actin}}} \quad (4)$$

L'acétone et l'acétaldéhyde ont été utilisés comme actinomètres afin d'estimer la durée de vie de photolyse troposphérique et les rendements quantiques effectifs, car leurs spectres d'absorption UV sont relativement similaires à ceux de la 3H3M2B et de la 4H2B (Messaadia *et al.* 2012) et leurs fréquences de photolyse atmosphérique sont relativement bien connues. Les fréquences de photolyse de l'acétone et de l'acétaldéhyde dans la chambre de simulation en présence de cyclopentane sont respectivement de  $(0,070 \pm 0,01) \text{ h}^{-1}$  et de  $(0,220 \pm 0,02) \text{ h}^{-1}$ . La fréquence de photolyse de l'acétone calculée à partir des valeurs recommandées de section efficace et de rendements quantiques avec un angle zénithal solaire de  $20^\circ$  dans la basse troposphère sans nuages est  $0,00216 \text{ h}^{-1}$  (Calvert *et al.* 2011). Pour l'acétaldéhyde, une fréquence de photolyse de  $0,0104 \text{ h}^{-1}$  a été mesurée à la chambre EUPHORE pour un angle zénithal solaire de  $20^\circ$  (Calvert *et al.* 2011). En tenant compte des fréquences de photolyse expérimentales de 3H3M2B ( $J_{3\text{H}3\text{M}2\text{B}}$ ), de 4H2B ( $J_{4\text{H}2\text{B}}$ ) et des actinomètres ( $J_{\text{actin}}$ ) mesurées dans la chambre de simulation dans des conditions expérimentales identiques, les fréquences de photolyse atmosphérique de 3H3M2B et 4H2B peuvent être estimées dans la troposphère.

Pour la 3H3M2B, les fréquences de photolyse sont de  $J_{3\text{H}3\text{M}2\text{B}}^{\text{atm}} = 0,0090$  et  $0,0100 \text{ h}^{-1}$  déterminées à partir de l'acétone et de l'acétaldéhyde, respectivement, soit une valeur moyenne de  $J_{3\text{H}3\text{M}2\text{B}}^{\text{atm}} = 0,0095 \text{ h}^{-1}$ . Les fréquences de photolyse de la 4H2B sont estimées à  $J_{4\text{H}2\text{B}}^{\text{atm}} = 0,0027$  et  $0,0040 \text{ h}^{-1}$  à partir de l'acétone et de l'acétaldéhyde, soit une valeur moyenne

de  $J_{4H2B}^{atm} = 0,0033h^{-1}$ . L'incertitude globale sur les fréquences de photolyse atmosphérique de 3H3M2B et 4H2B est estimée à 70%, principalement à cause de l'incertitude sur la fréquence de photolyse atmosphérique des actinomètres qui est d'au moins 50% (Calvert *et al.* 2011).

Les données sur les fréquences de photolyse atmosphérique des hydroxycétones sont très rares dans la littérature. Pour l'hydroxyacétone, Orlando *et al.* (1999) propose une fréquence de  $J_{HA}^{atm} \leq 0,0054h^{-1}$  (angle zénithal de 20° sans nuage) et Calvert *et al.* (2011) reporte une valeur de  $J_{4H4M2P}^{atm} \leq 0,018h^{-1}$  dans les mêmes conditions pour la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P). La valeur obtenue pour la 3H3M2B est donc environ 2 fois plus élevée que la fréquence de photolyse estimée pour l'hydroxyacétone, mais inférieure d'environ un facteur deux par rapport à la limite supérieure déterminée pour la 4H4M2P. En revanche, pour la 4H2B, la fréquence de photolyse déterminée dans la troposphère est largement inférieure aux fréquences de photolyse de HA et 4H4M2P.

En outre, l'utilisation des sections efficaces d'absorption de 3H3M2B et de 4H2B (Messaadia *et al.* 2012) et du flux actinique à 40°N, le 1<sup>er</sup> juillet et à l'angle zénithal de 20° permet de calculer les limites supérieures des fréquences de photolyse de 3H3M2B ( $J_{3H3M2B,max}$ ) et de 4H2B ( $J_{4H2B,max}$ ) dans l'atmosphère en supposant que le rendement quantique est égale à 1 sur toute la plage spectrale. On obtient  $J_{3H3M2B,max} = 0,094 h^{-1}$  et  $J_{4H2B,max} = 0,070 h^{-1}$ . Finalement, le rapport des fréquences de photolyse estimées dans l'atmosphère avec les fréquences de photolyse maximales calculées  $\Phi^{atm} = J_{Hydroxycétone}^{atm} / J_{Hydroxycétone,max}$  donne les rendements quantiques effectifs de 3H3M2B et de 4H2B dans l'atmosphère. Les rendements quantiques de la 3H3M2B :  $\Phi_{3H3M2B}^{atm} = J_{3H3M2B}^{atm} / J_{3H3M2B,max}$  et de la 4H2B :  $\Phi_{4H2B}^{atm} = J_{4H2B}^{atm} / J_{4H2B,max}$  obtenus sont :

$$\Phi_{3H3M2B}^{atm} = 0,0095/0,094 \approx 0,10$$

$$\Phi_{4H2B}^{atm} = 0,0033/0,070 \approx 0,047$$

associés à une incertitude combinée d'environ 80%. La durée de vie atmosphérique des hydroxycétones par rapport à la photolyse dans les conditions d'irradiation solaire précisées ci-dessus peut ensuite être déduite selon :

$$\tau_{Hydroxycétone}^{atm} = \frac{1}{J_{Hydroxycétone}^{atm}} \quad (5)$$

Les temps de vie troposphérique des composés étudiés dans ce travail par rapport aux radicaux OH•, Cl• et NO<sub>3</sub>• sont reportés dans le Tableau 4-9 ci-dessous en utilisant les concentrations moyennes suivantes : [OH•] = 2×10<sup>6</sup> (12 h), [Cl•] = 2×10<sup>3</sup>, [NO<sub>3</sub>•] = 2,5×10<sup>8</sup> radicaux cm<sup>-3</sup> (Aschmann *et al.* 2000a).

	$\tau_{\text{photolyse}}$ (jours)	$\tau_{\text{OH}}$ (jours)	$\tau_{\text{Cl}}$ (jours)	$\tau_{\text{NO}_3}$ (jours)
<i>Composé</i>				
3H3M2B	5	7 <sup>a</sup>	50	>16 <sup>a</sup>
4H2B	13	0,5 <sup>a,b</sup>	40 <sup>b</sup>	2,4 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Déterminée par (Aschmann et al. 2000a)

<sup>b</sup>: Déterminée par (Messaadia et al. 2013)

**Tableau 4- 9 : Durées de vie troposphérique de la 3H3M2B et de la 4H2B par rapport à la photolyse et aux réactions avec OH•, Cl• et NO<sub>3</sub>•**

L'analyse du Tableau 4-9 montre que la photolyse sera le processus d'élimination prédominant pour la 3H3M2B dans l'atmosphère avec une durée de vie de l'ordre de quelques jours. Ce résultat est lié d'une part à une absorption assez forte dans l'UV solaire et d'autre part à une constante de vitesse avec OH• plutôt faible. Remarquons que la 3H3M2B est l'hydroxycétone la moins réactive connue par rapport à OH•. En revanche, il est clair qu'avec une durée de vie de 13 jours, la photolyse est un processus d'élimination lent pour la 4H2B, et la voie d'élimination diurne avec le radical OH• sera le processus de dégradation principal dans l'atmosphère.

Les données obtenues dans ce travail suggèrent que la réactivité des hydroxycétones est fortement liée à leur structure chimique. Bien que la réactivité avec OH• est généralement le principal processus d'élimination des hydroxycarbonyls dans la troposphère, la présence d'atomes H uniquement primaires dans la 3H3M2B réduit fortement sa réactivité envers OH•, et par conséquent augmente l'importance de la voie de photolyse dans l'atmosphère. Les différences de réactivité obtenues pour la 3H3M2B et la 4H2B montrent que la réactivité des COVO est fortement dépendante de leur structure, que ce soit la cinétique avec OH• ou la photolyse. Contrairement à la 3H3M2B, la 4H2B possède deux atomes d'hydrogène secondaires (-CH<sub>2</sub>OH) en position β par rapport à la fonction carbonyle, activé en plus par la présence de la fonction -OH (Messaadia *et al.* 2013).

Ces deux hydroxycétones ont des durées de vie relativement élevées par rapport aux composés  $\alpha$ -dicarbonylés. Par conséquent, ces espèces peuvent être transportées loin des sources d'émissions / de production vers des zones plus reculées avec un impact régional. Finalement, il convient de noter qu'avec des durées de vie de quelques jours, d'autres processus d'élimination hétérogène pour ces composés y compris les processus physiques (dépôt sec et absorption par les nuages suivis par un dépôt humide) ou des réactions en phase hétérogène pourraient être des processus compétitifs à la photolyse et la réaction avec  $\text{OH}^\bullet$ .

Enfin, la photolyse de la 3H3M2B et de la 4H2B sont des sources efficaces d'acétone et, dans une moindre mesure, de formaldéhyde. La dégradation du formaldéhyde et de l'acétone dans la haute troposphère est reconnue comme une source importante de radicaux  $\text{HO}_x$ , affectant la capacité oxydante de l'atmosphère et le bilan de l'ozone. D'après les quelques études mécanistiques disponibles dans la littérature et les résultats de ce travail, il semble que l'acétone soit très souvent formé comme l'un des produits majoritaires dans les mécanismes de dégradation atmosphérique de composés hydroxycétones (Magneron *et al.* 2003; Sleiman *et al.* 2013). Cette formation est liée principalement à la présence de la fonction hydroxyle comme fonction principale dans ces espèces.

A notre connaissance, cette étude représente la première étude cinétique et mécanistique de la photolyse de 3H3M2B et 4H2B.



## Conclusion générale et perspectives

Afin de modéliser au mieux la pollution photo-oxydante, il est nécessaire de développer des modèles de chimie de l'atmosphère plus représentatifs de la réalité. Pour cela, des études complémentaires sont nécessaires pour affiner ces modèles, en particulier lorsqu'il s'agit de modéliser des masses d'air âgées dans lesquelles les espèces organiques oxygénées et multifonctionnelles sont prépondérantes. Cependant, la réactivité de ces espèces est encore peu connue et il y a un besoin réel pour une meilleure caractérisation de leur réactivité photochimique. C'est dans ce cadre que ces travaux de thèse ont été réalisés. Au cours de ce travail de thèse, l'évaluation de l'importance de la voie de photolyse pour quelques COV oxygénés a été menée en utilisant deux chambres de simulation atmosphérique complémentaires de l'École des Mines de Douai. Deux familles de COV multifonctionnels ont été choisies : les  $\alpha$ -dicétones et les hydroxycétones, composés représentatifs des produits oxygénés attendus lors de l'oxydation des COV dans l'atmosphère.

Ce travail de thèse s'est déroulé en deux grandes parties. La première partie a concerné l'étude de l'importance de la voie de la photolyse pour le devenir des  $\alpha$ -dicétones. Le premier volet de cette partie a montré que les composés  $\alpha$ -dicétones aliphatiques présentent des cinétiques de photolyse très rapides, avec des temps de vie atmosphérique de quelques dizaines de minutes et des rendements quantiques globaux significatifs d'environ 20%. Ces temps de vie, bien plus courts que ceux par rapport à  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{Cl}^\bullet$ , confirment la prédominance de la photolyse dans le devenir des  $\alpha$ -dicarbonylés (2,3-butanedione, glyoxal et méthylglyoxal). L'analyse des produits de photolyse a permis de construire les mécanismes réactionnels de photolyse des deux  $\alpha$ -dicétones étudiées : la PTD et l'HEX. Les produits primaires majeurs observés sont des aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde pour la PTD et formaldéhyde et propanal pour l'HEX). Ces composés sont issus de processus faisant intervenir des réactions de types  $\text{RC(O)O}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$  suite à la rupture homolytique de la liaison carbonyle-carbonyle. Les résultats de la modélisation des mécanismes chimiques proposés pour la PTD et l'HEX sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, les données cinétiques et mécanistiques obtenues nous ont permis de discuter l'impact atmosphérique de ces composés. Une fois émis ou formés dans l'atmosphère, les  $\alpha$ -dicétones auront un impact à l'échelle locale. Leur photolyse représente une source nette de radicaux acylperoxy  $\text{RC(O)O}_2^\bullet$ . Ces derniers, par réaction avec les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$ , vont alimenter la charge radicalaire atmosphérique en  $\text{OH}^\bullet$  (formation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$

également mise en évidence); par réaction avec NO et NO<sub>2</sub>, ils pourront contribuer à la formation de l’ozone et des composés nitrés tels que le PAN. Au meilleur de nos connaissances, il s’agit de la première étude mécanistique de la photolyse de la PTD et de l’HEX à pression atmosphérique. Cette étude a donné lieu à un article dans « *Atmospheric Environment* » :

Bouzidi, H., C. Fittschen, P. Coddeville, and A. Tomas. 2014. Photolysis of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione: Kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber. *Atmospheric Environment* 82 (0):250-257.

Le deuxième volet de l’étude a consisté à étudier pour la première fois l’effet de pression sur la photolyse de la PTD dans un réacteur statique équipé d’un spectromètre cw-CRDS. Ces travaux ont été réalisés en partie avec le PC2A pour la détermination de la section efficace du radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Les résultats montrent une légère dépendance de la fréquence de photolyse avec la pression avec des rendements quantiques globaux entre 0,19 à pression atmosphérique (en très bon accord avec le résultat en chambre souple) et 0,28 à pression nulle (déterminé par extrapolation selon la relation de Stern-Volmer). Ce dernier, largement inférieur à 1, suggère que d’autres processus non dissociatifs se produisent suite à l’absorption d’un photon. Certains produits stables ont pu être quantifiés à 50 Torr (CH<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub>) en bon accord avec les résultats obtenus à pression atmosphérique. Les niveaux photostationnaires du radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ont été mesurés in situ par cw-CRDS et la quantification des concentrations de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> a permis d’évaluer la cohérence du mécanisme chimique développé pour la photolyse de la PTD.

Les études cinétiques des réactions de Cl<sup>•</sup> avec la PTD et l’HEX ainsi que de OH<sup>•</sup> avec l’HEX à pression atmosphérique et à température ambiante ont fait l’objet du troisième volet. Dans l’état actuel des connaissances, il s’agit de la première détermination des constantes cinétiques de Cl<sup>•</sup>/OH<sup>•</sup> avec l’HEX avec des constantes  $k_{(298\text{ K}, \text{Cl}+\text{HEX})} = (8,7 \pm 1,5) \times 10^{-11}$  et  $k_{(298\text{ K}, \text{OH}+\text{HEX})} = (3,64 \pm 0,45) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Concernant la PTD, il s’agit de la seconde détermination pour la réaction de Cl<sup>•</sup> avec une constante  $k_{(298\text{ K}, \text{Cl}+\text{PTD})} = (1,47 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , en très bon accord avec la seule valeur de la littérature (Kaiser *et al.* 2010). L’ensemble des données obtenues confirme le pouvoir désactivant du groupement carbonyle sur les hydrogènes portés sur le carbone en position  $\alpha$ . Cet effet désactivant du groupe carbonyle diminue toutefois avec l’allongement de la chaîne carbonée.

Dans la seconde partie de ce travail de thèse, les études cinétique et mécanistique de la photolyse de deux hydroxycétone, la 3H3M2B et la 4H2B, ont été menées en chambre de simulation souple. Ces travaux s’inscrivent en partie dans le cadre d’un projet INSU Lefe-Chat

avec les laboratoires GSMA-Reims et IPR-Rennes, qui avaient en charge la partie étude des réactions des hydroxycétones avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Dans un premier temps, les travaux cinétiques sur les hydroxycétones ont montré que la structure de la molécule a un impact direct sur l'importance de la photolyse du composé dans l'atmosphère : ainsi, la 3H3M2B, composé ne possédant pas d'atome d'hydrogène secondaire ou tertiaire, présente une réactivité faible avec  $\text{OH}^\bullet$  et une photoactivité relativement importante, suffisante pour rendre sa photolyse majoritaire dans l'atmosphère avec un rendement quantique global dans l'atmosphère de l'ordre de 10% et une durée de vie d'environ 5 jours. A l'inverse, pour la 4H2B, c'est principalement la réaction avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  qui va contrôler son devenir atmosphérique. Ces différences de réactivité observées pour la 3H3M2B et la 4H2B montrent que la réactivité des composés hydroxycarbonylés est fortement dépendante de leur structure chimique. La présence d'atomes d'hydrogène secondaires ( $-\text{CH}_2-$ ) ou tertiaires ( $>\text{CH}-$ ) dans la molécule en position  $\beta$  par rapport au groupement carbonyle (ou plus éloignés) et à proximité du groupement  $-\text{OH}$  semble jouer un rôle important dans les cinétiques avec  $\text{OH}^\bullet$  et de photolyse. Dans un second temps, les produits de photolyse ont été analysés par différentes techniques analytiques et un mécanisme réactionnel pour la formation de chacun des produits a été proposé. Pour la 3H3M2B, une rupture homolytique carbone-carbone (Norrish I) est majoritaire et les expériences ont permis de mettre en évidence la formation de l'acétone comme produit majoritaire d'origine primaire suivi du formaldéhyde et du méthanol avec un bilan de carbone résolu seulement pour ces trois composés d'environ 80%. Cette étude a donné lieu à un article paru dans « *Atmospheric Environment* ».

Bouzidi, H., H. Laversin, A. Tomas, P. Coddeville, C. Fittschen, G. El Dib, E. Roth, and A. Chakir. 2014. Reactivity of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone: Photolysis and OH reaction kinetics, 540-548.

Pour la 4H2B, le mécanisme majoritaire de photolyse est un processus d'arrangement intramoléculaire de type Norrish II qui semble être le seul impliqué dans la formation de l'acétone et d'une quantité équimolaire de formaldéhyde.

Les données cinétiques et mécanistiques obtenues montrent que ces deux hydroxycétones ont des durées de vie relativement longues par photolyse ou réaction avec  $\text{OH}^\bullet$  (quelques jours) par rapport aux composés  $\alpha$ -dicarbonylés. Par conséquent, ces espèces pourront être transportés et dégradés loin des sources d'émissions / de production vers des zones plus reculées avec un impact régional voir plus global. D'autre part, avec des durées de vie de quelques jours, d'autres processus d'élimination hétérogène pour ces composés y compris les processus physiques (dépôt

sec et absorption par les nuages suivis par un dépôt humide) ou des réactions en phase hétérogène pourraient être compétitifs par rapport à la photolyse et à la réaction avec OH•.

### Perspectives

Pour la suite des études, il serait intéressant :

- ↳ Pour les composés  $\alpha$ -dicarbonylés : d'étudier la réactivité (photolyse, OH• et Cl•) des composés à plus longue chaîne carbonée ( $> C_6$ ), notamment les composés ramifiés et cycliques, pour améliorer nos connaissances sur leur devenir et dégager des relations structures-activité utiles pour les modèles de chimie de l'atmosphère
- ↳ Pour la 4H2B : des expériences complémentaires s'avèrent encore nécessaires en utilisant des inhibiteurs de l'état triplet (diones, diènes ou expériences dans l'azote seul), pour évaluer le rôle de l'état triplet dans le mécanisme de photolyse.
- ↳ Pour les composés hydroxycétones  $\geq C_6$  : il serait intéressant d'évaluer l'importance de la voie de photolyse pour d'autres hydroxycétones, notamment celles qui présentent une durée de vie avec OH• longue, telles que la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P) en chambres souple et rigide (avec mesure des niveaux photo-stationnaires de HO<sub>2</sub>•). La quantification de la 4H4M2P et des produits de réaction dans la chambre rigide pourrait être réalisée par SPME (Micro-Extraction sur Phase Solide) puis analyse par GC-FTIR-FID, technique simple à mettre en œuvre et relativement peu coûteuse.

## Références bibliographiques

-A-

**AFSSET** (2007) *Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail : Valeurs Guides de qualité d'air intérieur: len formaldéhyde.*

**Ahmad, Z.** (2006) *Chapter 11 - Boiler Corrosion.* Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 576-608.

**Albaladejo, J., Notario, A., Cuevas, C.A., Jiménez, E., Cabañas, B. and Martínez, E.** (2003) *Gas-phase chemistry of atmospheric Cl atoms: a PLP-RF kinetic study with a series of ketones.* Atmospheric Environment, 37, 455-463.

**Altieri, K.E., Seitzinger, S.P., Carlton, A.G., Turpin, B.J., Klein, G.C. and Marshall, A.G.** (2008) *Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry.* Atmospheric Environment, 42, 1476-1490.

**Alvarez-Idaboy, J.R., Cruz-Torres, A., Galano, A. and Ruiz-Santoyo, M.E.** (2004) *Structure-Reactivity Relationship in Ketones + OH Reactions: A Quantum Mechanical and TST Approach.* The Journal of Physical Chemistry A, 108, 2740-2749.

**Anderson, R.S., Huang, L., Iannone, R. and Rudolph, J.** (2007) *Measurements of the  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  Kinetic Isotope Effects in the Gas-Phase Reactions of Light Alkanes with Chlorine Atoms.* The Journal of Physical Chemistry A, 111, 495-504.

**Aranda, A., Díazde Mera, Y., Rodríguez, A., Morales, L. and Martínez, E.** (2004) *Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of Cl Radicals with 3-Pentanone and 3-Hexanone.* The Journal of Physical Chemistry A, 108, 7027-7031.

**Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R.** (2012) *Formation Yields of  $\text{C}_8$  1,4-Hydroxycarbonyls from OH + n-Octane in the Presence of NO.* Environmental Science & Technology, 46, 13278-13283.

**Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R.** (2000a) *Atmospheric Chemistry of Selected Hydroxycarbonyls.* The Journal of Physical Chemistry A, 104, 3998-4003.

**Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R.** (2000b) *Formation of  $\beta$ -Hydroxycarbonyls from the OH Radical-Initiated Reactions of Selected Alkenes.* Environmental Science & Technology, 34, 1702-1706.

**Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R.** (2003) *Kinetics and Products of the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with 5-Hydroxy-2-Pentanone at  $296 \pm 2$  K.* Journal of Atmospheric Chemistry, 45, 289-299.

**Aschmann, S.M., Chew, A.A., Arey, J. and Atkinson, R.** (1997) *Products of the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Cyclohexane: Reactions of the Cyclohexoxy Radical.* The Journal of Physical Chemistry A, 101, 8042-8048.

**Atkinson, R.** (1991) *Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the  $\text{NO}_3$  Radical with Organic Compounds.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 20, 459-507.

**Atkinson, R. and Aschmann, S.M.** (1995) *Alkoxy Radical Isomerization Products from the Gas-Phase OH Radical-Initiated Reactions of 2,4-Dimethyl-2-pentanol and 3,5-Dimethyl-3-hexanol.* Environmental Science & Technology, 29, 528-536.

**Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J. and Troe, J.** (1997) *Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 26, 1329-1499.

**Atkinson, R.** (2000) *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx.* Atmospheric Environment, 34, 2063-2101.

**Atkinson, R.** (2003) *Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes.* Atmos. Chem. Phys., 3, 2233-2307.

**Atkinson, R. and Arey, J.** (2003a) *Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review.* Atmospheric Environment, 37, Supplement 2, 197-219.

**Atkinson, R. and Arey, J.** (2003b) *Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds.* Chemical Reviews, 103, 4605-4638.

**Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J. and Troe, J.** (2004) *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species.* Atmos. Chem. Phys., 4, 1461-1738.

**Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J. and IUPAC Subcommittee** (2006) *Evaluated kinetic and photochemical data for*

*atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species*. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3625-4055.

**Atkinson, R.** (2007) *Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method*. Atmospheric Environment, 41, 8468-8485.

**Atkinson, R., Arey, J. and Aschmann, S.M.** (2008) *Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments*. Atmospheric Environment, 42, 5859-5871.

**Aumont, B., Szopa, S. and Madronich, S.** (2005) *Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach*. Atmos. Chem. Phys., 5, 2497-2517.

**Avnery, S., Mauzerall, D.L., Liu, J. and Horowitz, L.W.** (2011a) *Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 1. Year 2000 crop production losses and economic damage*. Atmospheric Environment, 45, 2284-2296.

