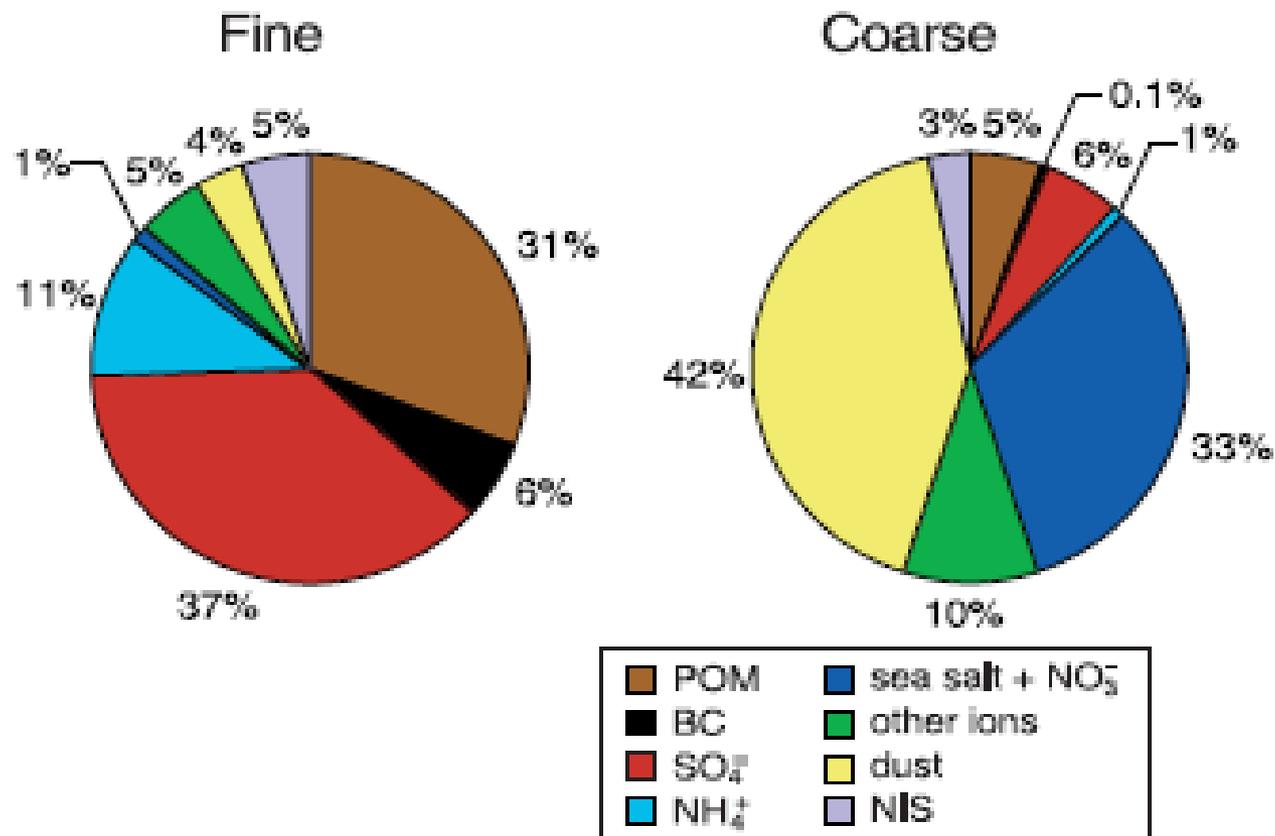


Plan du cours

- 1. Aérosols produits par processus mécaniques**
- 2. Aérosols produits par processus chimiques**
- 3. Processus de mélange**

Différents types d'aérosols: chimie/taille

Composition chimique moyenne de l'aérosol en Méditerranée



2. Aérosols produits par processus chimiques

Deux types d'aérosols dans la fraction PM1:

- les aérosols formés in situ par des sources de combustion et émis dans l'atmosphère