**Avnery, S., Mauzerall, D.L., Liu, J. and Horowitz, L.W.** (2011b) *Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 2. Year 2030 potential crop production losses and economic damage under two scenarios of O<sub>3</sub> pollution*. Atmospheric Environment, 45, 2297-2309.

## **-B-**

**Bacher, C., Tyndall, G. and Orlando, J.** (2001) *The Atmospheric Chemistry of Glycolaldehyde*. Journal of Atmospheric Chemistry, 39, 171-189.

**Baeza-Romero, M.T., Glowacki, D.R., Blitz, M.A., Heard, D.E., Pilling, M.J., Rickard, A.R. and Seakins, P.W.** (2007) *A combined experimental and theoretical study of the reaction between methylglyoxal and OH/OD radical: OH regeneration*. Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 4114-4128.

**Baker, J., Arey, J. and Atkinson, R.** (2004) *Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with a Series of Hydroxyaldehydes at 296 ± 2 K*. The Journal of Physical Chemistry A, 108, 7032-7037.

**Baker, J., Arey, J. and Atkinson, R.** (2005) *Rate constants for the reactions of OH radicals with a series of 1,4-hydroxyketones*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 176, 143-148.

**Barret, M.** (2011) *Thèse de l'Université de Grenoble. Echanges Air-Neige d'aldéhydes en Arctique*.

- Bernard, M.** (2009) *Thèse de l'Université d'Orléans. Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques: Réaction avec OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>.*
- Bethel, H.L., Atkinson, R. and Arey, J.** (2001) *Kinetics and products of the reactions of selected diols with the OH radical.* International Journal of Chemical Kinetics, 33, 310-316.
- Bethel, H.L., Atkinson, R. and Arey, J.** (2003) *Hydroxycarbonyl Products of the Reactions of Selected Diols with the OH Radical.* The Journal of Physical Chemistry A, 107, 6200-6205.
- Blitz, M.A., Heard, D.E. and Pilling, M.J.** (2002) *OH formation from CH<sub>3</sub>CO+O<sub>2</sub>: a convenient experimental marker for the acetyl radical.* Chemical Physics Letters, 365, 374-379.
- Bohn, B., Rohrer, F., Brauers, T. and Wahner, A.** (2005) *Actinometric measurements of NO<sub>2</sub> photolysis frequencies in the atmosphere simulation chamber SAPHIR.* Atmos. Chem. Phys., 5, 493-503.
- Boule, P., Madronich, S. and Flocke, S.** (1999) *The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry.* Environmental Photochemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-26.
- Bouzidi, H., Fittschen, C., Coddeville, P. and Tomas, A.** (2014) *Photolysis of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione: Kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber.* Atmospheric Environment, 82, 250-257.
- Bridier, I., Veyret, B., Lesclaux, R. and Jenkin, M.E.** (1993) *Flash photolysis study of the UV spectrum and kinetics of reactions of the acetonylperoxy radical.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 89, 2993-2997.
- Brown, S.S.** (2003) *Absorption Spectroscopy in High-Finesse Cavities for Atmospheric Studies.* Chemical Reviews, 103, 5219-5238.
- Brown, S.S. and Stutz, J.** (2012) *Nighttime radical observations and chemistry.* Chemical Society Reviews, 41, 6405-6447.
- Butkovskaya, N.I., Kukui, A. and Le Bras, G.** (2004) *Branching Fractions for H<sub>2</sub>O Forming Channels of the Reaction of OH Radicals with Acetaldehyde.* The Journal of Physical Chemistry A, 108, 1160-1168.

-C-

**Calam, E., Porté, S., Fernández, M.R., Farrés, J., Parés, X. and Biosca, J.A.** (2013) *Biocatalytic production of alpha-hydroxy ketones and vicinal diols by yeast and human aldo-keto reductases*. *Chemico-Biological Interactions*, 202, 195-203.

**Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J. and Yarwood, G.** (2002), *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, New York.

**Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J. and Wallington, T.J.** (2011), *The mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates*. Oxford University Press, New York.

**Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., Marqués, J. and Cacho, J.** (2006) *Quantitative gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of four Madeira wines*. *Analytica Chimica Acta*, 563, 180-187.

**Carlton, A.G., Turpin, B.J., Altieri, K.E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H.-J. and Ervens, B.** (2007) *Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments*. *Atmospheric Environment*, 41, 7588-7602.

**Carr, S.A., Baeza-Romero, M.T., Blitz, M.A., Pilling, M.J., Heard, D.E. and Seakins, P.W.** (2007) *OH yields from the CH<sub>3</sub>CO + O<sub>2</sub> reaction using an internal standard*. *Chemical Physics Letters*, 445, 108-112.

**Carr, S.A., Glowacki, D.R., Liang, C.-H., Baeza-Romero, M.T., Blitz, M.A., Pilling, M.J. and Seakins, P.W.** (2011) *Experimental and Modeling Studies of the Pressure and Temperature Dependences of the Kinetics and the OH Yields in the Acetyl + O<sub>2</sub> Reaction*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 1069-1085.

**Carter, W.P.L.** (2010) *Development of the SAPRC-07 chemical mechanism*. *Atmospheric Environment*, 44, 5324-5335.

**Carter, W.P.L., Cocker III, D.R., Fitz, D.R., Malkina, I.L., Bumiller, K., Sauer, C.G., Pisano, J.T., Bufalino, C. and Song, C.** (2005) *A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation*. *Atmospheric Environment*, 39, 7768-7788.

**Chen, Y., Wang, W. and Zhu, L.** (2000) *Wavelength-Dependent Photolysis of Methylglyoxal in the 290-440 nm Region*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 11126-11131.

**Christensen, L.K., Sehested, J., Nielsen, O.J., Wallington, T.J., Guschin, A. and Hurley, M.D.** (1998) *Kinetics and Mechanism of the Reactions of 2,3-Butadione with F and Cl Atoms, UV Absorption Spectra of  $CH_3C(O)C(O)CH_2\cdot$  and  $CH_3C(O)C(O)CH_2O_2\cdot$  Radicals, and Atmospheric Fate of  $CH_3C(O)C(O)CH_2O\cdot$  Radicals.* The Journal of Physical Chemistry A, 102, 8913-8923.

**CITEPA** (2013) *Centre interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique*

**Cronin, T.J. and Zhu, L.** (1998) *Dye Laser Photolysis of n-Pentanal from 280 to 330 nm.* The Journal of Physical Chemistry A, 102, 10274-10279.

**Crunaire, S., Tarmoul, J., Fittschen, C., Tomas, A., Lemoine, B. and Coddeville, P.** (2006) *Use of cw-CRDS for studying the atmospheric oxidation of acetic acid in a simulation chamber.* Applied Physics B, 85, 467-476.

**Cuevas, C.A., Notario, A., Martinez, E. and Albaladejo, J.** (2004) *A kinetic study of the reaction of Cl with a series of linear and ramified ketones as a function of temperature.* Physical Chemistry Chemical Physics, 6, 2230-2236.

## **-D-**

**Dahlmann, K., Grewe, V., Ponater, M. and Matthes, S.** (2011) *Quantifying the contributions of individual NO<sub>x</sub> sources to the trend in ozone radiative forcing.* Atmospheric Environment, 45, 2860-2868.

**Darnall, K.R., Atkinson, R. and Pitts, J.N.** (1979) *Observation of biacetyl from the reaction of OH radicals with o-xylene. Evidence for ring cleavage.* The Journal of Physical Chemistry, 83, 1943-1946.

**Dagaut, P., Wallington, T.J., Liu, R. and Kurylo, M.J.** (1988) *A kinetic investigation of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with cyclic ketones and diones: mechanistic insights.* The Journal of Physical Chemistry, 92, 4375-4377.

**Davidson, C.I., Phalen, R.F. and Solomon, P.A.** (2005) *Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review.* Aerosol Science and Technology, 39, 737-749.

**Debono, O., Thévenet, F., Gravejat, P., Héquet, V., Raillard, C., Le Coq, L. and Locoge, N.** (2013) *Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 258, 17-29.

- Delmas, D., Mégie, G. and Peuch, V.H.** (eds.) (2005) *Physique et chimie de l'atmosphère*. Editions Belin, Paris.
- Destailats, H., Spaulding, R.S. and Charles, M.J.** (2002) *Ambient Air Measurement of Acrolein and Other Carbonyls at the Oakland-San Francisco Bay Bridge Toll Plaza*. *Environmental Science & Technology*, 36, 2227-2235.
- Devolder, P.** (2003) *Atmospheric fate of small alkoxy radicals: recent experimental and theoretical advances*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 137-147.
- Devolder, P., Dusanter, S., Lemoine, B. and Fittschen, C.** (2006) *About the co-product of the OH radical in the reaction of acetyl with O<sub>2</sub> below atmospheric pressure*. *Chemical Physics Letters*, 417, 154-158.
- Dib, G.E., Sleiman, C., Canosa, A., Travers, D., Courbe, J., Sawaya, T., Mokbel, I. and Chakir, A.** (2013) *First Experimental Determination of the Absolute Gas-Phase Rate Coefficient for the Reaction of OH with 4-Hydroxy-2-Butanone (4H2B) at 294 K by Vapor Pressure Measurements of 4H2B*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117, 117-125.
- Dillon, T.J. and Crowley, J.N.** (2008) *Direct detection of OH formation in the reactions of HO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> and other substituted peroxy radicals*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4877-4889.
- Djehiche, M.** (2011) *Thèse de l'Université de Lille 1. Développement d'un couplage cw-CRDSChambre de simulation pour la mesure in situ du radical HO<sub>2</sub> et d'espèces d'intérêt atmosphérique*.
- Djehiche, M., Tomas, A., Fittschen, C. and Coddeville, P.** (2011) *First cavity ring-down spectroscopy HO<sub>2</sub> measurements in a large photoreactor*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 225, 938-992.
- Dodge, M.C.** (2000) *Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review*. *Atmospheric Environment*, 34, 2103-2130.
- Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J. and Bonsang, B.** (2012) *Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign*. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9593-9612.
- Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P.S., Volkamer, R. and Molina, L.T.** (2009) *Measurements of OH and HO<sub>2</sub> concentrations during the MCMA-2006 field campaign Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument*. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1665-1685.

**-E-**

**Elshorbany, Y.F., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A.R., Pilling, M.J. and Kleffmann, J.** (2009) *Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile*. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2257-2273.

**EPA** (1999) *Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]*. EPA Method TO-11A.

**Ervens, B. and Kreidenweis, S.M.** (2007) *SOA Formation by Biogenic and Carbonyl Compounds: Data Evaluation and Application*. *Environmental Science & Technology*, 41, 3904-3910.

**-F-**

**Faust, B.C., Powell, K., Rao, C.J. and Anastasio, C.** (1997) *Aqueous-phase photolysis of biacetyl (An  $\alpha$ -dicarbonyl compound): A sink for biacetyl, and a source of acetic acid, peroxyacetic acid, hydrogen peroxide, and the highly oxidizing acetylperoxyl radical in aqueous aerosols, fogs, and clouds*. *Atmospheric Environment*, 31, 497-510.

**Feierabend, K.J., Flad, J.E., Brown, S.S. and Burkholder, J.B.** (2009) *HCO Quantum Yields in the Photolysis of HC(O)C(O)H (Glyoxal) between 290 and 420 nm*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, 7784-7794.

**Fick, J., Pommer, L., Nilsson, C. and Andersson, B.** (2003) *Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products formed in the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene*. *Atmospheric Environment*, 37, 4087-4096.

**Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts Jr, J.N.** (2000), *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego.

**Foster, P.** (2001) *The potential negative impacts of global climate change on tropical montane cloud forests*. *Earth-Science Reviews*, 55, 73-106.

**Forster, P. and Ramaswamy, V.** (2007) *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.

**Fu, T.-M., Jacob, D.J., Wittrock, F., Burrows, J.P., Vrekoussis, M. and Henze, D.K.** (2008) *Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols*. *J. Geophys. Res.*, 113, D15303.

## **-G-**

**Galloway, M.M., Chhabra, P.S., Chan, A.W.H., Surratt, J.D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. and Keutsch, F.N.** (2009) *Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions*. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3331-3345.

**García-Alonso, S. and Pérez-Pastor, R.M.** (1998) *Use of C<sub>18</sub> and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography*. *Analytica Chimica Acta*, 367, 93-99.

**Grosjean, E. and Grosjean, D.** (1996a) *Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes*. *Atmospheric Environment*, 30, 4107-4113.

**Grosjean, E. and Grosjean, D.** (1996b) *Carbonyl products of the gas phase reaction of ozone with 1,1-disubstituted alkenes*. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 141-156.

**Grosjean, E. and Grosjean, D.** (1997) *Gas Phase Reaction of Alkenes with Ozone: Formation Yields of Primary Carbonyls and Biradicals*. *Environmental Science & Technology*, 31, 2421-2427.

**Grosjean, E. and Grosjean, D.** (1998) *The gas-phase reaction of alkenes with ozone: formation yields of carbonyls from biradicals in ozone-alkene-cyclohexane experiments*. *Atmospheric Environment*, 32, 3393-3402.

**Groß, C.B.M., Dillon, T.J. and Crowley, J.N.** (2014) *Pressure dependent OH yields in the reactions of CH<sub>3</sub>CO and HOCH<sub>2</sub>CO with O<sub>2</sub>*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 10990-10998.

**Grossmann, D., Moortgat, G.K., Kibler, M., Schlomski, S., Bächmann, K., Alicke, B., Geyer, A., Platt, U., Hammer, M.U., Vogel, B., Mihelcic, D., Hofzumahaus, A., Holland, F. and Volz-Thomas, A.** (2003) *Hydrogen peroxide, organic peroxides, carbonyl compounds, and organic acids measured at Pabstthum during BERLIOZ*. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, 8250.

**Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P.** (1995) *A global model of natural volatile organic compound emissions*. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 8873-8892.

**Guicherit, R. and Roemer, M.** (2000) *Tropospheric ozone trends*. Chemosphere - Global Change Science, 2, 167-183.

**Gutbrod, R., Meyer, S., Rahman, M.M. and Schindler, R.N.** (1997) *On the use of CO as scavenger for OH radicals in the ozonolysis of simple alkenes and isoprene*. International Journal of Chemical Kinetics, 29, 717-723.

## **-H-**

**Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R. and Wildt, J.** (2009) *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues*. Atmos. Chem. Phys., 9, 5155-5236.

**Hamilton, J.F., Webb, P.J., Lewis, A.C. and Reviejo, M.M.** (2005) *Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals*. Atmospheric Environment, 39, 7263-7275.

**Harrison, R.M. and Yin, J.** (2000) *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?* Science of The Total Environment, 249, 85-101.

**Hasson, A.S., Tyndall, G.S. and Orlando, J.J.** (2004) *A Product Yield Study of the Reaction of HO<sub>2</sub> Radicals with Ethyl Peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), Acetyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and Acetonyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Radicals*. The Journal of Physical Chemistry A, 108, 5979-5989.

**Hasson, A.S., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Singh, S., Hernandez, S.Q., Campbell, S. and Ibarra, Y.** (2012) *Branching Ratios for the Reaction of Selected Carbonyl-Containing Peroxy Radicals with Hydroperoxy Radicals*. The Journal of Physical Chemistry A, 116, 6264-6281.

**Hays, M.D., Geron, C.D., Linna, K.J., Smith, N.D. and Schauer, J.J.** (2002) *Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels*. Environmental Science & Technology, 36, 2281-2295.

**Healy, R.M., Wenger, J.C., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M. and Dommen, J.** (2008) *Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene*. Atmos. Chem. Phys., 8, 3215-3230.

- Hein, R., Crutzen, P.J. and Heimann, M.** (1997) *An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle*. *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 43-76.
- Henry, F., Coeur-Tourneur, C., Ledoux, F., Tomas, A. and Menu, D.** (2008) *Secondary organic aerosol formation from the gas phase reaction of hydroxyl radicals with m-, o- and p-cresol*. *Atmospheric Environment*, 42, 3035-3045.
- Ho, K.F., Lee, S.C., Cao, J.J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y. and Chow, J.C.** (2006) *Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong*. *Atmospheric Environment*, 40, 3030-3040.
- Hollas, J.M.** (1997), *Spectroscopie*. DUNOD, Paris.
- Holmes, J.R., O'Brien, R.J., Crabtree, J.H., Hecht, T.A. and Seinfeld, J.H.** (1973) *Measurement of ultraviolet radiation intensity in photochemical smog studies*. *Environmental Science & Technology*, 7, 519-523.
- Horie, O. and Moortgat, G.K.** (1998) *The effect of the addition of CO on the reaction of ozone with ethene*. *Chemical Physics Letters*, 288, 464-472.
- Horowitz, A., Meller, R. and Moortgat, G.K.** (2001) *The UV-VIS absorption cross sections of the  $\alpha$ -dicarbonyl compounds: pyruvic acid, biacetyl and glyoxal*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 19-27.
- Hou, H., Li, A., Hu, H., Li, Y., Li, H. and Wang, B.** (2005) *Mechanistic and kinetic study of the  $CH_3CO+O_2$  reaction*. *The Journal of Chemical Physics*, 122, -.
- Hubbs, A.F., Cumpston, A.M., Goldsmith, W.T., Battelli, L.A., Kashon, M.L., Jackson, M.C., Frazer, D.G., Fedan, J.S., Goravanahally, M.P., Castranova, V., Kreiss, K., Willard, P.A., Friend, S., Schwegler-Berry, D., Fluharty, K.L. and Sriram, K.** (2012) *Respiratory and Olfactory Cytotoxicity of Inhaled 2,3-Pentanedione in Sprague-Dawley Rats*. *The American Journal of Pathology*, 181, 829-844.
- Hulin, M., Caillaud, D. and Annesi-Maesano, I.** (2010) *Indoor air pollution and childhood asthma: variations between urban and rural areas*. *Indoor Air*, 20, 502-514.

-I-

Ingham, T., Goddard, A., Whalley, L.K., Furneaux, K.L., Edwards, P.M., Seal, C.P., Self, D.E., Johnson, G.P., Read, K.A., Lee, J.D. and Heard, D.E. (2009) *A flow-tube based laser-induced fluorescence instrument to measure OH reactivity in the troposphere*. *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 465-477.

IUPAC (2013) *"IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation"*, (<http://iupac.pole-ether.fr/>)

## **-J-**

Jackson, A.W. and Yarwood, A.J. (1971) *Radiation and Radiationless Processes in 2,3-Pentanedione; Phosphorescence Lifetime in the Gas Phase*. *Canadian Journal of Chemistry*, 49, 987-993.

Jackson, A.W. and Yarwood, A.J. (1972) *Fluorescence and Phosphorescence of 2,3-Pentanedione*. *Canadian Journal of Chemistry*, 50, 1331-1337.

Jagiella, S. and Zabel, F. (2008) *Thermal stability of carbonyl radicals Part II. Reactions of methylglyoxyl and methylglyoxylperoxy radicals at 1 bar in the temperature range 275-311 K*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 1799-1808.

Jakober, C.A., Robert, M.A., Riddle, S.G., Destailats, H., Charles, M.J., Green, P.G. and Kleeman, M.J. (2008) *Carbonyl Emissions from Gasoline and Diesel Motor Vehicles*. *Environmental Science & Technology*, 42, 4697-4703.

Jenkin, M.E., Murrells, T.P., Shalliker, S.J. and Hayman, G.D. (1993) *Kinetics and product study of the self-reactions of allyl and allyl peroxy radicals at 296 K*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 433-446.

Jenkin, M.E., Saunders, S.M. and Pilling, M.J. (1997) *The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development*. *Atmospheric Environment*, 31, 81-104.

Jenkin, M.E., Hurley, M.D. and Wallington, T.J. (2007) *Investigation of the radical product channel of the  $CH_3C(O)O_2 + HO_2$  reaction in the gas phase*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 3149-3162.

Jiménez, E., Ballesteros, B., Martínez, E. and Albaladejo, J. (2004) *Tropospheric Reaction of OH with Selected Linear Ketones: Kinetic Studies between 228 and 405 K*. *Environmental Science & Technology*, 39, 814-820.

## **-K-**

**Kaiser, E.W. and Wallington, T.J.** (2007) *Rate Constants for the Reaction of Cl with a Series of C<sub>4</sub> to C<sub>6</sub> Ketones Using the Relative Rate Method*. The Journal of Physical Chemistry A, 111, 10667-10670.

**Kaiser, E.W., Wallington, T.J. and Hurley, M.D.** (2010) *Products and Mechanism of the Reaction of Chlorine Atoms with 3-Pentanone in 700-950 Torr of N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Diluent at 297-515 K*. The Journal of Physical Chemistry A, 114, 343-354.

**Kanaya, Y., Cao, R., Akimoto, H., Fukuda, M., Komazaki, Y., Yokouchi, Y., Koike, M., Tanimoto, H., Takegawa, N. and Kondo, Y.** (2007) *Urban photochemistry in central Tokyo: 1. Observed and modeled OH and HO<sub>2</sub> radical concentrations during the winter and summer of 2004*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 112, D21312.

**Kean, A.J., Grosjean, E., Grosjean, D. and Harley, R.A.** (2001) *On-Road Measurement of Carbonyls in California Light-Duty Vehicle Emissions*. Environmental Science & Technology, 35, 4198-4204.

**Keene, W.C., Stutz, J., Pszenny, A.A.P., Maben, J.R., Fischer, E.V., Smith, A.M., von Glasow, R., Pechtl, S., Sive, B.C. and Varner, R.K.** (2007) *Inorganic chlorine and bromine in coastal New England air during summer*. J. Geophys. Res., 112, D10S12.

**Kercher, J.P., Fogleman, E.A., Koizumi, H., Sztáray, B. and Baer, T.** (2005) *Heats of Formation of the Propionyl Ion and Radical and 2,3-Pentanedione by Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry A, 109, 939-946.

**Klamt, A.** (1996) *Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants of oxygenated compounds based on molecular orbital calculations*. pp. 717-726.

**Klotz, B., Graedler, F., Sørensen, S., Barnes, I. and Becker, K.-H.** (2001) *A kinetic study of the atmospheric photolysis of  $\alpha$ -dicarbonyls*. International Journal of Chemical Kinetics, 33, 9-20.

**Koch, S. and Moortgat, G.K.** (1998) *Photochemistry of Methylglyoxal in the Vapor Phase*. The Journal of Physical Chemistry A, 102, 9142-9153.

**Kovacs, G., Zador, J., Farkas, E., Nadasdi, R., Szilagyi, I., Dobe, S., Berces, T., Marta, F. and Lendvay, G.** (2007) *Kinetics and mechanism of the reactions of CH<sub>3</sub>CO and CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub> radicals with O<sub>2</sub>. Low-pressure discharge flow experiments and quantum chemical computations*. Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 4142-4154.

**-L-**

- Le Cann, P., Bonvallet, N., Glorennec, P., Deguen, S.v., Goeury, C. and Le Bot, B.** (2011) *Indoor environment and children's health: Recent developments in chemical, biological, physical and social aspects*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 215, 1-18.
- Le Crâne, J.-P., Villenave, E., Hurley, M.D., Wallington, T.J. and Ball, J.C.** (2005) *Atmospheric Chemistry of Propionaldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with OH Radicals and Cl Atoms, UV Spectrum, and Self-Reaction Kinetics of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O<sub>2</sub> Radicals at 298 K*. The Journal of Physical Chemistry A, 109, 11837-11850.
- Lee, J., Chen, C.-J. and Bozzelli, J.W.** (2002) *Thermochemical and Kinetic Analysis of the Acetyl Radical (CH<sub>3</sub>C•O) + O<sub>2</sub> Reaction System*. The Journal of Physical Chemistry A, 106, 7155-7170.
- Lesclaux, R.** (1997) *Combination of peroxy radicals in the gas phase. Peroxy radicals. Z. B. Alfassi.* . New York, John Wiley & Sons Ltd.: 81-112.
- Liggio, J. and McLaren, R.** (2003) *An optimized method for the determination of volatile and semi-volatile aldehydes and ketones in ambient particulate matter*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 83, 819-835.
- Liggio, J., Li, S.-M. and McLaren, R.** (2005) *Heterogeneous Reactions of Glyoxal on Particulate Matter: Identification of Acetals and Sulfate Esters*. Environmental Science & Technology, 39, 1532-1541.
- Lightfoot, P.D., Cox, R.A., Crowley, J.N., Destriau, M., Hayman, G.D., Jenkin, M.E., Moortgat, G.K. and Zabel, F.** (1992) *Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry*. Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry, pp. 1805-1961.
- Lim, Y.B., Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P. and Turpin, B.J.** (2010) *Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation*. Atmos. Chem. Phys., 10, 10521-10539.
- Loeffler, K.W., Koehler, C.A., Paul, N.M. and De Haan, D.O.** (2006) *Oligomer Formation in Evaporating Aqueous Glyoxal and Methyl Glyoxal Solutions*. Environmental Science & Technology, 40, 6318-6323.
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.C., Fuchs, H., HÃnseler, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W. and Hofzumahaus, A.** (2010) *Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta – China in summer 2006: measurement and model results*. Atmos. Chem. Phys., 10, 11243-11260.