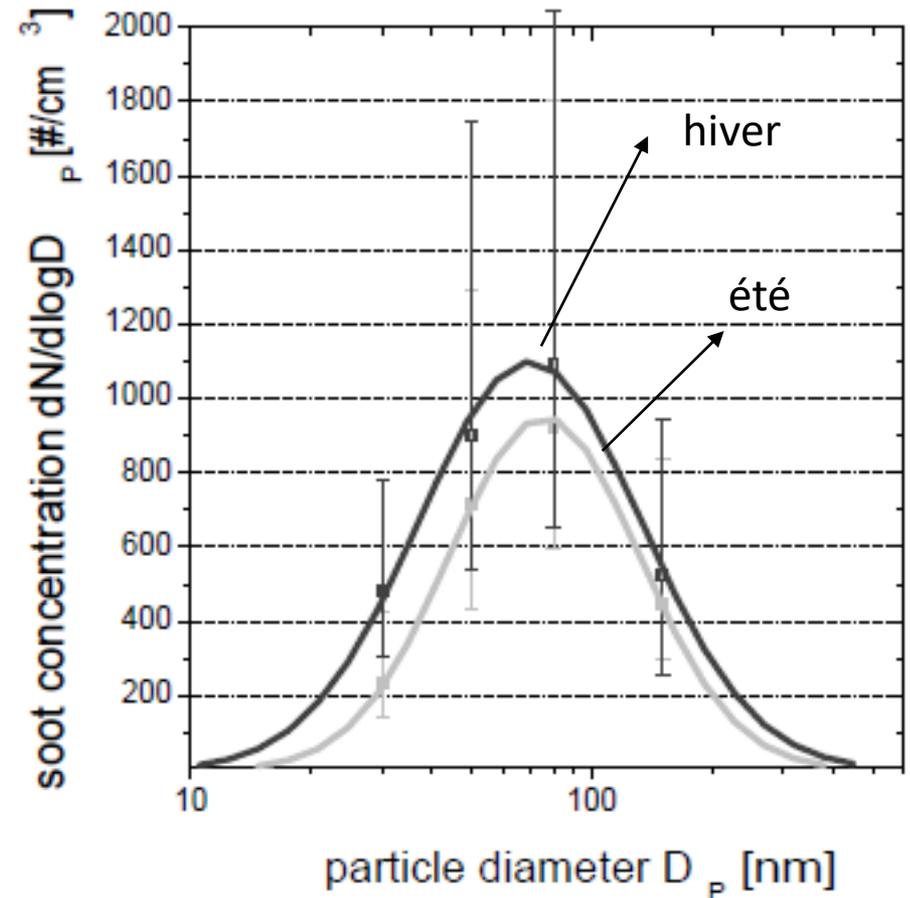
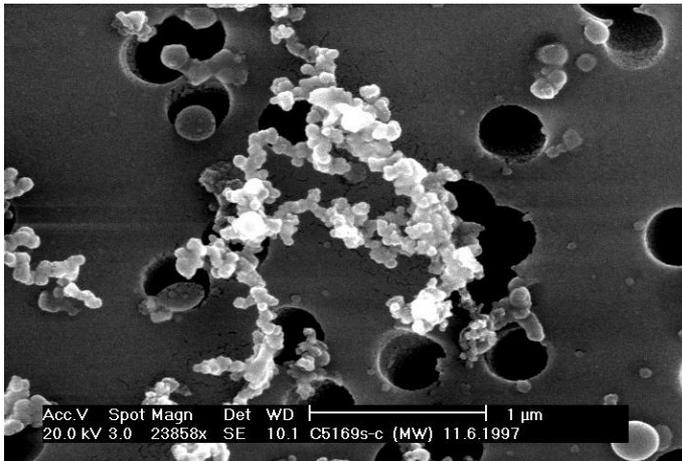
 Aérosols primaires = Suies

- les aérosols formés dans l'atmosphère par conversion gaz/particules

 Aérosols secondaires (minéraux ou organiques)