**-M-**

- Madronich, S.** (2006) *Chemical evolution of gaseous air pollutants down-wind of tropical megacities: Mexico City case study*. Atmospheric Environment, 40, 6012-6018.
- Magneron, I., Bossoutrot, V., Mellouki, A., Laverdet, G. and Le Bras, G.** (2003) *The OH-Initiated Oxidation of Hexylene Glycol and Diacetone Alcohol*. Environmental Science & Technology, 37, 4170-4181.
- Magneron, I., Mellouki, A., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Horowitz, A. and Wirtz, K.** (2005) *Photolysis and OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde under Atmospheric Conditions*. The Journal of Physical Chemistry A, 109, 4552-4561.
- Maranzana, A., Barker, J.R. and Tonachini, G.** (2007) *Master equation simulations of competing unimolecular and bimolecular reactions: application to OH production in the reaction of acetyl radical with O<sub>2</sub>*. Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 4129-4141.
- Matsunaga, S. and Kawamura, K.** (2000) *Determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Hydroxycarbonyls and Dicarbonyls in Snow and Rain Samples by GC/FID and GC/MS Employing Benzyl Hydroxyl Oxime Derivatization*. Analytical Chemistry, 72, 4742-4746.
- Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K.** (2003) *Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere*. Atmospheric Environment, 37, 2045-2050.
- Matsunaga, S.N., Kato, S., Yoshino, A., Greenberg, J.P., Kajii, Y. and Guenther, A.B.** (2005) *Gas-aerosol partitioning of semi volatile carbonyls in polluted atmosphere in Hachioji, Tokyo*. Geophysical Research Letters, 32, L11805.
- McGillen, M.R., Percival, C.J., Shallcross, D.E. and Harvey, J.N.** (2007) *Is hydrogen abstraction an important pathway in the reaction of alkenes with the OH radical?* Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 4349-4356.
- McGlenny, W.A., Pleil, J.D., Evans, G.F., Oliver, K.D., Holdren, M.W. and Winberry, W.T.** (1991) *Canister-Based Method for Monitoring Toxic VOCs in Ambient Air*. Journal of the Air & Waste Management Association, 41, 1308-1318.
- Meininghaus, R., Kouniali, A., Mandin, C. and Cicolella, A.** (2003) *Risk assessment of sensory irritants in indoor air-a case study in a French school*. Environment International, 28, 553-557.

**Meller, R., Raber, W., Crowley, J.N., Jenkin, M.E. and Moortgat, G.K.** (1991) *The UV-visible absorption spectrum of methylglyoxal*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 62, 163-171.

**Mellouki, A., Le Bras, G. and Sidebottom, H.** (2003) *Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase*. Chemical Reviews, 103, 5077-5096.

**Messaadia, L., El Dib, G., Ferhati, A., Roth, E. and Chakir, A.** (2012) *Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls*. Chemical Physics Letters, 529, 16-22.

**Messaadia, L., El Dib, G., Lendar, M., Cazaunau, M., Roth, E., Ferhati, A., Mellouki, A. and Chakir, A.** (2013) *Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl*. Atmospheric Environment, 77, 951-958.

**Michael, J.L. and Noyes, W.A.** (1963) *The Photochemistry of Mixtures of 2-Pentanone and 2-Hexanone with Biacetyl*. Journal of the American Chemical Society, 85, 1027-1032.

**Michael, J.V., Keil, D.G. and Klemm, R.B.** (1985) *Rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with acetaldehyde from 244-528 K*. The Journal of Chemical Physics, 83, 1630-1636.

**Mielke, L.H., Furgeson, A. and Osthoff, H.D.** (2011) *Observation of ClNO<sub>2</sub> in a Mid-Continental Urban Environment*. Environmental Science & Technology, 45, 8889-8896.

**Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, C. and von Glasow, R.** (2009) *Atmospheric composition change – global and regional air quality*. Atmospheric Environment, 43, 5268-5350.

**Moortgat, G.K., Grossmann, D., Boddenberg, A., Dallmann, G., Ligon, A.P., Turner, W.V., Gäb, S., Slemr, F., Wieprecht, W., Acker, K., Kibler, M., Schlomski, S. and Bächmann, K.** (2002) *Hydrogen Peroxide, Organic Peroxides and Higher Carbonyl Compounds Determined during the BERLIOZ Campaign*. Journal of Atmospheric Chemistry, 42, 443-463.

**Morajkar, P., Schoemaeker, C., Okumura, M. and Fittschen, C.** (2013) *Direct Measurement of the Equilibrium Constants of the Reaction of Formaldehyde and Acetaldehyde with HO<sub>2</sub> Radicals*. International Journal of Chemical Kinetics, 46, 245-259.

**Morgan, D.L., Jokinen, M.P., Price, H.C., Gwinn, W.M., Palmer, S.M. and Flake, G.P.** (2012) *Bronchial and Bronchiolar Fibrosis in Rats Exposed to 2,3-Pentanedione Vapors: Implications for Bronchiolitis Obliterans in Humans*. Toxicologic Pathology, 40, 448-465.

**Muñoz, A., Person, A.L., Calvé, S.L., Mellouki, A., Borrás, E., Daële, V. and Vera, T.** (2011) *Studies on atmospheric degradation of diazinon in the EUPHORE simulation chamber*. Chemosphere, 85, 724-730.

**Murata-Kamiya, N. and Kamiya, H.** (2001) *Methylglyoxal, an endogenous aldehyde, crosslinks DNA polymerase and the substrate DNA*. Nucleic Acids Research, 29, 3433-3438.

**Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Tsigaridis, K., Wittrock, F., Richter, A., Brühl, C., Volkamer, R., Burrows, J.P. and Kanakidou, M.** (2008) *The influence of natural and anthropogenic secondary sources on the glyoxal global distribution*. Atmospheric Chemistry and Physics, 8.

-N-

**Nemery, B., Hoet, P.H.M. and Nemmar, A.** (2001) *The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster*. The Lancet, 357, 704-708.

**Nielsen, O.J., Johnson, M.S., Wallington, T.J., Christensen, L.K. and Platz, J.** (2002) *UV absorption spectra of HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radicals and mechanism of the reactions of F and Cl atoms with CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>*. International Journal of Chemical Kinetics, 34, 283-291.

**Nel, A.** (2005) *Air Pollution-Related Illness: Effects of Particles*. Science, 308, 804-806.

**Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H.** (2007) *Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene*. Atmos. Chem. Phys., 7, 3909-3922.

**NIOSH** (2011) *Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Diacetyl and 2,3-pentanedione*. National Institute for Occupational Safety and Health.

**Nishanth, T., Praseed, K.M., Rathnakaran, K., Satheesh Kumar, M.K., Ravi Krishna, R. and Valsaraj, K.T.** (2012) *Atmospheric pollution in a semi-urban, coastal region in India following festival seasons.* Atmospheric Environment, 47, 295-306.

**Nishino, N., Arey, J. and Atkinson, R.** (2009) *Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with a Series of C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub> Alkenes at 299 ± 2 K.* The Journal of Physical Chemistry A, 113, 852-857.

**Nölscher, A.C., Williams, J., Sinha, V., Custer, T., Song, W., Johnson, A.M., Axinte, R., Bozem, H., Fischer, H., Pouvesle, N., Phillips, G., Crowley, J.N., Rantala, P., Rinne, J., Kulmala, M., Gonzales, D., Valverde-Canossa, J., Vogel, A., Hoffmann, T., Ouwersloot, H.G., Vilà -Guerau de Arellano, J. and Lelieveld, J.** (2012) *Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010.* Atmos. Chem. Phys., 12, 8257-8270.

**Nunes, F.M.N., Veloso, M.C.C., de P. Pereira, P.A. and de Andrade, J.B.** (2005) *Gas-phase ozonolysis of the monoterpenoids (S)-(+)-carvone, (R)-(-)-carvone, (-)-carveol, geraniol and citral.* Atmospheric Environment, 39, 7715-7730.

**-O-**

**Olariu, R.I., Barnes, I., Bejan, I., Arsene, C., Vione, D., Klotz, B. and Becker, K.H.** (2013) *FT-IR Product Study of the Reactions of NO<sub>3</sub> Radicals With ortho-, meta-, and para-Cresol.* Environmental Science & Technology, 47, 7729-7738.

**Olsson, B.E.R., Hallquist, M., Ljungström, E. and Davidsson, J.** (1997) *A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser photolysis technique.* International Journal of Chemical Kinetics, 29, 195-201.

**Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Bilde, M., Ferronato, C., Wallington, T.J., Vereecken, L. and Peeters, J.** (1998) *Laboratory and Theoretical Study of the Oxy Radicals in the OH- and Cl-Initiated Oxidation of Ethene.* The Journal of Physical Chemistry A, 102, 8116-8123.

**Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Fracheboud, J.-M., Estupiñan, E.G., Haberkorn, S. and Zimmer, A.** (1999) *The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone.* Atmospheric Environment, 33, 1621-1629.

**Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Vereecken, L. and Peeters, J.** (2000) *The Atmospheric Chemistry of the Acetonoxyl Radical.* The Journal of Physical Chemistry A, 104, 11578-11588.

**Orlando, J., Tyndall, G. and Wallington, T.** (2003) *The atmospheric chemistry of alkoxy radicals*. Chemical Reviews, 103, 4657-4689.

**Orlando, J.J. and Tyndall, G.S.** (2012) *Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance*. Chemical Society Reviews, 41, 6294-6317.

**Ortiz, R., Hagino, H., Sekiguchi, K., Wang, Q. and Sakamoto, K.** (2006) *Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area*. Atmospheric Research, 82, 709-718.

**Ortiz, R., Shimada, S., Sekiguchi, K., Wang, Q. and Sakamoto, K.** (2013) *Measurements of changes in the atmospheric partitioning of bifunctional carbonyls near a road in a suburban area*. Atmospheric Environment, 81, 554-560.

**Owen, S.M., Harley, P., Guenther, A. and Hewitt, C.N.** (2002) *Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species*. Atmospheric Environment, 36, 3147-3159.

#### **-P-**

**Padhy, P.K. and Varshney, C.K.** (2005) *Emission of volatile organic compounds (VOC) from tropical plant species in India*. Chemosphere, 59, 1643-1653.

**Paulson, S.E., Liu, D.-L., Orzechowska, G.E., Campos, L.M. and Houk, K.N.** (2006) *Photolysis of Heptanal*. The Journal of Organic Chemistry, 71, 6403-6408.

**Peeters, J., Nguyen, T.L. and Vereecken, L.** (2009) *HOx radical regeneration in the oxidation of isoprene*. Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 5935-5939.

**Plum, C.N., Sanhueza, E., Atkinson, R., Carter, W.P.L. and Pitts, J.N.** (1983) *Hydroxyl radical rate constants and photolysis rates of .alpha.-dicarbonyls*. Environmental Science & Technology, 17, 479-484.

**Pope, C.A. and Dockery, D.W.** (2006) *Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect*. Journal of the Air & Waste Management Association, 56, 709-742.

**Prinn, R.G., Heinrich, D.H. and Karl, K.T.** (2003) *4.01 - Ozone, Hydroxyl Radical, and Oxidative Capacity*. Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 1-19.

#### **-R-**

**Raber, W.H. and Moortgat, G.K.** (1995) *PHOTOOXIDATION OF SELECTED CARBONYL COMPOUNDS IN AIR: METHYL ETHYL KETONE, METHYL VINYL KETONE, METHACROLEIN AND METHYLGLYOXAL.*

Progress and Problems in Atmospheric Chemistry, pp. 318-373.

**Reisen, F., Aschmann, S.M., Atkinson, R. and Arey, J.** (2005) *1,4-hydroxycarbonyl products of the OH radical initiated reactions of C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> n-alkanes in the presence of NO.* Environmental Science &

Technology, 39, 4447-4453.

**Romanini, D., Kachanov, A.A., Sadeghi, N. and Stoeckel, F.** (1997) *CW cavity ring down spectroscopy.*

Chemical Physics Letters, 264, 316-322.

**Romero, M.T.B., Blitz, M.A., Heard, D.E., Pilling, M.J., Price, B. and Seakins, P.W.** (2005) *OH*

*formation from the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO + O<sub>2</sub> reaction: An experimental marker for the propionyl radical.* Chemical

Physics Letters, 408, 232-236.

**Rowley, D.M., Lightfoot, P.D., Lesclaux, R. and Wallington, T.J.** (1991) *UV absorption spectrum and*

*self-reaction of cyclohexylperoxy radicals.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 87,

3221-3226.

-S-

**Salisbury, G., Rickard, A.R., Monks, P.S., Allan, B.J., Bauguitte, S., Penkett, S.A., Carslaw, N., Lewis,**

**A.C., Creasey, D.J., Heard, D.E., Jacobs, P.J. and Lee, J.D.** (2001) *Production of peroxy radicals at*

*night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer.* Journal of

Geophysical Research: Atmospheres, 106, 12669-12687.

**Salter, R.J., Blitz, M.A., Heard, D.E., Pilling, M.J. and Seakins, P.W.** (2013) *Pressure and temperature*

*dependent photolysis of glyoxal in the 355-414 nm region: evidence for dissociation from multiple*

*states.* Physical Chemistry Chemical Physics, 15, 6516-6526.

**Sander, C., Orkin, M.K., Golden, Huie, R., Kolb, Friedl, Burkholder, Moortgat, J.B., Wine, P.H.,**

**Laboratory, J.P. and Publication No. 10-6, E.n.** (2011) *Chemical Kinetics and Photochemical Data for*

*Use in Atmospheric Studies.* JPL Publication No. 10-6, Evaluation number 17.

**Sato, K., Inomata, S., Xing, J.-H., Imamura, T., Uchida, R., Fukuda, S., Nakagawa, K., Hirokawa, J.,**

**Okumura, M. and Tohno, S.** (2013) *Effect of OH radical scavengers on secondary organic aerosol*

*formation from reactions of isoprene with ozone.* pp. 147-154.

- Seakins, P.W.** (2010) *A brief review of the use of environmental chambers for gas phase studies of kinetics, chemical mechanisms and characterisation of field instruments*. EPJ Web of Conferences, 9, 143-163.
- Seaman, V.Y., Charles, M.J. and Cahill, T.M.** (2006) *A Sensitive Method for the Quantification of Acrolein and Other Volatile Carbonyls in Ambient Air*. Analytical Chemistry, 78, 2405-2412.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.** (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons; 1 edition
- Singh, H.B., Thakur, A.N., Chen, Y.E. and Kanakidou, M.** (1996) *Correction to "Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere"*. Geophysical Research Letters, 23, 2713-2713.
- Sleiman, C., Dib, G.E., Tabet, A. and Canosa, A.** (2013) *Atmospheric Degradation of 4-Hydroxy 4-Methyl 2-Pentanone with OH in the Gas Phase at 297 K*. Energy Procedia, 36, 502-510.
- Sleiman, C., El Dib, G., Ballesteros, B., Moreno, A., Albaladejo, J., Canosa, A. and Chakir, A.** (2014) *Kinetics and Mechanism of the Tropospheric Reaction of 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone with Cl Atoms*. The Journal of Physical Chemistry A, 118, 6163-6170.
- Spaulding, R.S., Frazey, P., Rao, X. and Charles, M.J.** (1999) *Measurement of Hydroxy Carbonyls and Other Carbonyls in Ambient Air Using Pentafluorobenzyl Alcohol as a Chemical Ionization Reagent*. Analytical Chemistry, 71, 3420-3427.
- Spaulding, R. and Charles, M.** (2002) *Comparison of methods for extraction, storage, and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multi-functional carbonyl compounds*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 372, 808-816.
- Spaulding, R.S., Schade, G.W., Goldstein, A.H. and Charles, M.J.** (2003) *Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 108, 4247.
- Spicer, C.W., Chapman, E.G., Finlayson-Pitts, B.J., Plastridge, R.A., Hubbe, J.M., Fast, J.D. and Berkowitz, C.M.** (1998) *Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air*. Nature, 394, 353-356.
- Sportisse, B.** (2008), *Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation*. Springer, Paris.

**Staffelbach, T.A., Orlando, J.J., Tyndall, G.S. and Calvert, J.G.** (1995) *The UV-visible absorption spectrum and photolysis quantum yields of methylglyoxal*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 100, 14189-14198.

**Szabó, E., Djehiche, M., Riva, M., Fittschen, C., Coddeville, P., Sarzyński, D., Tomas, A. and Dóbé, S.** (2011) *Atmospheric Chemistry of 2,3-Pentanedione: Photolysis and Reaction with OH Radicals*. The Journal of Physical Chemistry A, 115, 9160-9168.

## **-T-**

**Tadić, J., Juranić, I. and Moortgat, G.K.** (2001) *Pressure dependence of the photooxidation of selected carbonyl compounds in air: n-butanal and n-pentanal*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 143, 169-179.

**Tadić, J., Moortgat, G.K. and Wirtz, K.** (2006) *Photolysis of glyoxal in air*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 177, 116-124.

**Tadić, J.M., Xu, L., Houk, K.N. and Moortgat, G.K.** (2011) *Photooxidation of n-Octanal in Air: Experimental and Theoretical Study*. The Journal of Organic Chemistry, 76, 1614-1620.

**Tadić, J.M., Moortgat, G.K., Bera, P.P., Loewenstein, M., Yates, E.L. and Lee, T.J.** (2012) *Photochemistry and Photophysics of n-Butanal, 3-Methylbutanal, and 3,3-Dimethylbutanal: Experimental and Theoretical Study*. The Journal of Physical Chemistry A, 116, 5830-5839.

**Takahashi, K., Iwasaki, E., Matsumi, Y. and Wallington, T.J.** (2007) *Pulsed Laser Photolysis Vacuum UV Laser-Induced Fluorescence Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of Cl(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) Atoms with C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> Ketones*. The Journal of Physical Chemistry A, 111, 1271-1276.

**Taketani, F., Matsumi, Y., Wallington, T.J. and Hurley, M.D.** (2006) *Kinetics of the gas phase reactions of chlorine atoms with a series of ketones*. Chemical Physics Letters, 431, 257-260.

**Talukdar, R.K., Davis, M.E., Zhu, L., Ravishankara, A.R. and Burkholder, J.B.** (2006) *19th International symposium on Gas Kinetics, Orleans, France*.

**Talukdar, R.K., Zhu, L., Feierabend, K.J. and Burkholder, J.B.** (2011) *Rate coefficients for the reaction of methylglyoxal (CH<sub>3</sub>COCHO) with OH and NO<sub>3</sub> and glyoxal (HCO)<sub>2</sub> with NO<sub>3</sub>*. Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 17.

- Tan, Y., Carlton, A.G., Seitzinger, S.P. and Turpin, B.J.** (2010) *SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products*. Atmospheric Environment, 44, 5218-5226.
- Tang, Y. and Zhu, L.** (2004) *Wavelength-Dependent Photolysis of n-Hexanal and n-Heptanal in the 280-330-nm Region*. The Journal of Physical Chemistry A, 108, 8307-8316.
- Taylor, W.D., Allston, T.D., Moscato, M.J., Fazekas, G.B., Kozlowski, R. and Takacs, G.A.** (1980) *Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate*. International Journal of Chemical Kinetics, 12, 231-240.
- Thornton, J.A., Kercher, J.P., Riedel, T.P., Wagner, N.L., Cozic, J., Holloway, J.S., Dubé, W.P., Wolfe, G.M., Quinn, P.K., Middlebrook, A.M., Alexander, B. and Brown, S.S.** (2010) *A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry*. Nature, 464, 271-274.
- Tomas, A. and Lesclaux, R.** (2000) *Self-reaction kinetics of the  $(CH_3)_2CHC(O)O_2$  and  $(CH_3)_3CC(O)O_2$  acylperoxy radicals between 275 and 363 K*. Chemical Physics Letters, 319, 521-528.
- Tomas, A., Villenave, E. and Lesclaux, R.** (2001) *Reactions of the  $HO_2$  Radical with  $CH_3CHO$  and  $CH_3C(O)O_2$  in the Gas Phase*. The Journal of Physical Chemistry A, 105, 3505-3514.
- Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R.** (1998) *Products of the Gas-Phase Reactions of a Series of Methyl-Substituted Ethenes with the OH Radical*. Environmental Science & Technology, 32, 2106-2112.
- Turpin, E.** (2004) *Thèse de l'Université de Lille 1. Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphérique de trois composés organiques volatils : l'acétone, le phénol et le catéchol*.
- Turpin, E., Tomas, A., Fittschen, C., Devolder, P. and Galloo, J.-C.** (2006) *Acetone- $h_6$  or - $d_6$  + OH Reaction Products: Evidence for Heterogeneous Formation of Acetic Acid in a Simulation Chamber*. Environmental Science & Technology, 40, 5956-5961.
- Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Wallington, T.J. and Hurley, M.D.** (1997) *Pressure dependence of the rate coefficients and product yields for the reaction of  $CH_3CO$  radicals with  $O_2$* . International Journal of Chemical Kinetics, 29, 655-663.
- Tyndall, G.S., Cox, R.A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G.K., Pilling, M.J., Ravishankara, A.R. and Wallington, T.J.** (2001) *Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals*. J. Geophys. Res., 106, 12157-12182.

**-U-**

**Ueno, H., Nakamuro, K., Sayato, Y. and Okada, S.** (1991a) *Characteristics of mutagenesis by glyoxal in Salmonella typhimurium: contribution of singlet oxygen*. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 251, 99-107.

**Ueno, H., Nakamuro, K., Sayato, Y. and Okada, S.** (1991b) *DNA lesion in rat hepatocytes induced by in vitro and in vivo exposure to glyoxal*. Mutation Research/Genetic Toxicology, 260, 115-119.

**Ueno, H., Segawa, T., Hasegawa, T., Nakamuro, K., Maeda, H., Hiramatsu, Y., Okada, S. and Sayato, Y.** (1991c) *Subchronic Oral Toxicity of Glyoxal via Drinking Water in Rats*. Toxicological Sciences, 16, 763-772.

**-V-**

**Valavanidis, A., Fiotakis, K. and Vlachogianni, T.** (2008) *Airborne Particulate Matter and Human Health: Toxicological Assessment and Importance of Size and Composition of Particles for Oxidative Damage and Carcinogenic Mechanisms*. Journal of Environmental Science and Health, Part C, 26, 339-362.

**van Goethem, T.M.W.J., Azevedo, L.B., van Zelm, R., Hayes, F., Ashmore, M.R. and Huijbregts, M.A.J.** (2013) *Plant Species Sensitivity Distributions for ozone exposure*. Environmental Pollution, 178, 1-6.

**Verrièle, M.** (2011) *Thèse de l'Université de Lille 1. Nature et origines des Composés Organiques Volatils et odeurs présents dans un habitacle de véhicule : impact des pièces automobiles sur la qualité de l'air à l'intérieur*.

**Veyret, B., Lesclaux, R., Rayez, M.T., Rayez, J.C., Cox, R.A. and Moortgat, G.K.** (1989) *Kinetics and mechanism of the photo-oxidation of formaldehyde. 1. Flash photolysis study*. The Journal of Physical Chemistry, 93, 2368-2374.

**Volkamer, R., Platt, U. and Wirtz, K.** (2001) *Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl-Radical Pathway from Benzene, Toluene, and p-Xylene*. The Journal of Physical Chemistry A, 105, 7865-7874.

**Volkamer, R., Spietz, P., Burrows, J. and Platt, U.** (2005) *High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 172, 35-46.

**Volkamer, R., San Martini, F., Molina, L.T., Salcedo, D., Jimenez, J.L. and Molina, M.J.** (2007) *A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol.* Geophysical Research Letters, 34, L19807.

**-W-**

**Wallington, T.J. and Kurylo, M.J.** (1987) *Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic ketones over the temperature range 240-440 K.* The Journal of Physical Chemistry, 91, 5050-5054.

**Wallington, T.J., Guschin, A. and Hurley, M.D.** (1998) *Comment: A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser-photolysis technique by Olsson et al.* International Journal of Chemical Kinetics, 30, 309-310.

**Wang, J., Doussin, J.F., Perrier, S., Perraudin, E., Katrib, Y., Pangui, E. and Picquet-Varrault, B.** (2011) *Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photo-smog, aerosol and cloud chemistry research.* Atmospheric Measurement Techniques, 4.

**Went, F.W.** (1960) *Blue Hazes in the Atmosphere.* Nature, 187, 641-643.

**Wettack, F.S. and Noyes, W.A.** (1968) *Direct and sensitized photolyses of 2-pentanone.* Journal of the American Chemical Society, 90, 3901-3906.

**White, S.J., Azzi, M., Angove, D.E. and Jamie, I.M.** (2010) *Modelling the photooxidation of ULP, E5 and E10 in the CSIRO smog chamber.* Atmospheric Environment, 44, 5375-5382.

**Wilson, E.W., Hamilton, W.A., Kennington, H.R., Evans, B., Scott, N.W. and DeMore, W.B.** (2006) *Measurement and Estimation of Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radical with Several Alkanes and Cycloalkanes.* The Journal of Physical Chemistry A, 110, 3593-3604.

**-Y-**

**Yeung, L.Y., Pennino, M.J., Miller, A.M. and Elrod, M.J.** (2005) *Kinetics and Mechanistic Studies of the Atmospheric Oxidation of Alkynes.* The Journal of Physical Chemistry A, 109, 1879-1889.

**Young, C.J., Washenfelder, R.A., Edwards, P.M., Parrish, D.D., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Mielke, L.H., Osthoff, H.D., Tsai, C., Pikelnaya, O., Stutz, J., Veres, P.R., Roberts, J.M., Griffith, S., Dusanter, S., Stevens, P.S., Flynn, J., Grossberg, N., Lefer, B., Holloway, J.S., Peischl, J., Ryerson, T.B., Atlas,**

**E.L., Blake, D.R. and Brown, S.S.** (2014) *Chlorine as a primary radical: evaluation of methods to understand its role in initiation of oxidative cycles*. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3427-3440.

**Yu, J., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H.** (1998) *Identification of Products Containing –COOH, –OH, and –CO in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons*. *Environmental Science & Technology*, 32, 2357-2370.

**-Z-**

**Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M. and Worsnop, D.R.** (2007) *Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes*. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801.

**Zhang, W., Lei, T., Lin, Z.-Q., Zhang, H.-S., Yang, D.-F., Xi, Z.-G., Chen, J.-H. and Wang, W.** (2011) *Pulmonary toxicity study in rats with PM10 and PM2.5: Differential responses related to scale and composition*. *Atmospheric Environment*, 45, 1034-1041.

**Zhao, Z., Huskey, D.T., Nicovich, J.M. and Wine, P.H.** (2008) *Temperature-dependent kinetics study of the gas-phase reactions of atomic chlorine with acetone, 2-butanone, and 3-pentanone*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 40, 259-267.

**Zhao, R., Lee, A.K.Y. and Abbatt, J.P.D.** (2012) *Investigation of Aqueous-Phase Photooxidation of Glyoxal and Methylglyoxal by Aerosol Chemical Ionization Mass Spectrometry: Observation of Hydroxyhydroperoxide Formation*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 6253-6263.

**Zheng, M.** (2011) *Hong Kong: Particulate Air Pollution and Health Impacts*. In Nriagu, J.O. (ed.), *Encyclopedia of Environmental Health*, Burlington, pp. 56-61.

**Zhou, X. and Mopper, K.** (1990) *Measurement of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography*. *Environmental Science & Technology*, 24, 1482-1485.

**Zhu, L., Cronin, T. and Narang, A.** (1999) *Wavelength-Dependent Photolysis of *i*-Pentanal and *t*-Pentanal from 280 to 330 nm*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103, 7248-7253.

Zügner, G.L., Szilágyi, I., Zádor, J., Szabó, E., Dóbbé, S., Song, X. and Wang, B. (2010) *OH yields for C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO + O<sub>2</sub> at low pressure: Experiment and theory*. Chemical Physics Letters, 495, 179-181.



# Annexes

## Annexe 1 : Synthèse de méthyle nitrite $\text{CH}_3\text{ONO}$

La synthèse de méthyle nitrite est réalisée selon la méthode décrite par Taylor et al. (1980) par la réaction de l'acide sulfurique à 50% sur une solution aqueuse de méthanol saturée par du nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) en utilisant le montage illustré sur la Figure suivante :

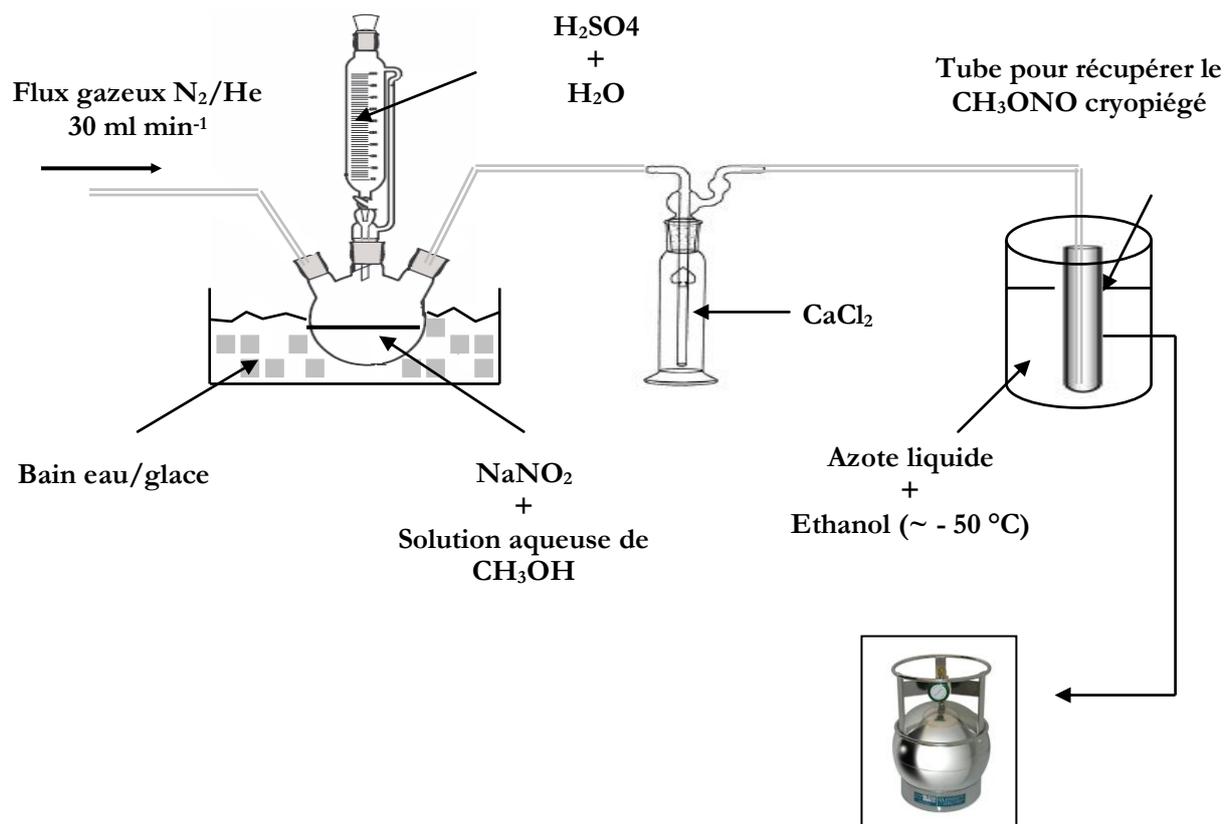


Figure A- 1: Schéma du montage pour la synthèse de méthyle nitrite ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ )

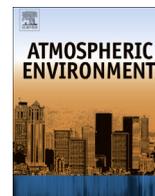
Dans un ballon tricol en borosilicate, 14 g de  $\text{NaNO}_2$  sont dissous dans 40 ml d'une solution aqueuse eau : méthanol (1 :1) (volume : volume). Ensuite, l'acide sulfurique est ajouté très lentement (goutte à goutte) dans le mélange du ballon. Le ballon est refroidi dans un bain de glace de façon à absorber la chaleur de la réaction exothermique suite à l'ajout de l'acide. Le  $\text{CH}_3\text{ONO}$  ainsi formé est entraîné par un flux d'azote ou hélium (débit environ  $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) à travers un barboteur contenant de chlorure de calcium anhydre  $\text{CaCl}_2$  pour piéger la vapeur d'eau résiduelle. Le  $\text{CH}_3\text{ONO}$  est cryopiégé dans un bain froid ( $-50^\circ\text{C}$ ) d'éthanol/azote liquide. Tout le

montage est recouvert de papier aluminium afin d'éviter la photolyse du  $\text{CH}_3\text{ONO}$  formé par la lumière extérieure.

Une fois la réaction terminée, le tube contenant le  $\text{CH}_3\text{ONO}$  est pesé avant d'être raccordé à un canister sous vide puis plongé dans un béccher plein d'eau pour un transfert rapide du méthylnitrite. Pour améliorer la pureté du  $\text{CH}_3\text{ONO}$  synthétisé, les derniers 10% du tube ne sont pas transférés. Le canister est enfin complété avec l'azote ou l'hélium jusqu'à une pression de 3-4 bar. Le tube est re-pesé afin de déterminer la masse de  $\text{CH}_3\text{ONO}$  introduit dans le canister et donc sa concentration finale.

## **Annexe 2 : Publications**

**(Parues dans la revue Atmospheric Environment en 2014)**



# Photolysis of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione: Kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber



H. Bouzidi<sup>a,b</sup>, C. Fittschen<sup>a,c</sup>, P. Coddeville<sup>a,b</sup>, A. Tomas<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Lille Nord de France, F-59500 Lille, France

<sup>b</sup> Mines Douai, CE, F-59508 Douai, France

<sup>c</sup> PC2A – CNRS – Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

## HIGHLIGHTS

- Photolysis is the main atmospheric fate of the  $\alpha$ -diketones investigated.
- Lifetimes of around 2.5 h have been calculated for both  $\alpha$ -diketones.
- Effective quantum yields of about 0.2 have been determined.
- In the troposphere, photolysis occurs mainly through C(O)–C(O) bond scission.
- Carbonyl compounds are the principal photolysis products.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 14 May 2013

Received in revised form

14 October 2013

Accepted 16 October 2013

### Keywords:

Dicarbonyl

OVOC

Oxygenated Volatile Organic Compound

Atmosphere

## ABSTRACT

The gas phase photolysis of two  $\alpha$ -diketones, 2,3-pentanedione (PTD) and 2,3-hexanedione (HEX), has been studied in a Teflon simulation chamber using UV lamps in the 330–480 nm wavelength range. Photolysis rates have been determined at room temperature and atmospheric pressure. Using NO<sub>2</sub> actinometry allows estimating the lifetime of PTD and HEX in the atmosphere to be about 2.5 h, assessing the dominance of the photolysis loss process over the OH reaction for such  $\alpha$ -dicarbonyl compounds. Effective quantum yields for PTD and HEX have also been calculated over the whole wavelength range:  $\Phi_{\text{PTD}} = 0.20 \pm 0.02$  and  $\Phi_{\text{HEX}} = 0.18 \pm 0.03$ , consistent with literature values on  $\alpha$ -dicarbonyls. Various end-products from the photolysis of PTD and HEX have been identified and quantified. For PTD, CH<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>CHO have been detected with molar yields of (48 ± 0.5)% and (41 ± 0.7)%, respectively. For HEX, CH<sub>2</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO have been detected with molar yields of (45 ± 1.1)% and (37 ± 0.8)%, respectively. Small amounts of CO have also been observed, with yields of about 2%, as well as organic acids. Experiments performed in the absence of OH-radical scavengers showed significantly faster photolysis rates and higher CO yields (~7%), indicating clear formation of OH radicals in the chemical systems. A reaction mechanism was developed for PTD and HEX photolysis based on the product observations, which allowed simulating the reactant and product time profiles with very good agreement. The present work represents the first study of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione photolysis, to our knowledge, and may contribute to a better understanding of the photolysis of the  $\alpha$ -diketones in the troposphere.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) constitute a large group of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere, being emitted from various anthropogenic and biogenic

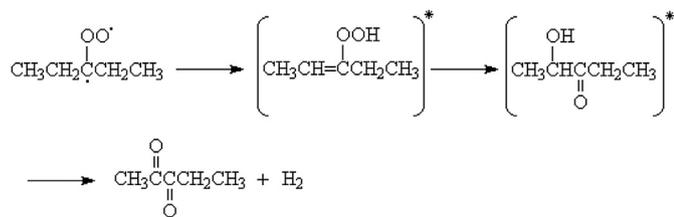
sources and playing a significant role in atmospheric chemistry (Atkinson and Arey, 2003). Among numerous OVOCs, carbonyl species represent an important group, as they can be formed *in situ* in the atmosphere as the result of the atmospheric transformation of other VOCs and because of their high reactivity. In the course of the atmospheric oxidation of many VOCs like isoprene, aromatics, and alkenes,  $\alpha$ -dicarbonyl compounds have been shown to be formed in relatively high yields (Calvert et al., 2002; Fu et al., 2008; Grosjean and Grosjean, 1998). A few studies indicate that these  $\alpha$ -dicarbonyl compounds are short-lived species in the troposphere

\* Corresponding author. Département Chimie et Environnement, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, CS 10838, F-59508 Douai Cedex, France. Tel.: +33 3 27 71 26 51; fax: +33 3 27 71 29 14.

E-mail address: [alexandre.tomas@mines-douai.fr](mailto:alexandre.tomas@mines-douai.fr) (A. Tomas).

with photolysis being the major elimination pathway, thus representing a direct source of radicals in the atmosphere (Calvert et al., 2011; Plum et al., 1983; Szabo et al., 2011; Tadic et al., 2006). Yet, the kinetics and mechanisms of  $\alpha$ -dicarbonyl photolysis are not well known and discrepancies subsist especially in the quantum yields even for methylglyoxal, one of the simplest  $\alpha$ -dicarbonyls (Sander et al., 2011). In spite of the importance of  $\alpha$ -dicarbonyl compounds, literature data is very limited, especially for species  $>C_4$ .

In this paper, we have focussed on the atmospheric chemistry of two  $\alpha$ -diketones: 2,3-pentanedione ( $CH_3C(O)C(O)CH_2CH_3$ ) and 2,3-hexanedione ( $CH_3C(O)C(O)CH_2CH_2CH_3$ ) in order to extend our knowledge on  $\alpha$ -dicarbonyl photolysis mechanisms. Apart from being emitted by wine industries (Campo et al., 2006), 2,3-pentanedione (PTD) and 2,3-hexanedione (HEX) have been identified as reaction products in the ozonolysis of alkenes. Indeed, PTD and HEX have been shown to originate from the oxidation of the carbonyl oxide Criegee biradical  $R_1R_2COO$ , where  $R_1R_2 =$  alkyl groups (Grosjean and Grosjean, 1998). For example, the ethyl–ethyl carbonyl oxide biradical (formed from 2-ethyl-but-1-ene ozonolysis) may rearrange into an unsaturated hydroperoxide to finally produce 2,3-pentanedione and  $H_2$  (Grosjean and Grosjean, 1998):



Advanced analytical analysis of secondary organic aerosols observed in the OH-initiated photo-oxidation of toluene also revealed the presence of PTD among many other dicarbonyls (Hamilton et al., 2005). Recent work performed in our laboratory on the kinetics of 2,3-pentanedione photooxidation showed that its tropospheric fate relies mainly on the photolysis reaction, with very short photolysis lifetime of about 1 h (Szabo et al., 2011), in agreement with biacetyl reactivity (Klotz et al., 2001). Two different experimental setups were employed by Szabo et al. (laser photolysis at 351 nm and Teflon chamber with broadband UV lamps) and a strong disagreement for the primary quantum yield was found between the two experimental setups (0.11 in laser photolysis and 0.41 in Teflon chamber). Furthermore, the observation of photolysis products was not reported. Thus, a more detailed characterization of the photochemical reactivity of  $\alpha$ -diketones compounds is clearly needed to improve our understanding of the implication of these species in the chemistry of the atmosphere and allow further extension of atmospheric chemistry models for improvement of air quality predictions. The objective of this study was to investigate the kinetics and mechanisms of the photolysis of two  $\alpha$ -diketones: 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione using a Teflon environmental simulation chamber.

## 2. Experimental section

### 2.1. Simulation chamber experiments

The photolysis experiments have been carried out in a 250 L FEP Teflon film chamber at room temperature (298 K) and in 1 atm of air. Details on the experimental setup can be found elsewhere (Szabo et al., 2009, 2011) and only few specific aspects will be described in the following. The chamber is equipped with twelve

fluorescent tubes (Philips Sylvania/TLK) emitting in the 330–480 nm region with a maximum near 370 nm. The procedure for a typical experiment was as follows: After injection of the  $\alpha$ -diketone, the reaction mixture was allowed to stand for about half an hour in the dark. Then, two samples are taken to determine the initial concentration of the reactant. After the second sampling, the lamps are switched on. About 10 samples are taken along the photolysis experiments (lasting 6–8 h) to monitor the concentration of  $\alpha$ -diketone and end-products over time. Initial reactant concentrations were 12–48 ppm for PTD and 10–74 ppm for HEX. Some experiments have been performed in the presence of ethanol, cyclopentane or 1-pentene as scavenger of OH radicals, as these radicals may be released during reactions between peroxy radicals (Dillon and Crowley, 2008; Jenkin et al., 2007). The scavenger concentrations were calculated such that more than 90% of the OH radicals react with the scavenger based on the known OH reaction rate constants of the reactants and scavengers.

### 2.2. Test experiments

Test experiments were carried out to investigate possible losses of reactants and products during the photolysis experiments. First, deposition rates on the chamber walls were tested for by running experiments in the dark for around 9 h. Results showed that such losses were negligible for the reactants and were very low for  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$  and  $C_2H_5CHO$  (rates  $<1\%$  per hour). Tests for possible losses of products through photolysis were also carried out. Results indicate that only  $CH_2O$  photolysis was significant with a loss rate of 2.1% per hour for 12 lamps, while the photolysis rates of other carbonyl products were found  $<1\%$  per hour, consistent with the recommended absorption cross sections and quantum yields of the tested carbonyls (Sander et al., 2011). In the following, the concentrations of  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$  and  $C_2H_5CHO$  have been corrected for wall deposition and photolysis according to the rates determined in the test experiments.

### 2.3. Sampling and analytical techniques

The concentrations of the reactants (PTD and HEX) were measured either by a thermodesorption – gas chromatographic (TD–GC) system coupled with Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and Flame Ionization Detection (FID) or by FTIR spectroscopy using a White cell (2 L volume, optical path length of 10 m). The TD–GC–FTIR–FID analytical system is similar to that used in Turpin et al. (2006); briefly, 20 mL gas aliquots from the reaction chamber are cryotrapped at  $-200^\circ\text{C}$  in the TD (TCT Chrompack) before being flash injected in the GC (Perkin Clarus 500) and eluted in the column (CP Sil 5 CB, 50 m, 0.32 mm I.D.). Detection is provided by on-line FTIR spectrometry (Nicolet 6700 with MCT detector) followed by FID. Mid-IR spectra were recorded at a  $16\text{ cm}^{-1}$  resolution every 0.56 s (4 interferograms average). In the case of the White cell, gas samples were withdrawn from the chamber and analyzed with the FTIR spectrometer (main bench with DTGS detector). IR spectra typically result from the co-addition of 100 scans with a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$  representing a collection time of about 4 min. The spectral regions used for PTD and HEX analysis are between  $948\text{--}857\text{ cm}^{-1}$  and  $968\text{--}909\text{ cm}^{-1}$ , respectively, and their concentrations were determined by classical calibration procedures. The amount of CO was determined by the FTIR–White cell system via a quantitative analysis calibration technique based on the classical least squares algorithm (CLS) available in the TQ Analyst software (Thermo Fisher Scientific Inc.).

Carbonyl products were analyzed using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization followed by HPLC–UV analysis of the hydrazones. DNPH-coated Sep-Pak silica

gel cartridges (Waters, USA) were used with a 2 min sampling time at  $830 \text{ mL min}^{-1}$ . The hydrazones were eluted from the cartridges with 4–6 mL acetonitrile and analyzed by HPLC-UV (Waters 2695, column C18,  $25 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$  at  $40^\circ\text{C}$ ) using an elution gradient stated at  $1.5 \text{ mL min}^{-1}$  (acetonitrile, water and tetrahydrofuran) and a UV–Visible detector at  $365 \text{ nm}$  (Dual  $\lambda$  2487). Quantitative analysis involved the use of external standards prepared with carbonyl-DNPH derivatives synthesized in the laboratory. Calibrations curves were constructed and used to quantify the carbonyl concentrations in the sample collected. The total volume of gas extracted at the end of an experiment lay between 13 and 35 L, corresponding to 5% and 14% of the reaction volume. No impact of the sampling volume could be observed on the results.

#### 2.4. $\text{NO}_2$ actinometry

$\text{NO}_2$  was used as actinometer in order to estimate the tropospheric photolysis lifetime and the effective quantum yields. The photolysis frequency of  $\text{NO}_2$  ( $k_{\text{NO}_2}$ ) in the simulation chamber was determined using the method developed by Holmes et al. (1973). Experimental details can be obtained in Djehiche et al. (2011). The  $k_{\text{NO}_2}$  value obtained for 12 lamps was  $9.0 \pm 0.4 \text{ h}^{-1}$ , respectively. For comparison, on 1st July at midday under cloudless sky ( $40^\circ\text{N}$ , optimized albedo), the photolysis frequency of  $\text{NO}_2$  is  $29 \text{ h}^{-1}$  (Seinfeld and Pandis, 1998).

#### 2.5. Chemicals

PTD (>97%), HEX (>93%) and cyclopentane (>99%) were purchased from Sigma–Aldrich, ethanol (>99.9%), acetonitrile (>99.7%) and water (>99.9%) from Merck, 1-pentene (>95%) from Riedel-de-Haën and tetrahydrofuran (THF) (>99.9%) from Acros Organics. All compounds were used as received without further purification. Pure, dry air was produced by a zero air generator (Claind AZ 2020). Pure  $\text{NO}_2$  and CO (4939 ppmv in  $\text{N}_2$ ) were obtained from Air Liquide and Praxair, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Photolysis rate constants

The photolysis of PTD and HEX was carried out using 12 fluorescent lamps in the absence or presence of OH radical scavengers. The photolysis rate constants  $k_{\alpha\text{-diketone}}$  were determined by plotting the natural logarithm of the ratio  $[\alpha\text{-diketone}]_0/[\alpha\text{-diketone}]$  versus time:

$$\ln \frac{[\alpha\text{-diketone}]_0}{[\alpha\text{-diketone}]} = k_{\alpha\text{-diketone}} \times t$$

$[\alpha\text{-diketone}]_0$  and  $[\alpha\text{-diketone}]$  are the concentrations of  $\alpha$ -diketone (PTD or HEX) at times zero and  $t$ , respectively. As noticed on Fig. 1, the concentration data are well fitted to a straight line using a linear least-squares procedure and the slope of the linear regression (weighted by  $1\sigma$ ) leads to  $k_{\alpha\text{-diketone}}$ . The photolysis rate constants obtained for PTD (5 experiments) and HEX (2 experiments) in the presence of an OH radical scavenger are  $(0.129 \pm 0.001) \text{ h}^{-1}$  and  $(0.116 \pm 0.004) \text{ h}^{-1}$ , respectively. The reported uncertainties represent one standard deviation of the slope of the regression line.