2.1. Les suies

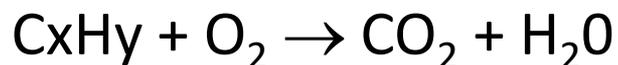
Les suies sont émises par tous types de combustion d'hydrocarbures (combustibles fossiles/biomasse)



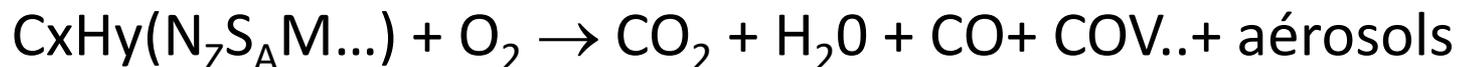
2.1. Les suies: formation

Source: Combustion de composés carbonés
(combustibles fossiles, végétation, déchets...)

– idéalement:

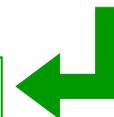


– en réalité, matrice complexe et combustion incomplète:



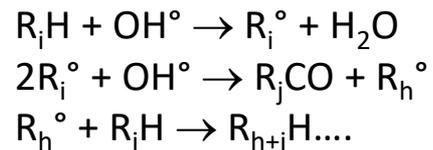
Matrice carbonée avec inclusion d'éléments en trace selon

- Composition initiale du combustible
- Capacité de volatilisation des éléments



2.1. Les suies: formation

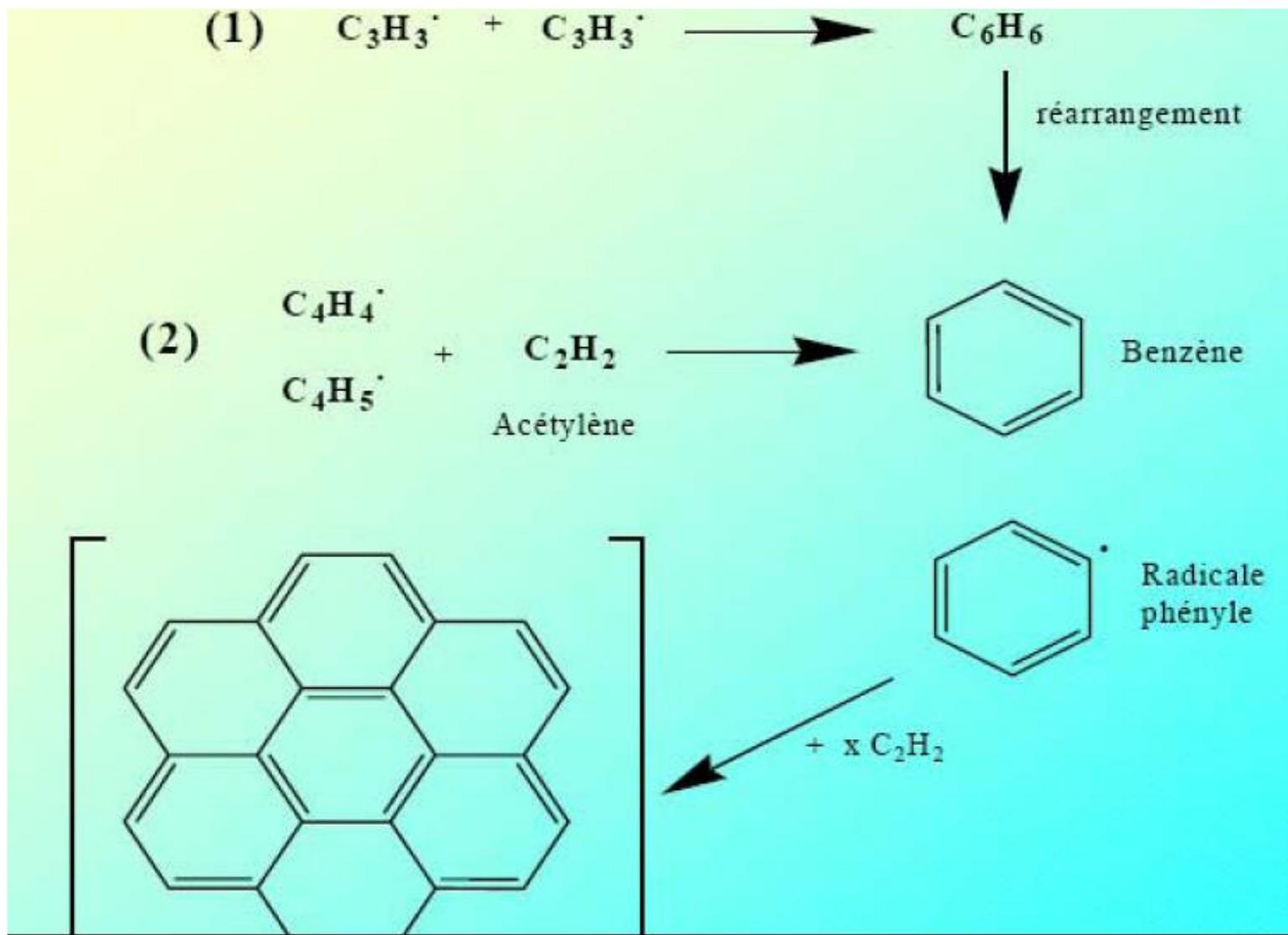
- Processus complexe mal connu, mais consensus sur les étapes suivantes:
 - Pyrolyse/polymérisation du combustibles en présence d'oxydant avec formation de précurseurs poly-aromatiques (HAP)