Experiments performed in the absence of an OH radical scavenger gave photolysis rate constants of  $(0.155 \pm 0.001) \text{ h}^{-1}$  and  $(0.158 \pm 0.001) \text{ h}^{-1}$  for PTD (4 experiments) and HEX (4 experiments), respectively, corresponding to an increase of 20% and 36%.

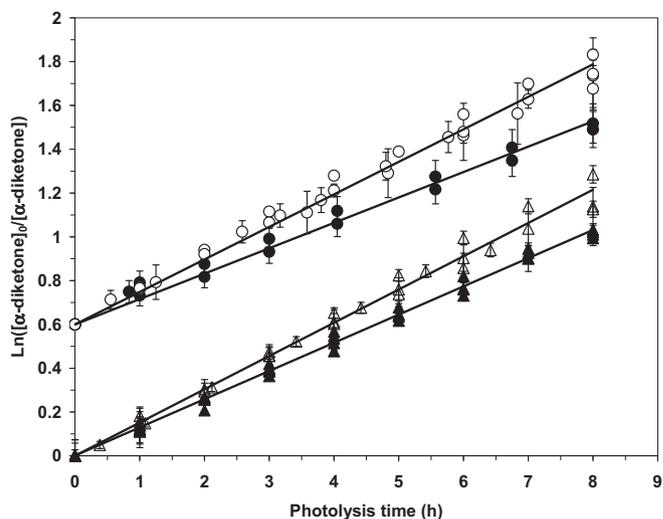


Fig. 1. Kinetics of PTD ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) and HEX ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) photolysis. Empty symbols are for experiments without OH-scavenger, while full symbols are for experiments with OH-scavenger. Error bars correspond to statistical uncertainties ( $1\sigma$ ). The HEX y-data have been shifted by +0.6 for clarity.

This increase reasonably points to the formation of OH radicals in the chemical mechanism, arising probably through peroxy radical reactions and reacting with PTD and HEX. A similar effect was observed by Szabo et al. (2011) in their PTD photolysis experiments using 312 nm lamps with an increase of  $\sim 37\%$  of the photolysis rate constant in the absence of an OH radical scavenger. Using the PTD photolysis frequencies with and without scavenger and the OH + PTD rate constant (Szabo et al., 2011), a rough estimate of  $1\text{--}2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  OH radical photostationary concentrations can be determined in the reaction system.

#### 3.2. Effective quantum yields

From the obtained photolysis frequencies, the effective quantum yields for PTD and HEX can be retrieved using  $\text{NO}_2$  actinometry experiments according to the following equation (Plum et al., 1983):

$$\Phi_{\alpha\text{-diketone}} = \frac{k_{\alpha\text{-diketone}}/k_{\text{NO}_2}}{k_{\alpha\text{-diketone}}^{\text{calc}}/k_{\text{NO}_2}^{\text{calc}}} \quad (1)$$

$k_{\alpha\text{-diketone}}^{\text{calc}}$  and  $k_{\text{NO}_2}^{\text{calc}}$  are the calculated  $\alpha$ -diketone and  $\text{NO}_2$  photolysis rate constants, respectively. They are determined using

$$k_{\alpha\text{-diketone}}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{\alpha\text{-dk}}(\lambda) \sigma_{\alpha\text{-dk}}(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

and

$$k_{\text{NO}_2}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{\text{NO}_2}(\lambda) \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

$\Phi_{\alpha\text{-dk}}(\lambda)$  and  $\Phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$  represent the  $\alpha$ -diketone and  $\text{NO}_2$  wavelength-dependent quantum yields,  $\sigma_{\alpha\text{-dk}}(\lambda)$  and  $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$  the  $\alpha$ -diketone and  $\text{NO}_2$  absorption cross sections and  $F(\lambda)$  the relative actinic flux intensity. The relative emission spectrum was recorded using a spectroradiometer (SolaTell) with a spectral resolution 0.5 nm. PTD absorption cross-sections were from Szabo et al. (2011) and PTD quantum yields in Equation (2) were set to unity. The HEX absorption cross-sections were assumed to be similar to those of

**Table 1**

Product yields (corrected for wall loss and photolysis) determined from the slopes of the plots of Fig. 2a and b in the absence and presence of OH radical scavengers (errors are  $1\sigma$  and represent the statistical uncertainty on the linear regression only).

$\alpha$ -diketone	Scavenger	Product yields (%)			
		CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	CO
PTD	No	41 ± 0.7	39 ± 0.6	–	7.6 ± 0.5
	Yes <sup>a</sup>	48 ± 0.5	41 ± 0.7	–	2.6 ± 0.1
HEX	No	42 ± 0.6	–	30 ± 0.5	7.1 ± 0.1
	Yes <sup>b</sup>	45 ± 1.1	–	37 ± 0.8	1.7 ± 0.3

<sup>a</sup> 1-pentene, ethanol and cyclopentane have been used. CH<sub>2</sub>O yields are from experiments with ethanol and cyclopentane, while CH<sub>3</sub>CHO yields are from experiments with 1-pentene and cyclopentane.

<sup>b</sup> Cyclopentane only used as scavenger.

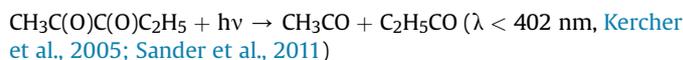
PTD and HEX quantum yields were also set to unity.  $\Phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$  and  $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$  were from Atkinson et al. (2004).

The experimental  $k_{\alpha\text{-diketone}}/k_{\text{NO}_2}$  ratios obtained are  $0.014 \pm 0.001$  and  $0.013 \pm 0.001$  for PTD and HEX, respectively, where stated uncertainties represent  $1\sigma$ . These values compare fairly well with the ratio obtained by Plum et al. (1983) for methylglyoxal (0.019) using a xenon arc solar simulator. They are however a factor of two lower than the ratios obtained for biacetyl (0.036) (Plum et al., 1983; Klotz et al., 2001). Using Equation (1), the effective quantum yields for PTD and HEX can be calculated:  $\Phi_{\text{PTD}} = 0.20 \pm 0.02$  and  $\Phi_{\text{HEX}} = 0.18 \pm 0.03$ . Note that these yields are strictly speaking only applicable to the irradiation source used in the present work and can be considered as upper limits for the atmosphere. The main sources of uncertainties are the PTD absorption cross-sections and the experimental PTD, HEX and NO<sub>2</sub> photolysis frequencies, yielding an overall uncertainty of 12% on the PTD effective quantum yield, maybe slightly higher for HEX as the

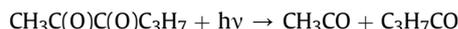
cross sections are not known. The effective quantum yields determined in the present work agree quite well with the yield determined by Szabo et al. (2011) using the 351 nm laser light (0.11) while a bit lower than the yield determined using the UV broad-band lamps at 312 nm where higher-energy channels can occur (0.41). For comparison, the recommended glyoxal photolysis quantum yield at 370 nm is 0.316, varying from 1 to 0 between 330 nm and 440 nm (Sander et al., 2011), while methylglyoxal photolysis quantum yields range from 0.78 (330 nm) to 0 (440 nm) with a value of 0.17 at 370 nm (Koch and Moortgat, 1998).

### 3.3. Photolysis products

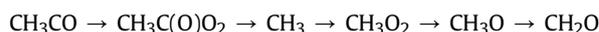
The major photolysis products observed are formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) and acetaldehyde (ACT) in the PTD photolysis, and formaldehyde and propanal (PRP) in the photolysis of HEX. They arise from the well-known reactivity of the CH<sub>3</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO and C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO acyl radicals produced in the primary photolysis reaction steps:



and



In the presence of O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO and C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO radicals partly lead to CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CHO and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO respectively, involving successive radical reaction steps (see also Table 2) of alkyl peroxy and alkoxy radicals (Lesclaux, 1997) that can be resumed in:

**Table 2**

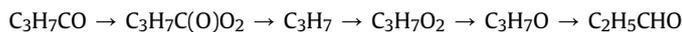
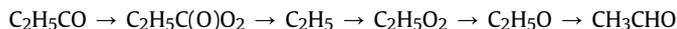
Chemical mechanism for 2,3-pentanedione photolysis.

	Reaction		Rate constant <sup>a</sup>	Reference	
1	CH <sub>3</sub> C(O)C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + hν	→	CH <sub>3</sub> CO + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	3.6 × 10 <sup>-5c</sup>	This work
2	CH <sub>3</sub> CO + O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub>	5.1 × 10 <sup>-12</sup>	Sander et al. (2011)
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO + O <sub>2</sub>	→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub>	5.1 × 10 <sup>-12b</sup>	Sander et al. (2011)
4	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub>	→	2CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.5 × 10 <sup>-11</sup>	Sander et al. (2011)
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub>	→	2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.7 × 10 <sup>-11</sup>	Le Crâne et al. (2005)
6	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.5 × 10 <sup>-11b</sup>	Tomas et al. (2000)
7a	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>-11</sup>	Sander et al. (2011)
7b		→	CH <sub>3</sub> C(O)OH + CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	$\alpha_7 = 0.9$	Sander et al. (2011)
8a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>-11b</sup>	Sander et al. (2011)
8b		→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)OH + CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	$\alpha_8 = 0.9^b$	Sander et al. (2011)
9a	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>-11</sup>	Lesclaux (1997)
9b		→	CH <sub>3</sub> C(O)OH + CH <sub>3</sub> CHO + O <sub>2</sub>	$\alpha_9 = 0.82$	Lesclaux (1997)
10a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.2 × 10 <sup>-11</sup>	Le Crâne et al. (2005)
10b		→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)OH + CH <sub>3</sub> CHO + O <sub>2</sub>	$\alpha_{10} = 0.82$	Le Crâne et al. (2005)
11	CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	1.9 × 10 <sup>-15</sup>	Sander et al. (2011)
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O + O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> CHO + HO <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>-14</sup>	Sander et al. (2011)
13a	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	OH + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	1.4 × 10 <sup>-11</sup>	Tomas et al. (2001)
13b		→	CH <sub>3</sub> C(O)OOH + O <sub>2</sub>	$\alpha_{13} = 0.4$	Dillon and Crowley (2008)
13c		→	CH <sub>3</sub> C(O)OH + O <sub>3</sub>	$\beta_{13} = 0.2$	Tomas et al. (2001)
14a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	OH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	1.4 × 10 <sup>-11</sup>	Le Crâne et al. (2005)
14b		→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)OOH + O <sub>2</sub>	$\alpha_{14} = 0.4^b$	Dillon and Crowley (2008)
14c		→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)OH + O <sub>3</sub>	$\beta_{14} = 0.2$	Le Crâne et al. (2005)
15	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> OOH + O <sub>2</sub>	5.2 × 10 <sup>-12</sup>	Sander et al. (2011)
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH + O <sub>2</sub>	8 × 10 <sup>-12</sup>	Sander et al. (2011)
17	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	→	OHCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>-14</sup>	Sander et al. (2011)
-17	OHCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	125 <sup>c</sup>	Veyret et al. (1989)
18	OH + CH <sub>3</sub> C(O)C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	→	CH <sub>3</sub> CHO + CO + CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub>	2.09 × 10 <sup>-12</sup>	Szabo et al. (2011)
19	OH + CH <sub>2</sub> O	→	HO <sub>2</sub> + CO + H <sub>2</sub> O	8.5 × 10 <sup>-12</sup>	Sander et al. (2011)
20	OH + CH <sub>3</sub> CHO	→	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.5 × 10 <sup>-11</sup>	Sander et al. (2011)
21	CH <sub>2</sub> O + hν (+O <sub>2</sub> )	→	HO <sub>2</sub> + CO	3 × 10 <sup>-6c</sup>	This work

<sup>a</sup>  $\alpha_i = k_{ia}/k_i$ ;  $\beta_i = k_{ic}/k_i$  rate constants in cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Rate constants unavailable in the literature, which were replaced by the rate constants of the corresponding acetyl- or methyl-peroxy radicals reactions.

<sup>c</sup> In s<sup>-1</sup>.



Corrected (for wall loss and photolysis) yield plots of formaldehyde and acetaldehyde are reported in Fig. 2a for 2,3-pentanedione while corrected yield plots of formaldehyde and propanal are reported in Fig. 2b for 2,3-hexanedione. All plots display linearity and go through the origin, indicating that these products are essentially of primary origin. Table 1 summarizes the corrected product yields obtained in the photolysis of PTD and HEX with and without OH-radical scavenger. It is worth noting that values between 30% and 48% are obtained, well below 100%. This indicates that more than half of the RO<sub>2</sub> radicals arising from the RC(O)O<sub>2</sub> (which are produced in the photolysis of the  $\alpha$ -diketone, see above) will go into the RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> terminating reactions, forming hydroperoxides ROOH, while the other half will react with RC(O)O<sub>2</sub> radicals, forming the observed carbonyls. The observed yields are thus consistent with the well-known peroxy radical kinetics, where RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> + RC(O)O<sub>2</sub> reaction rate constants are of the same order of magnitude ( $\sim 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Lesclaux, 1997; Sander et al., 2011). The reported uncertainties in Table 1 correspond only to the statistical uncertainty on the linear regression. Taking into account the statistical uncertainties on the carbonyl product and reactant concentrations, we estimate global uncertainties on the yields of about 20%.

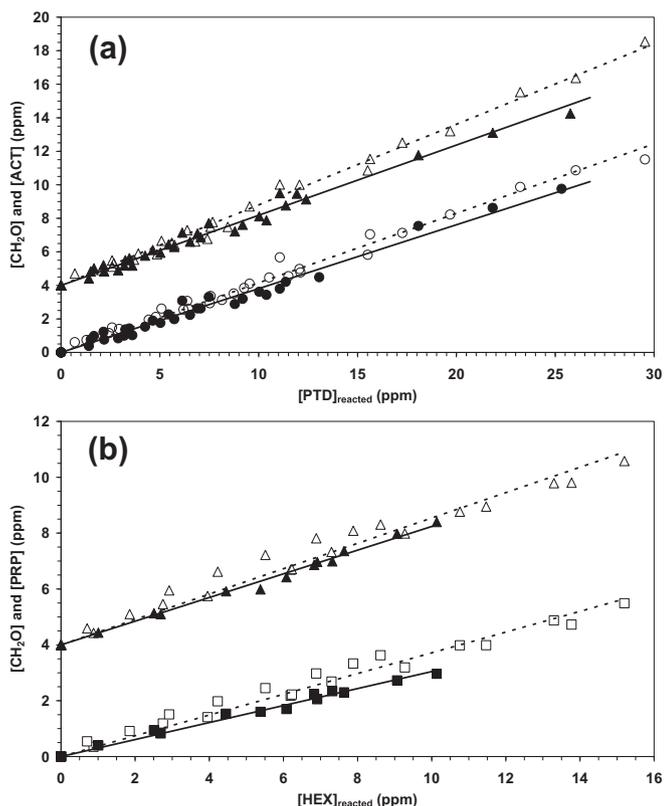


Fig. 2. (a): ACT (○ and ●) and CH<sub>2</sub>O (△ and ▲) concentrations produced vs. PTD concentration reacted; (b): Propanal (PRP, ■ and □) and CH<sub>2</sub>O (△ and ▲) concentrations produced vs. HEX concentration reacted. Empty symbols are for experiments without OH-scavenger, while full symbols are for experiments with OH-scavenger. The [CH<sub>2</sub>O] data have been shifted by +4 for clarity. Dotted lines and full lines correspond to linear fits of the data in the presence and absence of an OH-radical scavenger, respectively.

Looking at Table 1, we note slightly lower carbonyl product yields in the absence of OH scavenger, which could be due to the reaction of OH with the carbonyl products. In the case of 2,3-pentanedione, three different scavengers have been used (1-pentene, ethanol and cyclopentane). In the presence of ethanol, we noted a significant increase in the yield of acetaldehyde (about 50%), which can be attributed to the OH-radical reaction with ethanol (Atkinson, 2000). In the presence of 1-pentene, we observed a significant increase in the yield of formaldehyde (about 58%), which could be due either to the OH-radical reaction with 1-pentene or to the ozonolysis of 1-pentene, both reactions being known to produce CH<sub>2</sub>O and butanal (Grosjean and Grosjean, 1996; Atkinson and Arey, 2003). Note that butanal was detected by both GC-FTIR and HPLC-UV analysis, confirming that 1-pentene oxidation took place. These observations strongly suggest the formation of OH-radicals in the mechanism of PTD photolysis, in agreement with the decrease of the photolysis frequency observed in the presence of an OH scavenger. Considering the present knowledge, the only way to form OH radicals appears to be the RC(O)O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reactions, confirming recent publications (Hasson et al., 2004; Jenkin et al., 2007; Dillon and Crowley, 2008).

Small amounts of CO have also been detected by FTIR spectroscopy. As shown in Fig. 3, the plots of CO vs. reacted  $\alpha$ -diketone are not linear but follow roughly a second order polynomial, indicating multiple CO formation processes. The average molar yields of carbon monoxide determined by the derivative of the curves at the origin in the absence and presence of cyclopentane are ( $7.6 \pm 0.5$ )% and ( $2.6 \pm 0.1$ )%, respectively, for PTD, and ( $7.1 \pm 0.1$ )% and ( $1.7 \pm 0.3$ )%, respectively, for HEX. Global uncertainties are of the order of 20% for the values without scavenger, and 30% for the values with scavenger (because of lower CO amounts measured and scavenger interferences in the IR spectra).

As for the carbonyl products, the significant difference in the CO yields with and without OH scavenger may be attributed to the OH radicals reacting with  $\alpha$ -diketone and leading to CO formation. The following hypothetical mechanism (shown for PTD) is suggested:

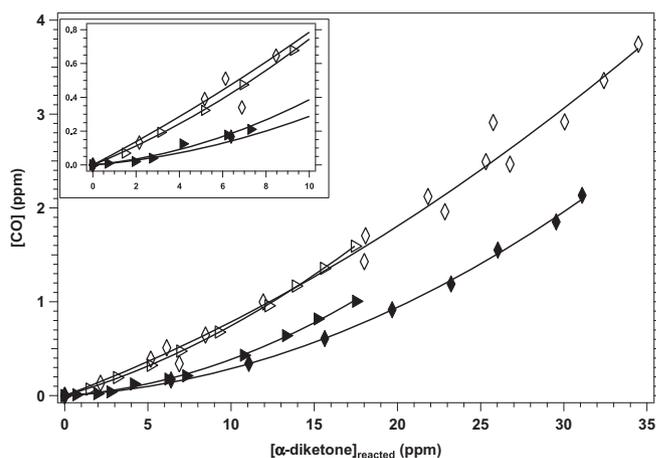
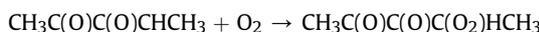
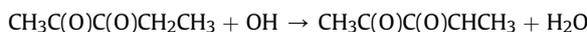
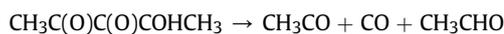
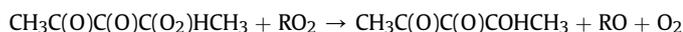


Fig. 3. CO produced vs. PTD (diamonds) or HEX (triangles) reacted in the absence (◇, ▽) and presence (◆, ▹) of cyclopentane as OH-radical scavenger. The lines correspond to second-order fit of the data. The insert shows a zoom on the first experimental data.

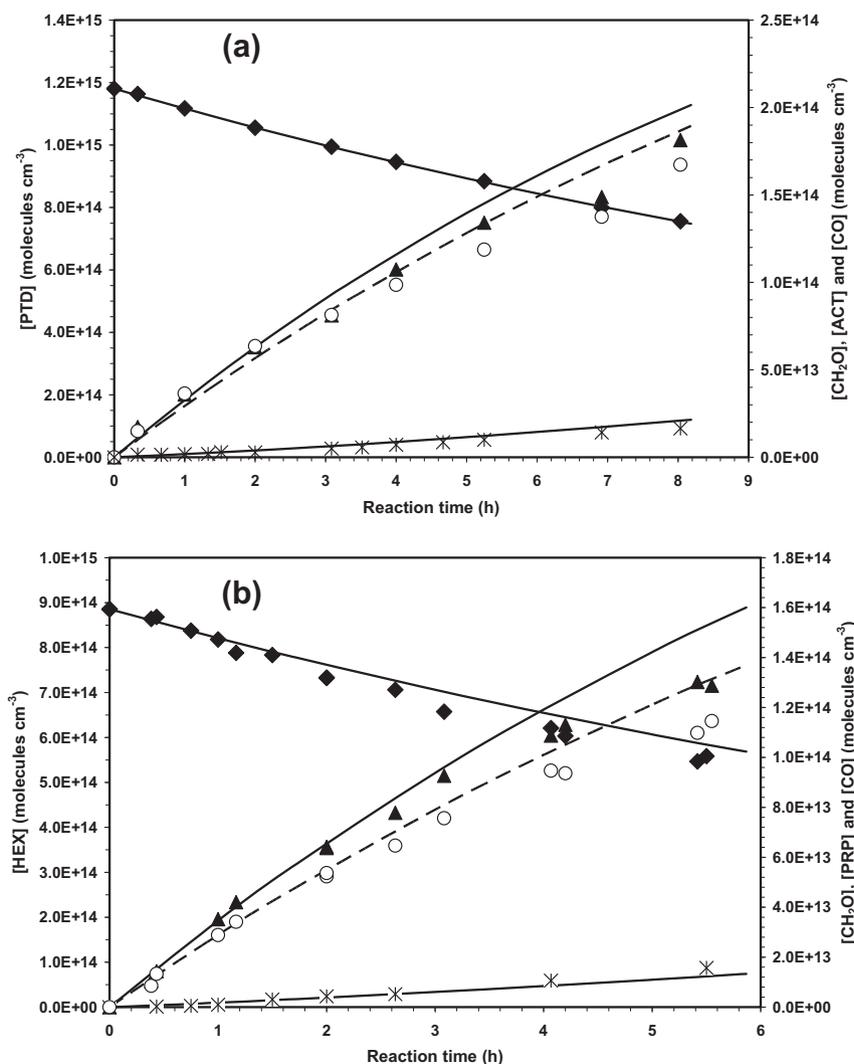


Thus, the relatively high formation yields of CO in the absence of OH-radical scavenger also support the formation of OH radicals in the reaction mechanism. The processes responsible for the secondary formation of CO and the curved CO yield plots are thought to be principally the photolysis of formaldehyde and its reaction with OH (Atkinson et al., 2006).

#### 3.4. Chemical mechanism simulations

From our observations, it is possible to develop a reaction mechanism for the photolysis of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione. The calculation of the C–C bond energies from the formation enthalpies (Jagiella and Zabel, 2008; Kercher et al., 2005; Sander et al., 2011) as well as the observation of very small CO formation yields near time zero (in the presence of an OH-scavenger) suggest that the first step after the absorption of a photon is mainly the rupture of the C(O)–C(O) bond of the molecule. At atmospheric pressure, acyl radicals react rapidly with oxygen to form acyl peroxy radicals  $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$  (Atkinson et al., 2006;

Tomas et al., 2000): acetyl  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  and propionyl  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  peroxy radicals for PTD, and acetyl and n-butyryl  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  radicals for HEX. In the absence of  $\text{NO}_x$ , the acyl peroxy radicals react with other peroxy radicals to form radicals as well as stable carbonyl, organic acid and peroxide species. Based on the present knowledge on peroxy radical reaction kinetics and mechanisms (Le Crâne et al., 2005; Lesclaux, 1997; Sander et al., 2011; Tomas and Lesclaux, 2000; Tyndall et al., 2001), a chemical mechanism for 2,3-pentanedione photolysis has been built (Table 2). A very similar chemical mechanism was developed for 2,3-hexanedione (Table S1). Self- and cross-  $\text{RO}_2$  reactions have been neglected due to their very low rate constants ( $<3.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Lesclaux, 1997). Molecular channels leading to the formation of carboxylic acids (reactions 7b, 8b, 9b, 10b, 13c and 14c) have low branching ratios (of the order of 0.1–0.2) (Le Crâne et al., 2005; Lesclaux, 1997; Sander et al., 2011; Tomas et al., 2001). Note that small amounts of acetic, propanoic, and butanoic acids were detected by ion chromatography–mass spectrometry, with estimated yields of about 10% each. Recent studies have shown that acyl peroxy radicals react with  $\text{HO}_2$  according to three channels, one leading to OH and  $\text{RO}_2$  radicals with a branching ratio of about 0.4–0.5, the two others being molecular channels producing a hydroperoxide for the first one (with a



**Fig. 4.** Experimental and simulated temporal profiles for (a): PTD and (b): HEX photolysis. (◆): PTD and HEX; (▲):  $\text{CH}_2\text{O}$ ; (○): ACT and propanal (PRP) and (\*): CO. Left axis: reactant concentrations; right axis: product concentrations. Dotted lines correspond to ACT and PRP data.

branching ratio of about 0.4) and organic acid + ozone (with a branching ratio of about 0.2) for the second one (Dillon and Crowley, 2008; Hasson et al., 2004; Jenkin et al., 2007; Le Crâne et al., 2005; Tomas et al., 2001). Finally, the equilibrated reaction between HO<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>O was taken into account (Veyret et al., 1989; Morajkar et al., 2013), while those between HO<sub>2</sub> and higher aldehydes were considered of minor importance under the present conditions (Tomas et al., 2001).

Time profiles for the reactant and the observed products were simulated in the case of experiments with OH scavenger only, using the developed chemical mechanism and integrating the kinetic differential equations with the Euler method. In the case of experiments without OH scavenger, as OH radicals (supposed to be formed) will react with reactant and products leading to much more complex reaction systems, it was not attempted to simulate the corresponding temporal profiles. All the rate constants and branching ratios were taken from the literature and are known with a relatively good precision. Input data include the initial  $\alpha$ -diketone concentration as well as the  $\alpha$ -diketone photolysis constant, which was slightly adjusted to fit the data ( $\pm 10\%$ ). Fig. 4a and b illustrate the resulting profiles for 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione. Very good agreement was obtained for PTD and HEX. In the case of HEX, the model slightly overestimates (by about 15%) the observed CH<sub>2</sub>O and propanal concentrations after 6 h photolysis, which could be due to the larger uncertainties in the HEX concentrations compared to those of PTD due to analytical interferences between 2,3-hexanedione and cyclopentane (OH scavenger).

Organic acid yields can also be retrieved from the numerical simulations. Equal yields of 13% have been determined for acetic, propanoic, and butanoic acids, consistent with the estimations of 10% from the ion chromatography analysis. RC(O)OH species come from RC(O)O<sub>2</sub> reactions with either RO<sub>2</sub> or HO<sub>2</sub> radicals through the molecular channel with similar rate constants ( $1.1$  and  $1.4 \times 10^{-11}$ ) and branching ratios ( $\sim 0.2$ ) (Sander et al., 2011). These peroxy radical reactions compete with RC(O)O<sub>2</sub> + R'C(O)O<sub>2</sub> reactions (rate constant of  $1.6 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (Sander et al., 2011). Thus, the obtained yields appear consistent with the higher RC(O)O<sub>2</sub> + R'C(O)O<sub>2</sub> reaction rates.

### 3.5. Atmospheric implications

The photolysis frequencies determined in the present work (paragraph 3.1) are specific to the experimental setup used and cannot be directly applied for the estimation of the atmospheric lifetime. The values of the photolysis rate constant of the  $\alpha$ -diketone corresponding to atmospheric conditions ( $k_{\alpha\text{-diketone}}^{\text{atm}}$ ) can be determined using the photolysis frequency of NO<sub>2</sub> in the troposphere ( $k_{\text{NO}_2}^{\text{atm}}$ ) through the following equation:

$$k_{\alpha\text{-diketone}}^{\text{atm}} = k_{\alpha\text{-diketone}} \times \frac{k_{\text{NO}_2}^{\text{atm}}}{k_{\text{NO}_2}}$$

On 1st July at noon, 40 °N and with cloudless sky, the rate coefficient  $k_{\text{NO}_2}^{\text{atm}}$  rates at 29 h<sup>-1</sup> (Seinfeld and Pandis, 1998). Using the photolysis frequency values of  $\alpha$ -diketone ( $k_{\alpha\text{-diketone}}$ ) and NO<sub>2</sub> ( $k_{\text{NO}_2}$ ) measured in the reaction chamber allows to calculate the photolysis frequencies of PTD and HEX in the troposphere:  $k_{\text{PTD}}^{\text{atm}} = 0.42$  h<sup>-1</sup> and  $k_{\text{HEX}}^{\text{atm}} = 0.38$  h<sup>-1</sup>. The atmospheric lifetime of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione can then be retrieved according to

$$\tau_{\alpha\text{-diketone}}^{\text{atm}} = \frac{1}{k_{\alpha\text{-diketone}}^{\text{atm}}}$$

Relatively short tropospheric lifetimes of about 2.4 h for the PTD and 2.6 h for the HEX are obtained, confirming the dominant role of

photolysis in the fate of  $\alpha$ -dicarbonyl species. These values are in agreement with the rough estimation of 1 h by Szabo et al. (2011) based on the absorption cross sections and an assumed average quantum yield of 0.1. The calculated lifetimes are also of the same order of magnitude as the photolysis lifetime of other  $\alpha$ -dicarbonyls: 3–5 h for glyoxal (Plum et al., 1983; Tadic et al., 2006), 2–4 h for methylglyoxal (Koch and Moortgat, 1998; Plum et al., 1983) and 1 h for biacetyl (Calvert et al., 2011). Reaction of PTD with OH in the atmosphere has been shown to be less important with a lifetime of 5.3 days (Szabo et al., 2011). Local impacts should thus be expected for such  $\alpha$ -dicarbonyl compounds with direct formation of radicals which will contribute to the oxidative capacity of the troposphere. To our best knowledge, the present kinetic photolysis study is the first determination of tropospheric lifetime and fate of 2,3-hexanedione and the first study of 2,3-pentanedione photolysis products.

### Acknowledgments

Our laboratory participates in the Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI), which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research, the CNRS and the European Regional Development Fund. The present work also takes place in the Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) supported by the French research agency ANR. H. Bouzidi is grateful for a PhD scholarship from the Nord-Pas de Calais Regional Council and Mines Douai.

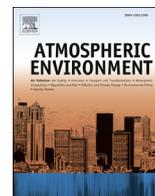
### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.039>.

### References

- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.* 34, 2063–2101.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume I—gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461–1738.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II. Gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3625–4055.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G., 2002. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, New York.
- Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Wallington, T.J., 2011. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*. Oxford University Press, New York.
- Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., Marqués, J.C., Cacho, J., 2006. Quantitative gas chromatography–olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of four Madeira wines. *Anal. Chim. Acta* 563, 180–187.
- Dillon, T.J., Crowley, J.N., 2008. Direct detection of OH formation in the reactions of HO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> and other substituted peroxy radicals. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4877–4889.
- Djehiche, M., Tomas, A., Fittschen, C., Coddeville, P., 2011. First cavity ring-down spectroscopy HO<sub>2</sub> measurements in a large photoreactor. *Z. Phys. Chem.* 225, 983–992.
- Fu, T.-M., Jacob, D.J., Wittrock, F., Burrows, J.P., Vrekoussis, M., Henze, D.K., 2008. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols. *J. Geophys. Res.* 113.
- Grosjean, E., Grosjean, D., 1996. Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes. *Atmos. Environ.* 30, 4107–4113.
- Grosjean, E., Grosjean, D., 1998. The gas-phase reaction of alkenes with ozone: formation yields of carbonyls from biradicals in ozone-alkene-cyclohexane experiments. *Atmos. Environ.* 32, 3393–3402.
- Hamilton, J.F., Webb, P.J., Lewis, A.C., Reviejo, M.M., 2005. Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals. *Atmos. Environ.* 39, 7263–7275.

- Hasson, A.S., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., 2004. A product yield study of the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with ethyl peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), acetyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and acetonyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) radicals. *J. Phys. Chem. A* 108, 5979–5989.
- Holmes, J.R., O'Brien, R.J., Crabtree, J.H., Hecht, T.A., Seinfeld, J.H., 1973. Measurement of ultraviolet radiation intensity in photochemical smog studies. *Environ. Sci. Technol.* 7, 519–523.
- Jagiella, S., Zabel, F., 2008. Thermal stability of carbonyl radicals. Part II. Reactions of methylglyoxyl and methylglyoxylperoxy radicals at 1 bar in the temperature range 275–311 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1799–1808.
- Jenkin, M.E., Hurley, M.D., Wallington, T.J., 2007. Investigation of the radical product channel of the CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 3149–3162.
- Kercher, J.P., Fogleman, E.A., Koizumi, H., Sztáray, B., Baer, T., 2005. Heats of formation of the propionyl ion and radical and 2,3-pentanedione by threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 109, 939–946.
- Klotz, B., Graedler, F., Sorensen, S., Barnes, I., Becker, K.H., 2001. A kinetic study of the atmospheric photolysis of  $\alpha$ -dicarbonyls. *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 9–20.
- Koch, R., Moortgat, G.K., 1998. Photochemistry of methylglyoxal in the vapor phase. *J. Phys. Chem. A* 102, 9142–9153.
- Le Crâne, J.-P., Villenave, E., Hurley, M.D., Wallington, T.J., Ball, J.C., 2005. Atmospheric chemistry of propionaldehyde: kinetics and mechanisms of reactions with OH radicals and Cl atoms, UV spectrum, and self-reaction kinetics of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O<sub>2</sub> radicals at 298 K. *J. Phys. Chem. A* 109, 11837–11850.
- Lesclaux, R., 1997. Combination of Peroxyl Radicals in the Gas Phase. *Peroxy Radicals*. Z. B. Alfassi, John Wiley & Sons Ltd., New York, pp. 81–112.
- Morajkar, P., Schoemaeker, C., Okumura, M., Fittschen, C., 2013. Direct measurement of the equilibrium constants of the reaction of formaldehyde and acetaldehyde with HO<sub>2</sub> radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* <http://dx.doi.org/10.1002/kin.20817>.
- Plum, C.N., Sanhueza, E., Atkinson, R., Carter, W.P.L., Pitts, J.N., 1983. OH radical rate constants and photolysis rates of  $\alpha$ -dicarbonyls. *Environ. Sci. Technol.* 17, 479–484.
- Sander, S.P., Abbatt, J.P.D., Barker, J.R., Burkholder, J.B., Friedl, R.R., Golden, D.M., Huie, R.E., Kolb, C.E., Kurylo, M.J., Moortgat, G.K., Orkin, V.L., Wine, P.H., 2011. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17*. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons.
- Szabo, E., Djehiche, M., Riva, M., Fittschen, C., Coddeville, P., Sarzynski, D., Tomas, A., Dobé, S., 2011. Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals. *J. Phys. Chem. A* 115, 9160–9168.
- Szabo, E., Tarmoul, J., Tomas, A., Fittschen, C., Dobe, S., Coddeville, P., 2009. Kinetics of the OH-radical initiated reactions of acetic acid and its deuterated isotopes. *React. Kinet. Catal. Lett.* 96, 299–309.
- Tadic, J., Moortgat, G.K., Wirtz, K., 2006. Photolysis of glyoxal in air. *J. Photochem. Photobiol. A* 177, 116–124.
- Tomas, A., Lesclaux, R., 2000. Self-reaction kinetics of the (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(O)O<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> acylperoxy radicals between 275 and 363 K. *Chem. Phys. Lett.* 319, 521–528.
- Tomas, A., Villenave, E., Lesclaux, R., 2000. Kinetics of the (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO radical decomposition: temperature and pressure dependences. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 1165–1174.
- Tomas, A., Villenave, E., Lesclaux, R., 2001. Reactions of the HO<sub>2</sub> radical with CH<sub>3</sub>CHO and CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> in the gas phase. *J. Phys. Chem. A* 105, 3505–3514.
- Turpin, E., Tomas, A., Fittschen, C., Devolder, P., Galloo, J.-C., 2006. Acetone-h<sub>6</sub> or -d<sub>6</sub> + OH reaction products: evidence for heterogeneous formation of acetic acid in a simulation chamber. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5956–5961.
- Tyndall, G.S., Cox, R.A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G.K., Pilling, M.J., Ravishankara, A.R., Wallington, T.J., 2001. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. *J. Geophys. Res.* 106, 12157–12182.
- Veyret, B., Lesclaux, R., Rayez, M.T., Rayez, J.C., Cox, R.A., Moortgat, G.K., 1989. Kinetics and mechanism of the photo-oxidation of formaldehyde. 1. Flash photolysis study. *J. Phys. Chem.* 93, 2368–2374.



## Reactivity of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone: Photolysis and OH reaction kinetics



H. Bouzidi<sup>a</sup>, H. Laversin<sup>b</sup>, A. Tomas<sup>a,\*</sup>, P. Coddeville<sup>a</sup>, C. Fittschen<sup>c</sup>, G. El Dib<sup>d</sup>, E. Roth<sup>b</sup>, A. Chakir<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mines Douai, Département S.A.G.E, 59508 Douai, France

<sup>b</sup> Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, Université de Reims, 51687 Reims, France

<sup>c</sup> Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR CNRS 8522, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>d</sup> Institut de Physique, Département de Physique Moléculaire, UMR 6251 CNRS, 35042 Rennes, France

### HIGHLIGHTS

- 3H3M2B photolysis is the major oxidation channel in the atmosphere.
- Slight positive temperature dependence in the OH + 3H3M2B reaction kinetics.
- Need for a better understanding of the atmospheric chemistry of oxygenated VOC.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 July 2014

Received in revised form

10 September 2014

Accepted 11 September 2014

Available online 16 September 2014

#### Keywords:

3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone

Photolysis

Kinetics

OH radicals

Tropospheric lifetimes

### ABSTRACT

Hydroxycarbonyl compounds are important secondary reaction products in the oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the atmosphere. The atmospheric fate of these oxygenated VOCs is however poorly understood, especially the relevance of the photolytic pathway. In this work, a combined investigation of the photolysis and temperature-dependent OH radical reaction of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (3H3M2B) is presented. A photolysis lifetime of about 4–5 days was estimated with a global quantum yield of 0.10. The OH reaction rate coefficient follows the Arrhenius trend (298–356 K) and could be modelled through the following expression:  $k_{3H3M2B}(T) = (5.12 \pm 0.07) \times 10^{-12} \exp(-563 \pm 119/T)$  in  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A 3H3M2B atmospheric lifetime of 15 days towards the OH radical was evaluated. Our results showed that the photolysis pathway is the major degradation channel for 3H3M2B. Photolysis products were identified and quantified in the present work with a carbon balance of around 80% enabling a reaction mechanism to be proposed. The present work underlines the need for further studies on the atmospheric chemistry of oxygenated VOCs.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) are critical components in the chemistry of the troposphere. These species constitute a large family of Volatile Organic Compounds (VOCs) (Atkinson et al., 2003) emitted from various anthropogenic and biogenic sources. More importantly, they are formed *in situ* as intermediates of photooxidation of several VOCs. Though scarce measurement data exist on the concentrations of multi oxygenated VOCs (e.g. (Matsunaga et al., 2000; Destailats et al., 2002;

Spaulding et al., 2002)), evidence has been gained in the last decade for a significant role played by such compounds in atmospheric chemistry (Singh et al., 2001).

Chemical mechanism modelling studies indicate that more and more oxidized species are formed in the course of VOC oxidation, especially compounds bearing hydroxyl and carbonyl functions (Aumont et al., 2005; Madronich, 2006; Goldstein et al., 2007). Thus,  $\beta$ -hydroxycarbonyls can be formed from the OH<sup>\*</sup> radical initiated reactions of diols with molar formation yields between 50% and 90% (Bethel et al., 2003), as well as from alcohols and alkenes (Tuazon et al., 1998; Reisen et al., 2003). In the atmosphere, OVOCs are supposed to react mainly with OH<sup>\*</sup> radicals, although reactions with NO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, Cl and ozone cannot be excluded for some of the species in specific environments (Mellouki et al., 2003). The

\* Corresponding author.

E-mail address: [alexandre.tomas@mines-douai.fr](mailto:alexandre.tomas@mines-douai.fr) (A. Tomas).

photolysis channel could be significant for carbonyl species (Moortgat, 2001; Bouzidi et al., 2014) and yet, its importance in the case of hydroxycarbonyl VOCs is almost unknown, while recent studies suggest that photolysis could be significant (Henry et al., 2012; Messaadia et al., 2012). Atmospheric chemistry of hydroxyacetone, the smallest hydroxyketone compound, is reasonably well understood (Orlando et al., 1999; Dillon et al., 2006). For larger hydroxycarbonyls ( $\geq C_4$ ), degradation pathways have not been well characterized. The few available studies indicate that saturated hydroxyketones are mainly removed by OH• radicals (Aschmann et al., 2000; Magneron et al., 2003; Messaadia et al., 2012; El Dib et al., 2013; Messaadia et al., 2013; Sleiman et al., 2013). Reactivity with O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub>• radicals is expected to be not important in the atmosphere (Calvert et al., 2011). Hydroxyketone lifetimes with respect to OH• radicals are in the range of about 1 day (e.g. for 4-hydroxy-2-butanone) to several days (e.g. 14 days for 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone) (Aschmann et al., 2000; Calvert et al., 2011), thus showing large variability in the reactivity that can be attributed to the structure of the molecule. Recently, the determination of the absorption cross-sections for four hydroxycarbonyl ( $\geq C_4$ ) compounds by Messaadia et al., (2012) showed that all obtained spectra of these compounds were similar in shape with two absorption bands, the first one below 220 nm and the second one between 230 and 340 nm with a maximum in the wavelength range 265–290 nm. The tropospheric lifetime of 3H3M2B due to photolysis was estimated by Messaadia et al. (2012) to be at least 0.4 day using an upper limit of the photolysis rate assuming a quantum yield of unity. Therefore, atmospheric fate of these compounds may also be significantly affected by photolytic loss processes. As a consequence, a more detailed characterization of the photochemical fate of hydroxyketone compounds is clearly needed to make further progress in our understanding of the implication of these species in tropospheric chemistry and allow further extension of atmospheric chemistry models (especially for hydrocarbons) for improvement of air quality predictions.

The objective of the present work was to evaluate the importance of the photolysis and the OH-initiated reaction in the case of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (3H3M2B), ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)C(O)CH<sub>3</sub>). This oxygenated VOC is an oxidation product of the OH-initiated reaction of 2-methyl-2-butene (Tuazon et al., 1998). It has been observed in a measurement campaign carried out at San Francisco (Destailats et al., 2002). In the atmosphere, like other carbonyl compounds, 3H3M2B is expected to be removed by chemical reactions with the atmospheric photooxidants and by photolysis. The atmospheric degradation of this species is not well known however. In fact, only one kinetic study on the gas phase reaction of 3H3M2B is found in the literature (Aschmann et al., 2000). In this study, the degradation of 3H3M2B due to its reaction with OH, NO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> was only investigated at room temperature and atmospheric pressure using a relative rate technique.

In order to elucidate the atmospheric fate of 3H3M2B, photolysis and kinetic studies as a function of temperature are necessary. In this work, photolysis of this species was studied from 270 to 390 nm and major products were analysed. Moreover, the OH-initiated reaction of 3H3M2B was studied and rate constants were determined as a function of temperature.

## 2. Experimental section

Experiments have been carried out using two different experimental set-ups, a simulation chamber made of Teflon film, located at the SAGE department of Mines Douai, and a temperature controlled Pyrex simulation chamber, located at University of Reims.

### 2.1. Photolysis study (Mines Douai)

#### 2.1.1. Simulation chamber description and experimental conditions

The experimental procedure and equipments used for the photolysis experiments performed are briefly described in the following. More details on the experimental setup can be found in previous publications (Turpin et al., 2006; Szabo et al., 2009, 2011). Experiments were carried out in a ~300 L FEP Teflon film chamber in an air-conditioned laboratory (296 K) and at 1 atm. Fluorescent tubes emitting in the 270–390 nm region with an energy peak at 312 nm were used for irradiation. In a typical experiment, a known amount of 3H3M2B was introduced in the chamber through a stream of purified air and the reaction mixture is allowed to stand for about 1 h in the dark. Three samples were then analysed to determine the initial concentration of the reactant. After the third sampling, the lamps are switched on and about 10 samples are taken along the photolysis experiments (lasting 6–8 h) to monitor the concentrations of 3H3M2B and end-products over the time. 3H3M2B initial concentration was in the range of 9–50 ppm. Some experiments were conducted in the presence of excess cyclohexane (151–227 ppm), cyclopentane (280 ppm), m-xylene (33–280 ppm) or carbon monoxide (1330–3750 ppm) in order to scavenge any OH radicals formed in the reaction mechanism.

#### 2.1.2. Test experiments

Test experiments were performed to investigate possible losses of 3H3M2B and products in the dark and during the photolysis experiments. First, deposition rates on the chamber walls were tested for by running experiments in the dark. Results showed that such losses were negligible for 3H3M2B, CH<sub>2</sub>O, acetone, biacetyl, and methanol (rates < 1% per hour). In addition, tests for possible losses of products through photolysis were carried out. Results indicated that photolysis could be significant in the case of CH<sub>2</sub>O, acetone and biacetyl with loss rates of 31%, 7% and 4% per hour, respectively. In the following, all the reported concentrations of CH<sub>2</sub>O, acetone and biacetyl have been corrected for wall deposition and photolysis according to the rates determined in the test experiments. Formaldehyde was also corrected for production from acetone photolysis.

#### 2.1.3. Sampling and analytical techniques

3H3M2B and photolysis product analysis were performed either by a ThermoDesorption–Gas phase Chromatograph (TD–GC) coupled with Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and Flame Ionization Detection (FID) or by direct FTIR spectrometry using a White cell. The FTIR–White cell analytical system was similar to that used in the study carried out by Bouzidi et al., (2014). The IR spectra typically result from the co-addition of 100 interferograms with a resolution of 2 cm<sup>-1</sup> representing a measurement time of about 4 min. In the case of the TD–GC–FTIR–FID, gas samples of 100 cm<sup>3</sup> volume were collected every 45 min on Tenax adsorbent microtrap cooled down to –30 °C. Injection was achieved by rapid heating of the microtrap to 300 °C. Both analytical systems were connected to the chamber through a Teflon line heated to ~338 K. Some samples were also collected onto Tenax solid adsorbent and analysed by TD–GC–FID–Mass Spectrometry. Reactant and product concentrations were monitored using classical calibration procedures. Carbonyl products were analysed following the same procedure as that described by Bouzidi et al., (2014) using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization followed by HPLC–UV analysis.

#### 2.1.4. Actinometry

Acetone and acetaldehyde were used as actinometers in order to estimate the tropospheric photolysis lifetime and the effective

quantum yields, as they have relatively similar UV absorption spectra compared to 3H3M2B (Messaadia et al., 2012). The photolysis frequencies of acetone and acetaldehyde in the simulation chamber in the presence of cyclopentane were  $(0.070 \pm 0.01) \text{ h}^{-1}$  and  $(0.22 \pm 0.02) \text{ h}^{-1}$ , respectively. Acetone photolysis frequency calculated from the recommended values of cross-sections and quantum yields with a solar zenith angle of  $20^\circ$  within the lower troposphere for a cloudless day is about  $0.00216 \text{ h}^{-1}$  (Calvert et al., 2011). For acetaldehyde, a photolysis frequency of  $0.0104 \text{ h}^{-1}$  was measured at the Euphore chamber for a solar zenith angle of  $20^\circ$  (Calvert et al., 2011).

### 2.1.5. Chemicals

3H3M2B (>95%), 2,3-butanedione (>97%), cyclopentane (>99%), cyclohexane (>99%), m-xylène (>99%) and acetone (>99%) were purchased from Sigma–Aldrich, acetic acid (>99%) from Acros Organics and methanol from Fluka (>99%). Dry air was produced by a zero air generator (Claind AZ 2020). Carbon monoxide (4939 ppmv in  $\text{N}_2$ ) was obtained from Praxair.