C organique

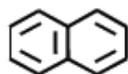
2.1. Les suies: chimie

Un exemple de réaction envisagée dans la flamme

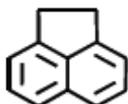


2.1. Les suies: chimie

Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques comprenant au moins deux cycles aromatiques. Ces noyaux aromatiques sont accolés soit de façon linéaire, soit angulaire ou en grappe (amas).



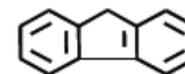
Naphtalène
(C₁₀H₈)



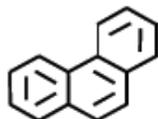
Acénaphtène
(C₁₂H₁₀)



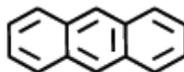
Acénaphtylène
(C₁₂H₈)



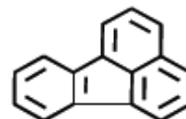
Fluorène
(C₁₃H₁₀)



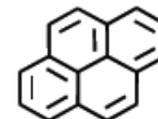
Phénanthrène
(C₁₄H₁₀)



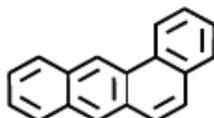
Anthracène
(C₁₄H₁₀)



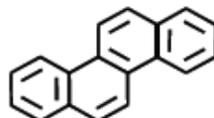
Fluoranthène
(C₁₆H₁₀)



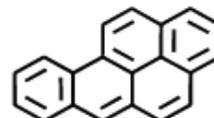
Pyrène
(C₁₆H₁₀)



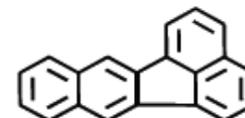
Benzo(a)anthracène
(C₁₈H₁₂)



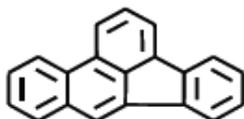
Chrysène
(C₁₈H₁₂)



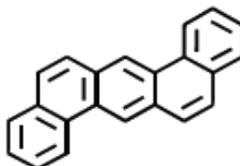
Benzo(a)pyrène
(C₂₀H₁₂)



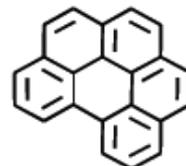
Benzo(k)fluoranthène
(C₂₀H₁₂)



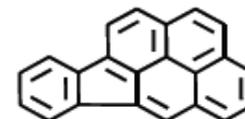
Benzo(b)fluoranthène
(C₂₀H₁₂)



Dibenz(a,h)anthracène
(C₂₂H₁₄)



Benzo(ghi)pérylène
(C₂₁H₁₆)



Indéno(1,2,3-cd)pyrène
(C₂₂H₁₂)

2.1. Les suies: chimie

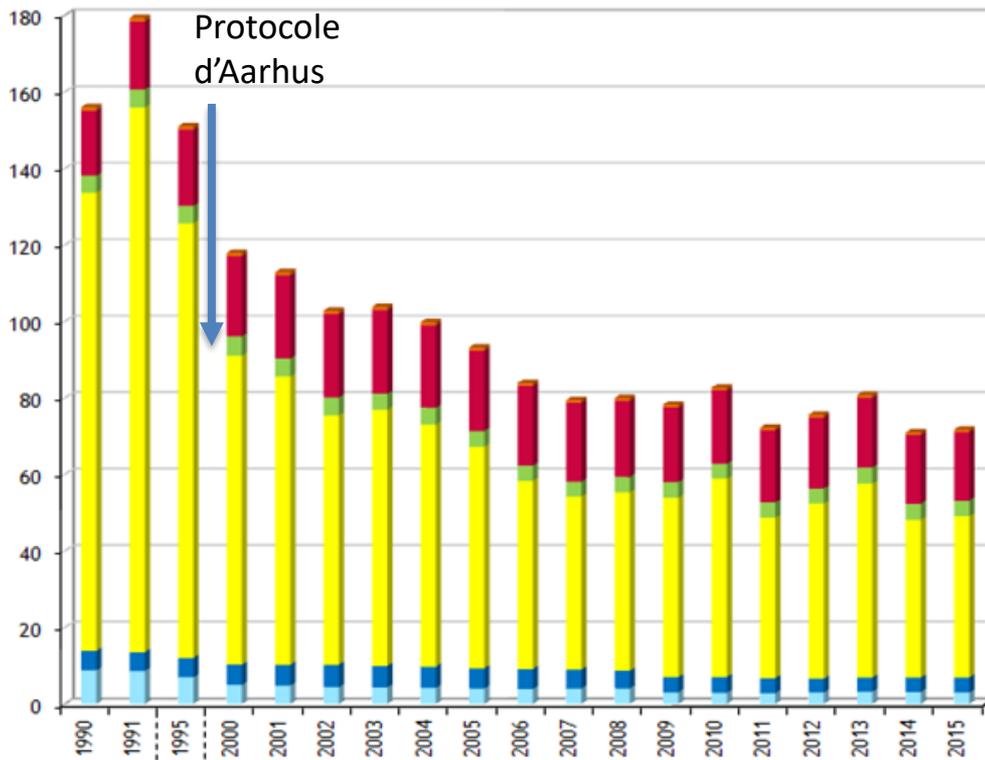
Propriétés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

- Partage entre les phases gazeuse et solide: A partir de 5 cycles très majoritairement particulaires
- Benzo(a)pyrène cancérigène avéré
 - Réactivité des HAP avec NO_2 , O_3 , hv...pour former des dérivés (nitro-, oxy-HAP) : propriétés cancérigène, muéagène, ou tératogène désignés comme « polluants prioritaires » par US EPA
- la Directive européenne 2004/107/CE fixe pour le benzo[a]pyrène une valeur limite annuelle de 1 ng.m^{-3} et un objectif à long terme de $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$ (15000L d'air respiré par jour)
(Rq:Un fumeur consommant 20 cigarettes par jour absorbe quotidiennement en moyenne 105 ng de B[a]P et une personne exposée au tabagisme passif 40 ng (EFSA, 2008))
- Dans le cadre de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontière à Longue Distance (**CEE-NU**), le Protocole d'Aarhus sur les Polluants organiques persistants de 1998 prescrit une diminution des émissions de 4 HAP (B(a)P, B(a)F, B(k)F, indénol-pyrène)