## 2.2. Oxidation by OH-radicals (GSMA-Reims)

### 2.2.1. Experimental set-up

The kinetics of the reaction of 3H3M2B with OH radicals was studied using a photo-chemical reactor coupled to an FTIR spectrometer. The set-up has been presented in details in a previous publication (Messaadia et al., 2013). Therefore, it will be described only briefly herein. The chamber is composed of a triple-jacket Pyrex cell (length of 2 m, internal diameter of 20 cm and total volume of 63 L). Multi-reflection was achieved through the use of gold-plated mirrors suitable for working with IR radiation, and was used to vary the path-length between 4 and 80 m. A primary pump was used to suck up the chamber to  $10^{-3}$  mbar. The temperature in the chamber was regulated through the circulation of a thermostatic fluid (water or ethanol) between the inner and middle jackets. The fluid temperature and circulation were commanded by a Julabo FPW 90 thermostat. The working temperature range was from 298 K to 356 K. The temperature and the pressure in the chamber were respectively measured by a thermocouple and an MKS Baratron manometer with 0–1000 Torr full scale. 24 UV lamps emitting in the range of 300–400 nm were symmetrically disposed around the chamber in order to ensure homogeneous photolysis and to generate OH-radicals from nitrous acid. The extremities of the chamber were sealed by inox plates which hold two optical windows made of ZnSe as well as the ports used for the introduction of the reacting species into the reaction medium.

An Equinox 55 FT-IR spectrometer provided by Bruker was used to monitor the concentration of the reactants and reference compounds inside the reaction medium. This FTIR spectrometer is equipped with a Globar IR source, a KBr beam-splitter, and two detectors (DTGS and MCT). Its operating spectral range varies between 600 and  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , with a spectral resolution of 2 to  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . MCT was used as a detector in this study. The alignment of the IR beam inside the chamber was accomplished by using a He–Ne laser beam by adjusting the positions of the gold mirrors.

### 2.2.2. Experimental conditions

All experiments were performed in purified air. The OH reaction of 3H3M2B was studied relatively to tert-butyl alcohol (tert- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) as a reference compound whose homogeneous reactivity towards OH-radicals is known. The OH radicals were generated by the photolysis of nitrous acid at 300–400 nm. Nitrous acid (HONO) was produced via the drop-wise addition of a 10% sulphuric acid solution to a 0.2 M sodium nitrite solution. A flow of nitrogen gas was used to sweep along the generated acid into the chamber in the

vapour phase. The used reagents were obtained from the following sources: Purified Air (99.999%) provided by Air Liquide, 3H3M2B (95%) provided by Sigma–Aldrich and tert-butyl alcohol (>99.7%) provided by Fluka. They were further purified by repeated freeze–pump–thaw cycles before use.

Before starting the kinetic measurements, two tests were carried out: the first one aimed at evaluating the loss of 3H3M2B and the reference compound by photolysis in the absence of HONO. The second one consisted on monitoring the concentration of 3H3M2B and tert- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  in the absence of irradiations and in the presence of HONO to check for the stability of the reagents. These tests showed that photolysis and wall losses were negligible for both compounds. At each temperature, 2 to 3 independent experiments were carried out. Table 1 summarizes the experimental conditions.

The reference was chosen in such a way that at least one absorption band of the 3H3M2B does not exhibit any interference with those of the reference compound and vice versa, and that the OH-degradation rate constants of both, 3H3M2B and reference, are of the same order of magnitude. The rate constant of the reaction of tert- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  with OH used in this work is that reported by Téton et al., (1996):

$$k_{\text{ref}} = (2.66 \pm 0.48) \times 10^{-12} \exp\left(\frac{-2240 \pm 1080}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (I)$$

## 3. Results and discussion

### 3.1. Photolysis

#### 3.1.1. Photolysis rate constants

The photolysis of 3H3M2B was carried out either in the absence or in the presence of excess of OH• radical scavenger. The photolysis rate constants  $J_{3\text{H3M2B}}$  were determined by plotting the natural logarithm of the ratio  $[3\text{H3M2B}]_0/[3\text{H3M2B}]_t$  versus time:

$$\ln \frac{[3\text{H3M2B}]_0}{[3\text{H3M2B}]_t} = J_{3\text{H3M2B}} \times t \quad (II)$$

where  $[3\text{H3M2B}]_0$  and  $[3\text{H3M2B}]_t$  indicate the 3H3M2B concentrations at the initial and time  $t$ , respectively.

The 3H3M2B concentration data were well fitted to a straight line using a linear least-square procedure (Fig. 1) and the slope of the linear regression (weighted by  $1\sigma$ ) represents  $J_{3\text{H3M2B}}$ . The experimental conditions and the photolysis frequencies obtained for 3H3M2B in the presence and absence of OH• scavenger are summarized in Table 2.

3H3M2B photolysis frequencies were found to be  $(0.24 \pm 0.02) \text{ h}^{-1}$  and  $(0.33 \pm 0.02) \text{ h}^{-1}$  in the presence and absence of OH• scavenger, respectively. The reported uncertainties represent one standard deviation of the slope of the regression line. In the absence of OH• scavenger, an increase of around 40% in  $J_{3\text{H3M2B}}$  is noted. Using the average OH-radical rate constant obtained in the

**Table 1**

Experimental conditions used for the reaction of 3H3M2B with OH radicals in the Pyrex simulation chamber coupled to an FTIR spectrometer.

	3H3M2B + OH → products
Temperature (K)	298–356
Pressure (Torr)	500–600
Reference compound	Tert-butyl alcohol
Optical path (m)	24–56
$[3\text{H3M2B}]_0$ (ppm)	10–50
$[3\text{H3M2B}]_t$ (ppm)	10–50
Spectral range ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3H3M2B	990–950 and 3530–3480
Spectral range ( $\text{cm}^{-1}$ ): reference	1060–1000 and 3665–3620

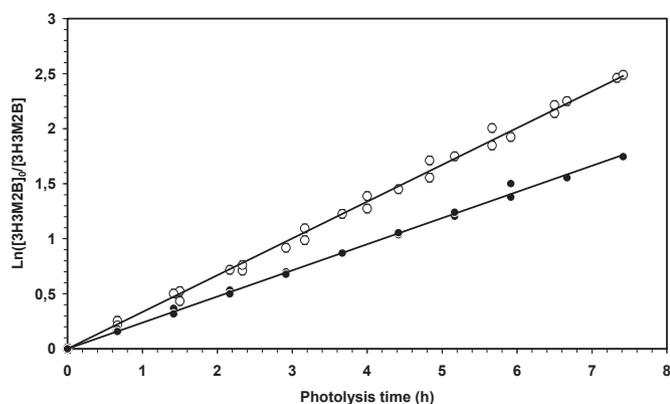


Fig. 1. Kinetic plots of 3H3M2B photolysis. Empty symbols are for experiments without OH-scavenger (3 experiments), while full symbols are for experiments with excess m-xylene as OH-scavenger (2 experiments).

present work,  $k_{\text{OH}+\text{3H3M2B}} = 7.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (see below) enables to estimate an  $\text{OH}^\bullet$  photostationary concentration of around  $3 \times 10^7 \text{ radical cm}^{-3}$  from the observed difference in the photolysis frequencies. This suggests that  $\text{OH}^\bullet$  radicals were produced in the chemical mechanism, which is confirmed by the observation of cyclopentanol and cyclopentanone ( $\text{OH}^\bullet + \text{cyclopentane}$  reaction products) in the presence of excess cyclopentane, or cyclohexanol and cyclohexanone ( $\text{OH}^\bullet + \text{cyclohexane}$  reaction products) in the presence of cyclohexane.

### 3.1.2. Effective quantum yields

From the obtained photolysis frequencies, the effective quantum yield of the 3H3M2B photolysis can be calculated using acetone and acetaldehyde actinometry experiments according to the following equation (Bacher et al., 2001; Bouzidi et al., 2014):

$$\Phi_{\text{3H3M2B}} = \frac{J_{\text{3H3M2B}}/J_{\text{actin}}}{J_{\text{3H3M2B}}^{\text{calc}}/J_{\text{actin}}^{\text{calc}}} \quad (\text{III})$$

$J_{\text{3H3M2B}}^{\text{calc}}$  and  $J_{\text{actin}}^{\text{calc}}$  are the 3H3M2B and actinometer (acetone or acetaldehyde) photolysis frequencies, respectively, calculated using:

Table 2

Photolysis frequencies, global quantum yields and product yields (corrected for wall loss and photolysis) of the photolysis of 3H3M2B in the absence and presence of OH-scavenger. Errors represent the global uncertainty (2  $\sigma$ ).

	Experiments	
	Without OH-scavenger	With OH-scavenger
$[\text{3H3M2B}]_0$ (ppm)	18–60	9–52
$J_{\text{3H3M2B}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$0.33 \pm 0.02$	$0.24 \pm 0.02$
$\Phi_{\text{3H3M2B}}$ (270–390 nm)	–	$0.79 \pm 0.30$
<b>Molar yields of primary products (%)</b>		
Acetone	$86 \pm 13$	$98 \pm 14$
Formaldehyde	$16 \pm 4$	$23 \pm 4$
Methanol	$6 \pm 1$	$11 \pm 3^{\text{a}}$
		$6 \pm 1^{\text{b}}$
2,3-butanedione	$1.7 \pm 0.5$	$0.4 \pm 0.14$
Methylglyoxal <sup>c</sup>	$0.11 \pm 0.05$	0
Hydroxyacetone	NQ <sup>d</sup>	NQ <sup>d</sup>

<sup>a</sup> OH-scavenger: m-xylene.

<sup>b</sup> OH-scavenger: carbon monoxide.

<sup>c</sup> Yield without photolysis correction.

<sup>d</sup> NQ: not quantified.

$$J_{\text{3H3M2B}}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{\text{3H3M2B}}(\lambda) \times \sigma_{\text{3H3M2B}}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (\text{IV})$$

$$\text{and } J_{\text{actin}}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{\text{actin}}(\lambda) \times \sigma_{\text{actin}}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (\text{V})$$

where  $\Phi_{\text{3H3M2B}}(\lambda)$  and  $\Phi_{\text{actin}}(\lambda)$  represent the 3H3M2B and actinometer wavelength-dependent quantum yields, respectively.  $\sigma_{\text{3H3M2B}}(\lambda)$  and  $\sigma_{\text{actin}}(\lambda)$  are the 3H3M2B and actinometer absorption cross-sections, respectively and  $F(\lambda)$  the relative actinic flux intensity. For 3H3M2B, cross-sections were from Messaadia et al., (2013) and quantum yields in Equation (IV) were set to unity.  $\sigma_{\text{acetone}}(\lambda)$ ,  $\Phi_{\text{acetone}}(\lambda)$ ,  $\sigma_{\text{acetaldehyde}}(\lambda)$  and  $\Phi_{\text{acetaldehyde}}(\lambda)$  were all from the last evaluation from IUPAC (IUPAC, 2013). Using Equation (III), the 3H3M2B effective quantum yields are:  $\Phi_{\text{3H3M2B}} = 0.85 \pm 0.30$  with acetone as actinometer and  $\Phi_{\text{3H3M2B}} = 0.76 \pm 0.20$  with acetaldehyde as actinometer. An average quantum yield of  $\Phi_{\text{3H3M2B}} = 0.81 \pm 0.30$  is thus recommended over the wavelength range 270–390 nm.

The main sources of uncertainties are the 3H3M2B and actinometer absorption cross-sections, the acetone and acetaldehyde quantum yields and the measured 3H3M2B, acetone and acetaldehyde photolysis frequencies. Using the propagation of errors yields an overall uncertainty of 35% and 28% on the 3H3M2B quantum yields with acetone and acetaldehyde, respectively. The fairly large effective 3H3M2B quantum yields are comparable to those obtained for hydroxyacetone (Orlando et al., 1999):  $\Phi_{\text{hydroxyacetone}} = 0.65 \pm 0.25$  for 240–420 nm and  $\Phi_{\text{hydroxyacetone}} < 0.6$  for  $\lambda > 290$  nm. Note that these quantum yields values are the only data for hydroxyketone species known in the literature.

### 3.1.3. Photolysis products

Product analysis was carried out to unravel the mechanism of 3H3M2B photolysis. Three carbon–carbon bond dissociation pathways are possible:

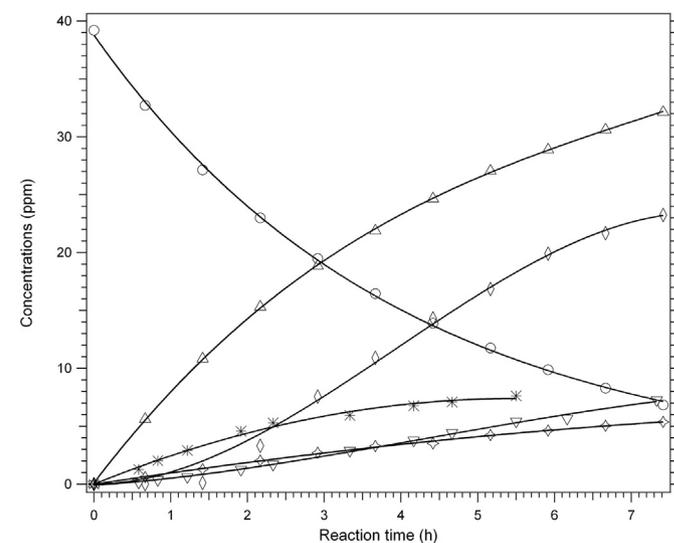
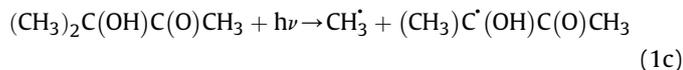
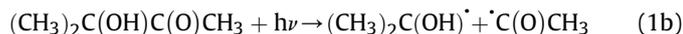
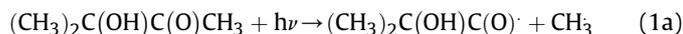
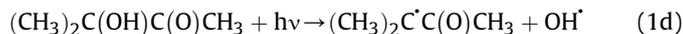


Fig. 2. Time profiles of 3H3M2B and reaction products (experiment with m-xylene as OH-scavenger). Symbols:  $\circ$ : 3H3M2B;  $\triangle$ : Acetone;  $\diamond$ : Acetic acid;  $*$ : Formaldehyde;  $\nabla$ : Carbon monoxide;  $\diamond$ : Methanol. Lines correspond to polynomial fits (except an exponential fit for 3H3M2B).



In addition, the direct OH• release from the carbon – hydroxy group dissociation is also possible:



Five major reaction products – acetone, acetic acid, formaldehyde, CO and methanol – were observed. Fig. 2 shows reactant and product time profiles obtained in the presence of m-xylene as OH-scavenger. The shape of the profiles for acetone, formaldehyde and methanol displays non-zero derivative at the origin, indicating that these compounds are primary products. On the contrary, carbon monoxide and acetic acid present secondary product profiles with a delay time before their concentrations increase.

Yield plots in the form of [products] vs. [3H3M2B]<sub>reacted</sub> are shown in Fig. 3 for the primary products: linear profiles were obtained for acetone and formaldehyde while a slightly increasing curved profile was obtained for methanol. Table 2 summarizes the corresponding corrected yields obtained in the photolysis of 3H3M2B with and without OH• scavenger.

Acetone (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO is expected to originate from channels (1a), (1b) and/or (1d) through the following reaction sequences (where RO<sub>2</sub>• represents a peroxy radical):

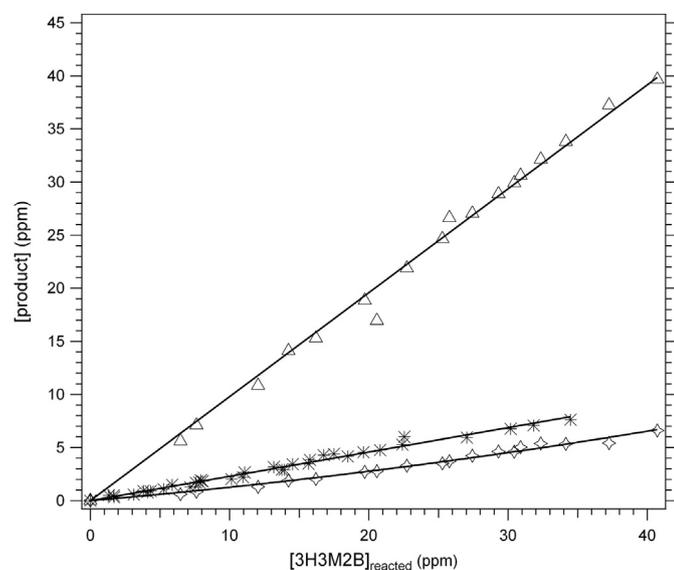
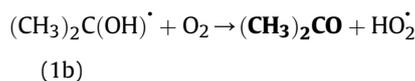
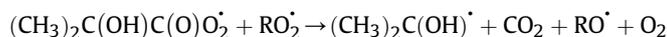
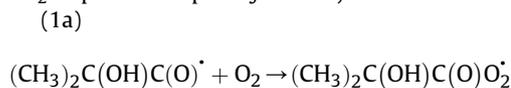


Fig. 3.  $\Delta$ : Acetone,  $*$ : Formaldehyde and  $\diamond$ : Methanol yield plots for experiments performed in the presence of m-xylene as OH-scavenger. Lines correspond to linear fits for acetone and formaldehyde and to a polynomial fit (second order) for methanol.

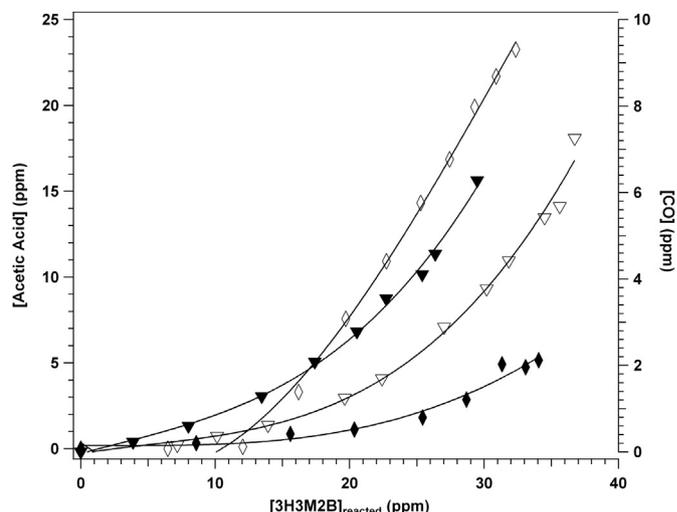
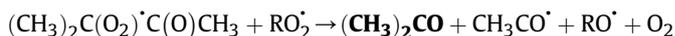
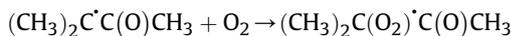
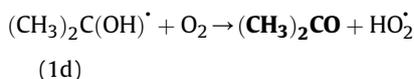
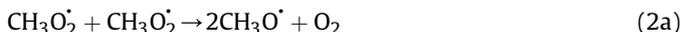


Fig. 4. Plots of acetic acid (diamonds – left scale) and carbon monoxide (triangles – right scale) formation against 3H3M2B reacted. Full symbols are for experiments without OH-scavenger, while empty symbols are for experiments with OH-scavenger. Full lines correspond to polynomial fits of the data to help visualizing the data points.



As an acetone yield of nearly 1 is obtained, it is concluded that the branching to channel (1c) (which is not supposed to yield acetone) is rather low (<2%).

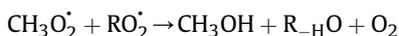
Formaldehyde arises from the radical recombination of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>•: for example, the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>• self reaction leads to CH<sub>2</sub>O:



with a branching ratio  $k_{2b}/k_2 = 0.63$  recommended by Sander et al., (2011).

The CH<sub>2</sub>O yield of 23% (corrected for wall loss, photolysis and production from acetone photolysis) – well below 100% - indicates that a fraction of the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>• radicals will react with HO<sub>2</sub>• in a terminating channel to form essentially methyl-hydroperoxide (Orlando et al., 2012) and that some of the CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>• radicals will be lost through the CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>• + HO<sub>2</sub>• reaction which gives only 0.44 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>• (Dillon et al., 2008). Note that this last reaction is known to produce OH radicals with branching ratios between 0.4 and 0.6 (Gross et al., 2014) and may represent the sole source of OH radicals in the 3H3M2B photolysis. Noteworthy the CH<sub>2</sub>O yield decreases from the conditions with OH-scavenger (23%) to the conditions without OH-scavenger (16%) probably due to the OH• + CH<sub>2</sub>O reaction.

Methanol mostly originates from the molecular channel of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>• peroxy radical reactions:



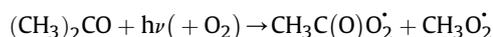
Results from experiments with m-xylene and CO as OH• scavenger showed a higher methanol yield with m-xylene (11%) than

with CO (6%), revealing that the additional RO<sub>2</sub><sup>•</sup> radicals from m-xylene + OH<sup>•</sup> convert more CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>•</sup> into CH<sub>3</sub>OH (as CO + OH<sup>•</sup> leads to HO<sub>2</sub><sup>•</sup> + CO<sub>2</sub> and no RO<sub>2</sub><sup>•</sup>).

In addition to the three major primary products, carbon monoxide and acetic acid (AA) were also observed in the present study. The plots [CO] and [AA] vs. [3H3M2B]<sub>reacted</sub> are not linear but follow roughly a second order polynomial with a zero derivative at the origin, indicating the occurrence of only secondary sources both in presence and in absence of OH<sup>•</sup> scavenger (Fig. 4). Direct formation of CO from 3H3M2B photolysis through (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)C(O)CH<sub>3</sub> + hν → (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)<sup>•</sup> + CO + CH<sub>3</sub><sup>•</sup> is thus excluded. It should be stressed that a larger amount of CO is quantified in the absence of OH<sup>•</sup> scavenger. The secondary formation of CO may thus be attributed essentially to formaldehyde photolysis and reaction with OH<sup>•</sup>.

Similarly, the absence of acetic acid formation at the beginning of the reaction (Fig. 4) suggests a unique secondary origin for this product. As AA is produced through CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup> + HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/RO<sub>2</sub><sup>•</sup> reactions (Tomas et al., 2001; Sander et al., 2011), we conclude that the photodissociation channels (1b) and (1d) (both producing CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup>) are minor channels. Assuming that AA only comes through the CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup> + HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reaction with a branching ratio of 0.2 (Tomas et al., 2001) and using an AA detection limit of 50 ppb enable a rough estimation of the maximum branching ratio for the (1b) + (1d) channels of 5% to be calculated.

The secondary formation of acetic acid can be primarily attributed to the photolysis of acetone (Calvert et al., 2011):



followed by peroxy radical reactions of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup> (Tomas et al., 2001). The heterogeneous formation of acetic acid in the OH<sup>•</sup> + acetone reaction reported by Turpin et al., (2006) is probably not significant in the present conditions, as more AA is observed when OH radicals are scavenged. We also suspect the OH<sup>•</sup> + m-xylene reaction that produces methylglyoxal with yields of about 40% (Calvert et al., 2002). Methylglyoxal can readily be photolysed into CH<sub>3</sub>CO<sup>•</sup> + HCO<sup>•</sup>, giving CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub><sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and CO. This source could explain the large difference in the AA formed with m-xylene as OH-scavenger compared to that formed in the absence of OH-scavenger (see Fig. 4). This result underlines the role that can be played by a scavenger in modifying the type and amount of peroxy radicals in the investigated chemical system, and thus the products observed.

Minor products were also identified: 2,3-butanedione (or biacetyl, CH<sub>3</sub>C(O)C(O)CH<sub>3</sub>), hydroxyacetone and methylglyoxal. Biacetyl yields of 1.4% and 0.4% have been quantified in the absence and presence of OH scavengers. This α-diketone is expected to originate from the photolysis channel (1c). The increase in the biacetyl yields between OH<sup>•</sup> and no OH<sup>•</sup> conditions may be attributed to a weak biacetyl formation through OH<sup>•</sup> + 3H3M2B. Finally, hydroxyacetone and methylglyoxal were also tentatively identified and quantified with very low yields (<0.5%).