2.1. Les suies: chimie

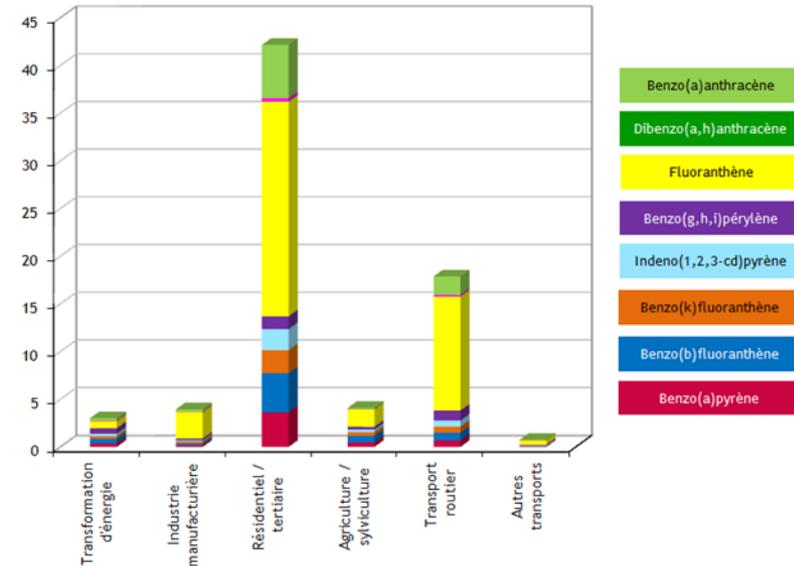
HAP réglementé

Emissions atmosphériques en France métropolitaine en t



HAP réglementé

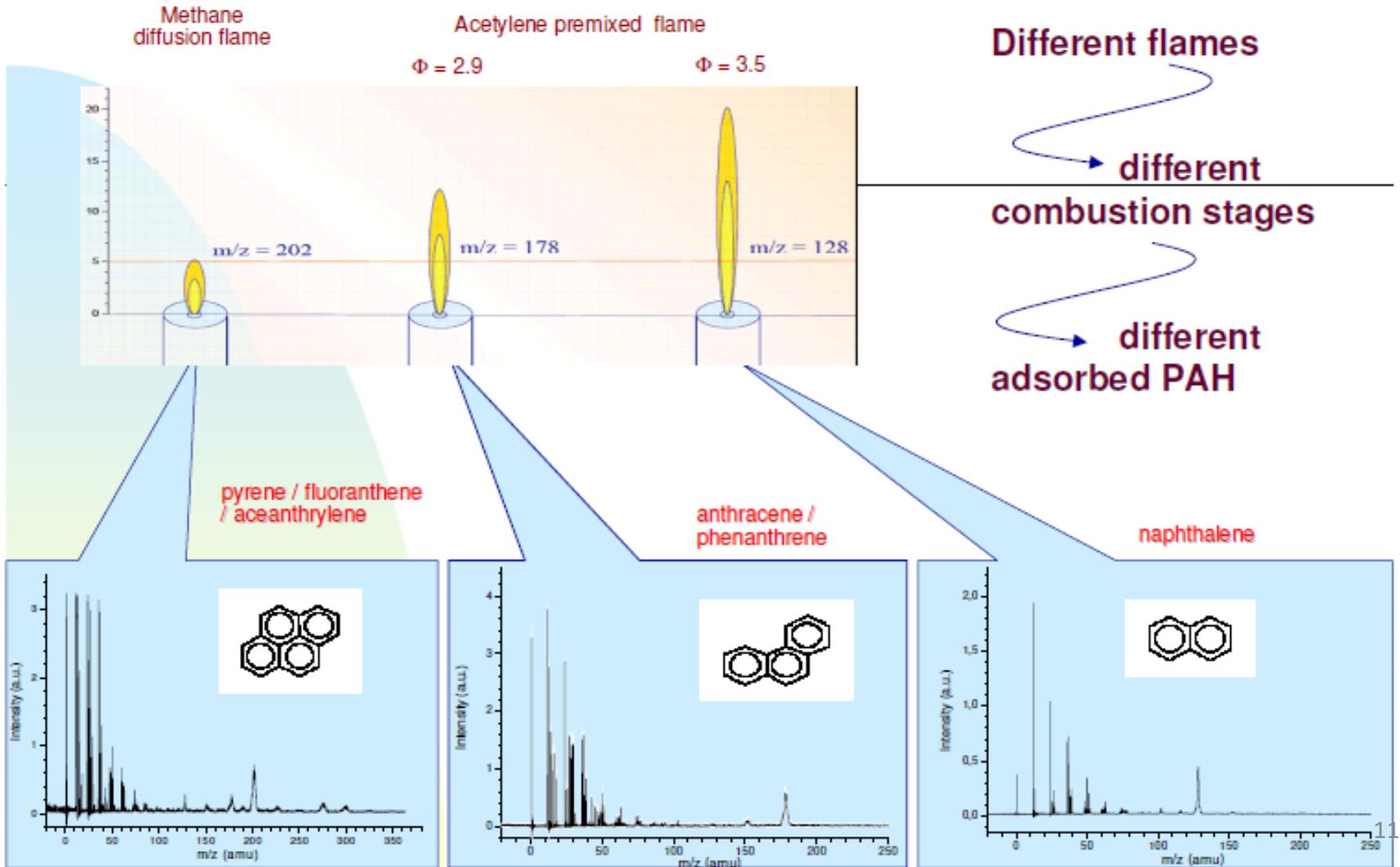
Répartition des émissions par secteur en France métropolitaine en 2015 en t