Overall, the carbon balance obtained in the present work represents nearly 80%. The lacking products are assumed to be mainly peroxides formed by RO<sub>2</sub><sup>•</sup> + HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reactions (Orlando et al., 2012).

### 3.1.4. Mechanism interpretation

Based on the reaction product observations, it is possible to propose a simplified photolysis mechanism of 3H3M2B as shown in the scheme displayed in Fig. 5. The high yields of acetone (98%) coupled with negligible amounts of CO and acetic acid at the beginning of the experiments in the presence of OH<sup>•</sup> scavenger indicates that the photolysis of 3H3M2B proceeds mainly through the rupture of the C1–C2 bond of the molecule (channel (1a)).

Photolysis channels (1b) and (1d), both producing acetic acid, and channel (1c) leading to 2,3-butanedione, respectively, are of minor importance.

### 3.2. OH reaction kinetics

The kinetics of the reaction of OH radicals with 3H3M2B was determined relatively to that of a reference compound using the following equation:

$$\ln\left(\frac{[\text{3H3M2B}]_{t0}}{[\text{3H3M2B}]_t}\right) = R \times \ln\left(\frac{[\text{ref}]_{t0}}{[\text{ref}]_t}\right) \quad (\text{VI})$$

where [3H3M2B]<sub>t0</sub> and [ref]<sub>t0</sub> are the initial concentrations of 3H3M2B and tert-butyl alcohol at time t<sub>0</sub>, respectively; [3H3M2B]<sub>t</sub> and [ref]<sub>t</sub> are the concentrations of 3H3M2B and tert-butyl alcohol at time t, respectively and R is the ratio of rate constants (R = k<sub>3H3M2B</sub>/k<sub>ref</sub>) where k<sub>ref</sub> is the rate constant of the reference reaction. A plot of (ln[3H3M2B]<sub>t0</sub>/[3H3M2B]<sub>t</sub>) as a function of (ln [ref]<sub>t0</sub>/[ref]<sub>t</sub>) results in a straight line with the slope equal to R. Knowing k<sub>ref</sub>, it is possible to determine k<sub>3H3M2B</sub>, the rate constant of the reaction of OH-radicals with 3H3M2B. During an experiment, IR spectra were recorded every 5 min. Each spectrum constitutes the average of 20 accumulated acquisitions leading to a signal to noise ratio of ~15. The obtained data are presented in the form of ln([3H3M2B]<sub>t0</sub>/[3H3M2B]<sub>t</sub>) vs. ln([ref]<sub>t0</sub>/[ref]<sub>t</sub>). As can be seen on Fig. 6, good linearity is observed with correlation coefficients greater than 0.91. The rate constants obtained in the present study are reported in Table 3. The given rates are derived from the average of 2–4 independent measurements. At 298 K, the average rate constant for the reaction of 3H3M2B with OH radicals is: k<sub>3H3M2B</sub> = (7.6 ± 0.5) × 10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

For each experiment, the overall error in the rate constant values reported in this work is calculated using propagation of error according to the following relation:

$$\Delta k_{\text{3H3M2B}} = k_{\text{3H3M2B}} \sqrt{\left(\frac{\Delta k_{\text{ref}}}{k_{\text{ref}}}\right)^2 + (\Delta R/R)^2} \quad (\text{VII})$$

where k<sub>ref</sub>, Δk<sub>ref</sub> are the rate constant of the reference reaction and the uncertainty on this parameter, respectively and R = k<sub>3H3M2B</sub>/k<sub>ref</sub> is the slope of the plot according to Equation (VI) with ΔR the uncertainty on this value. Errors originate mainly from:

- (i) the determination of k<sub>ref</sub>: this error varies from 10% to 20% according to the temperature (Téton et al., 1996);

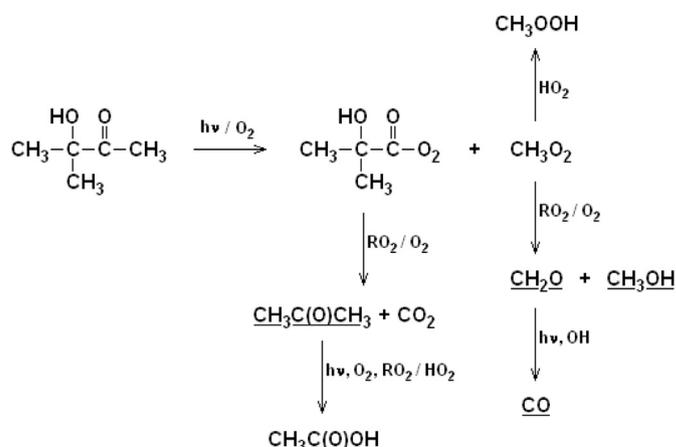


Fig. 5. Simplified reaction mechanism for the photolysis of 3H3M2B.

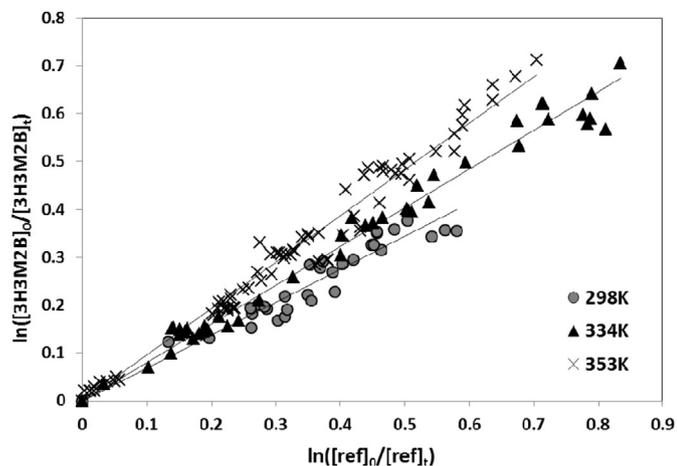


Fig. 6. Relative rate plots for the reaction of OH with 3H3M2B according to eq. (VI) at different temperatures.

- (ii) (ii) the determination of the slope  $R$ : this parameter is determined directly from the experimental data. The uncertainty on this parameter is related to the areas corresponding to the absorption bands of 3H3M2B and the reference compound. The standard deviation in  $R$  values obtained for each set of experiments varies between 10% and 25% (Table 3), which indicates that the experiments are fairly reproducible.

The Arrhenius plot derived from the experimental rate constants (Table 3) is presented in Fig. 7 and shows a good linearity. The corresponding Arrhenius equation is:

$$k_{3H3M2B}(T) = (5.12 \pm 0.07) \times 10^{-12} \exp(-563 \pm 119/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

In contrast to other hydroxyketones studied in our laboratory (Messaadia et al., 2013), the rate constant  $k_{3H3M2B}$  exhibits a slight positive temperature dependence. However, this temperature coefficient remains relatively weak ( $E/R$  around 600 K). This indicates that this reaction may proceed initially via the reversible formation of unstable intermediate complexes.

Until now, no kinetic data were reported in the literature for the reaction of 3H3M2B with OH radicals as a function of temperature. Only one study regarding the kinetics of OH-oxidation of 3H3M2B exists but only at room temperature (Aschmann et al., 2000). Our value of  $(7.6 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  is in good agreement with this determination (of  $(9.4 \pm 3.7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) with a difference less than 20%.

It is also possible to compare the reactivity of 3H3M2B to that of other hydroxyketones for which the hydroxyl group is attached to the carbon atom located in the  $\alpha$  position with respect to the carbonyl group, namely 1-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-3-hexanone. The kinetic rate constants of the gas-phase reaction of OH radicals with these compounds are ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(7.7 \pm 0.7) \times 10^{-12}$  (Aschmann et al., 2000),  $(9.60 \pm 0.30) \times 10^{-12}$  (Messaadia et al., 2013) and  $(15.1 \pm 3.1) \times 10^{-12}$  (Aschmann et al., 2000) for 1-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-3-hexanone, respectively. As expected, the reactivity of 3H3M2B towards OH radicals is lower than that of the other  $\alpha$ -hydroxyketones by at least one order of magnitude. This lower reactivity can be attributed to

the lack of secondary or tertiary H-atoms in the structure of the 3H3M2B molecule.

#### 4. Atmospheric implications

The photolysis frequency of 3H3M2B determined in the present work is specific to the experimental setup used and cannot be directly applied for the estimation of the atmospheric lifetime. However, the 3H3M2B atmospheric photolysis frequency ( $J_{3H3M2B}^{\text{atm}}$ ) can be estimated using the known photolysis frequencies of actinometers (acetone and acetaldehyde) in the troposphere ( $J_{\text{actin}}^{\text{atm}}$ ) through the following equation:

$$J_{3H3M2B}^{\text{atm}} = J_{3H3M2B} \times \frac{J_{\text{actin}}^{\text{atm}}}{J_{\text{actin}}} \quad (\text{VIII})$$

Taking into account the experimental photolysis rate constants of 3H3M2B  $J_{3H3M2B}$  and actinometer  $J_{\text{actin}}$  measured in the reaction chamber allows to estimate an average photolysis frequency of 3H3M2B in the troposphere of  $J_{3H3M2B}^{\text{atm}} = 0.0095 \text{ h}^{-1}$ . A global uncertainty of about 70% is associated with  $J_{3H3M2B}^{\text{atm}}$  principally due to the uncertainties on  $J_{\text{actin}}$  of at least 50% (Calvert et al., 2011). Furthermore, using the absorption cross sections of 3H3M2B (Messaadia et al., 2012) and the actinic flux at 40°N, 1st July and 20° zenithal angle enables calculating an upper limit of the 3H3M2B photolysis frequency  $J_{3H3M2B, \text{max}}$  of  $0.094 \text{ h}^{-1}$  in the atmosphere (assuming a 3H3M2B quantum yield of 1 over the whole absorption range). Finally, comparing the estimated and maximum  $J_{3H3M2B}$  values yields an effective quantum yield of  $\Phi = J_{3H3M2B}^{\text{atm}}/J_{3H3M2B, \text{max}} = 0.0095/0.094 \approx 0.10$  for 3H3M2B in the atmosphere with around 80% combined uncertainty.

Data on atmospheric photolysis frequencies of hydroxyketones are very scarce in the literature. The estimated photolysis frequency of 3H3M2B in the troposphere is roughly a factor two higher than the  $J$  value for hydroxyacetone (HA):  $J_{\text{HA}}^{\text{atm}} \approx (0.0054 \pm 0.0018) \text{ h}^{-1}$  while a factor two lower than the higher limit determined for 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P)  $J_{4H4M2P}^{\text{atm}} \leq 0.018 \text{ h}^{-1}$  (Calvert et al., 2011). The atmospheric lifetime of 3H3M2B can then be calculated according to:

$$\tau_{3H3M2B}^{\text{atm}} = \frac{1}{J_{3H3M2B}^{\text{atm}}} \quad (\text{IX})$$

The calculated lifetime of 3H3M2B with respect to photolysis is about 4–5 days. An atmospheric lifetime of 15 days due to reaction with OH• radicals is estimated according to the equation  $\tau = 1/k_{3H3M2B} \times [\text{OH}\cdot]$  by using a 24 h daytime average global tropospheric OH• concentration of  $1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$  (Atkinson et al., 1997). Thus, it is clear that photolysis is the major oxidation pathway for 3H3M2B in the gas-phase. It should be noted that other heterogeneous loss processes for 3H3M2B including physical processes (dry deposition) and uptake by clouds followed by wet deposition may be important. Regional impacts should thus be expected for 3H3M2B; photolysis of 3H3M2B represents a source of acetone and formaldehyde, affecting the atmospheric oxidative capacity and the tropospheric ozone budget.

The data obtained in this work suggest that the reactivity of hydroxycarbonyls may be very sensitive to their chemical structures. While the OH• reaction is generally the major tropospheric loss process for hydroxycarbonyls, the absence of H-atom in the  $\beta$  position to the carbonyl group of 3H3M2B strongly depletes its reactivity towards OH• radicals and consequently enhances the importance of the photolysis channel in the atmosphere.

**Table 3**

Average rate constants for the reactions of 3H3M2B with OH.

Temperature (K)	$k_{3H3M2B}/k_{ref}$	$k_{3H3M2B} / (10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$
298	$0.67 \pm 0.01$	$7.3 \pm 1.0$
298	$0.69 \pm 0.01$	$7.4 \pm 1.0$
298	$0.75 \pm 0.02$	$8.1 \pm 1.0$
		$7.6 \pm 0.5^a$
314	$0.81 \pm 0.01$	$9.2 \pm 2.0$
315	$0.78 \pm 0.01$	$8.9 \pm 2.0$
		$9.0 \pm 0.3^a$
334	$0.81 \pm 0.01$	$9.6 \pm 1.5$
334	$0.75 \pm 0.02$	$8.9 \pm 1.5$
335	$0.76 \pm 0.02$	$9.0 \pm 1.5$
		$9.2 \pm 0.4^a$
353	$0.97 \pm 0.01$	$12.0 \pm 2.0$
356	$0.73 \pm 0.02$	$9.2 \pm 2.0$
		$10.6 \pm 2.0^a$

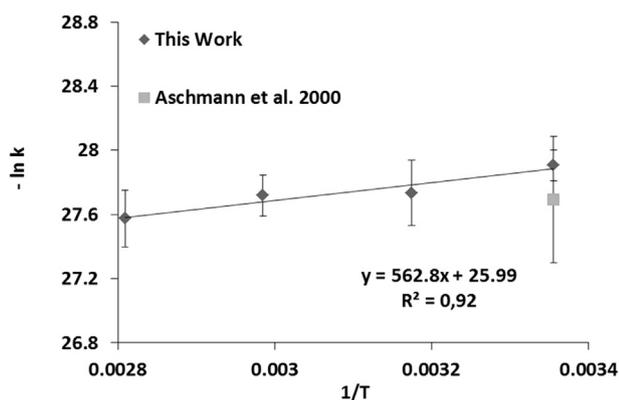
<sup>a</sup> Uncertainties correspond to the standard deviation of the rate constant.

Fig. 7. Arrhenius plot for the OH + 3H3M2B reaction between 298 and 356 K.

## Acknowledgements

The authors gratefully thank the INSU-LEFE French programme. SAGE laboratory participates in the Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI), which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research, the CNRS and the European Regional Development Fund. The present work also takes place in the Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere, ANR-11-LabEx-0005-01) supported by the French research agency ANR. H. Bouzidi is grateful for a PhD scholarship from the Nord-Pas de Calais Regional Council and Mines Douai.

## References

- Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of selected hydroxycarbonyls. *J. Phys. Chem. A* 104, 3998–4003.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, S197–S219.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., 1997. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on Gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1329–1499.
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S., 2005. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2497–2517.
- Bacher, C., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., 2001. The atmospheric chemistry of glycolaldehyde. *J. Atmos. Chem.* 39, 171–189.
- Bethel, H.L., Atkinson, R., Arey, J., 2003. Hydroxycarbonyl products of the reactions of selected diols with the OH radical. *J. Phys. Chem. A* 107, 6200–6205.

- Bouzidi, H., Fittschen, C., Coddeville, P., Tomas, A., 2014. Photolysis of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione: kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber. *Atmos. Environ.* 82, 250–257.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G., 2002. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, New York.
- Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Wallington, T.J., 2011. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*. Oxford University Press, New York.
- Destailats, H., Spaulding, R.S., Charles, M.J., 2002. Ambient air measurement of Acrolein and other carbonyls at the Oakland-San Francisco Bay Bridge Toll Plaza. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2227–2235.
- Dillon, T.J., Crowley, J.N., 2008. Direct detection of OH formation in the reactions of HO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> and other substituted peroxy radicals. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4877–4889.
- Dillon, T.J., Horowitz, A., Hölscher, D., Crowley, J.N., Vereecken, L., Peeters, J., 2006. Reaction of HO with hydroxyacetone (HOCH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>): rate coefficients (233–363 K) and mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 236–246.
- El Dib, G., Sleiman, C., Canosa, A., Travers, D., Courbe, J., Sawaya, T., Mokbel, I., Chakir, A., 2013. First experimental determination of the absolute gas-phase rate coefficient for the reaction of OH with 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) at 294 K by vapor pressure measurements of 4H2B. *J. Phys. Chem. A* 117, 117–125.
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 1, 1515–1521. March.
- Gross, C.B.M., Dillon, T.J., Schuster, G., Lelieveld, J., Crowley, J.N., 2014. Direct kinetic study of OH and O<sub>3</sub> formation in the reaction of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> with HO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A* 118, 974–985.
- Henry, K.M., Donahue, N.M., 2012. Photochemical aging of a-pinene secondary organic aerosol: effects of OH radical sources and photolysis. *J. Phys. Chem. A* 116, 5932–5940.
- IUPAC, 2013. IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation. <http://iupac.pole-ether.fr>.
- Madronich, S., 2006. Chemical evolution of gaseous air pollutants down-wind of tropical megacities: Mexico City case study. *Atmos. Environ.* 40, 6012–6018.
- Magneron, I., Bossoutrot, V., Mellouki, A., Laverdet, G., Le Bras, G., 2003. The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4170–4181.
- Matsunaga, S.N., Kawamura, K., 2000. Determination of a- and b-hydroxycarbonyls and dicarbonyls in snow and rain samples by GC-FID and GC-MS employing benzyl hydroxyl oxime derivatization. *Anal. Chem.* 72, 4742–4746.
- Mellouki, A., Le Bras, G., Sidebottom, H., 2003. Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the Gas phase. *Chem. Rev.* 103, 5077–5096.
- Messaadia, L., El Dib, G., Ferhati, A., Roth, E., Chakir, A., 2012. Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls. *Chem. Phys. Lett.* 529, 16–22.
- Messaadia, L., El Dib, G., Lendar, M., Cazaunau, M., Roth, E., Ferhati, A., Mellouki, A., Chakir, A., 2013. Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl. *Atmos. Environ.* 77, 951–958.
- Moortgat, G.K., 2001. Important photochemical processes in the atmosphere. *Pure Appl. Chem.* 73, 487–490.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 2012. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6294–6317.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Fracheboud, J.M., Estupinan, E.G., Haberkorn, S., Zimmer, A., 1999. The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone. *Atmos. Environ.* 33, 1621–1629.
- Reisen, F., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 2003. Hydroxyaldehyde products from hydroxyl radical reactions of z-3-hexen-1-ol and 2-methyl-3-buten-2-ol quantified by SPME and API-MS. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4664–4671.
- Sander, S.P., Abbatt, J.P.D., Barker, J.R., Burkholder, J.B., Friedl, R.R., Golden, D.M., Huie, R.E., Kolb, C.E., Kurylo, M.J., Moortgat, G.K., Orkin, V.L., Wine, P.H., 2011. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*. Evaluation No. 17. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- Singh, H., Chen, Y., Staudt, A., Jacob, D., Blake, D., Heikes, B., Snow, J., 2001. Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature* 410, 1078–1081.
- Sleiman, C., El Dib, G., Tabet, A., Canosa, A., 2013. Atmospheric degradation of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone with OH in the gas phase at 297 K. *Energy Procedia* 36, 502–510.
- Spaulding, R., Charles, M., 2002. Comparison of methods for extraction, storage, and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multifunctional carbonyl compounds. *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 808–816.
- Szabo, E., Djehiche, M., Riva, M., Fittschen, C., Coddeville, P., Sarzynski, D., Tomas, A., Dobé, S., 2011. Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals. *J. Phys. Chem. A* 115, 9160–9168.
- Szabo, E., Tarmoul, J., Tomas, A., Fittschen, C., Dobe, S., Coddeville, P., 2009. Kinetics of the OH-radical initiated reactions of acetic acid and its deuterated isotopes. *React. Kinetics Catal. Lett.* 96, 299–309.
- Téton, S., Mellouki, A., Le Bras, G., Sidebottom, H., 1996. Rate constants for reactions of OH radicals with a series of asymmetrical ethers and tert-butyl alcohol. *Int. J. Chem. Kinetics* 28, 291–297.

- Tomas, A., Villenave, E., Lesclaux, R., 2001. Reactions of the HO<sub>2</sub> radical with CH<sub>3</sub>CHO and CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> in the gas phase. *J. Phys. Chem. A* 105, 3505–3514.
- Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 1998. Products of the gas-phase reactions of a series of methyl-substituted ethenes with the OH radical. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2106–2112.
- Turpin, E., Tomas, A., Fittschen, C., Devolder, P., Galloo, J.-C., 2006. Acetone-h<sub>6</sub> or -d<sub>6</sub> + OH reaction products: evidence for heterogeneous formation of acetic acid in a simulation chamber. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5956–5961.



## Réactivité de composés organiques volatils oxygénés multifonctionnels : Evaluation de l'importance de la voie de photolyse

**Résumé :** Ce travail s'inscrit dans une meilleure compréhension du devenir atmosphérique des Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO) et multifonctionnels en phase gazeuse, composés attendus lors de l'oxydation des COV dans l'atmosphère. Les investigations sur la photolyse de deux  $\alpha$ -dicétones (2,3-pentanedione (PTD) et 2,3-hexanedione (HEX)) et deux hydroxycétones (3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) et 4-hydroxy-2-butanone (4H2B)) ont été réalisées dans deux chambres de simulation atmosphérique complémentaires, dont l'une équipée d'un spectromètre cw-CRDS permettant l'étude des effets de pression et la quantification des concentrations photostationnaires du radical HO<sub>2</sub>•. Un temps de vie par photolyse dans l'atmosphère très court d'environ 2,5h est obtenu pour les  $\alpha$ -dicétones avec des rendements quantiques globaux ( $\Phi$ ) significatifs d'environ 20%, confirmant la prédominance de la photolyse dans le devenir des  $\alpha$ -dicarbonylés devant l'oxydation par OH• et Cl•. L'analyse des produits de photolyse (dont le radical HO<sub>2</sub>• à basse pression) a permis de construire les mécanismes réactionnels de photolyse de ces composés. La 3H3M2B présente une photoactivité relativement importante avec un  $\Phi$  dans l'atmosphère de l'ordre de 10% et une durée de vie de quelques jours. A l'inverse, pour la 4H2B, c'est principalement la réaction avec le radical OH• qui va contrôler son devenir atmosphérique. Enfin, les données cinétiques et mécanistiques obtenues ont permis de discuter l'impact atmosphérique de ces composés. L'ensemble des données obtenues montrent que la réactivité des COVO est fortement dépendante de leur structure chimique.

Mots clés : Chimie atmosphérique, Composés Organiques Volatils Oxygénés et multifonctionnels (COVO), chambre de simulation atmosphérique, cinétique, mécanisme en phase gaz, rendement quantique, cw-CRDS, HO<sub>2</sub>•.

## Reactivity of multifunctional Oxygenated Volatile Organic Compounds: Evaluation of the importance of the photolysis pathway

**Abstract:** The objective of this study was to contribute to a better understanding of the kinetics and mechanisms of the photolysis of multifunctional Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs), species that can be formed in situ in the atmosphere as the result of atmospheric transformation of VOCs. The photolysis of two  $\alpha$ -diketones (2,3-pentanedione (PTD) and 2,3-hexanedione (HEX)) and two hydroxyketones (3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (3H3M2B) and 4-hydroxy-2-butanone (4H2B)) has been investigated using complementary atmospheric simulation chambers. Relatively short tropospheric lifetimes of about 2.5 h are obtained for PTD and HEX, confirming the dominant role of photolysis in the fate of dicarbonyl species, with a significant global quantum yield of about 20%. The photolysis of 2,3-pentanedione (PTD) has been investigated for the first time as a function of pressure in a static reactor equipped with cw-CRDS. The effect of pressure on the quantum yield is rather limited and shows a decreasing trend. Our results showed that the photolysis pathway is the major degradation channel for 3H3M2B with a tropospheric lifetime of about a few days and less important in the fate of 4H2B. Reaction mechanisms have been developed for the photolysis of these species based on end-products and HO<sub>2</sub>• radical (only for PTD) observations. The data obtained suggest that the reactivity of such OVOCs may be very sensitive to their chemical structure. Our results allowed discussing the photolysis impact of such compounds in the atmosphere.

Keywords: atmospheric chemistry, multifunctional Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs), atmospheric simulation chambers, kinetics, mechanism in gas phase, quantum yield, cw-CRDS, HO<sub>2</sub>•.