HAP: traceur de combustion?
S'ils sont oxydés traceurs du vieillissement de l'aérosol?

2.1. Les suies: chimie

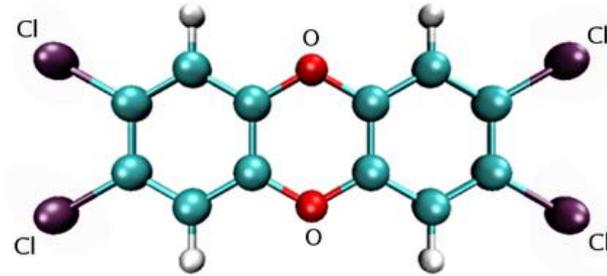
- La formation des HAP dépend des conditions de la flamme (oxydation, température..) et du combustible



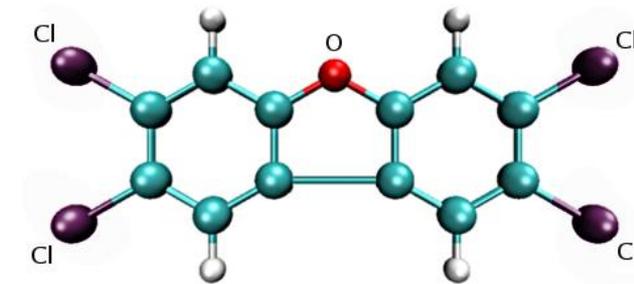
2.1. Les suies: chimie

Autres molécules organiques présentes sur les suies:

-PolyChloroDibenzoDioxines
(PCDD)



-PolyChloroDibenzoFuranes
(PCDF)

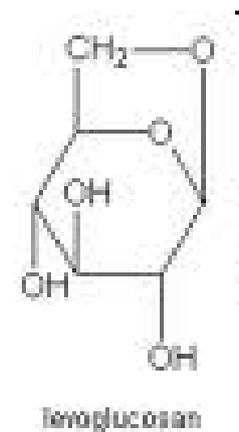
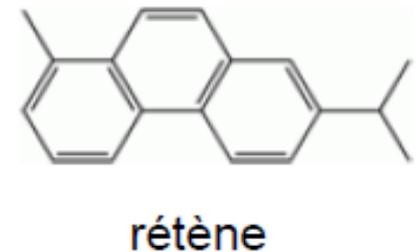


- ▶ formés lors de la combustion de matériau contenant du chlore donc traceurs plus spécifiques (usine d'incinération, procédés industriels)
- ▶ mais partagés en phases gazeuse et particulaire donc en concentrations très faibles
- ▶ Plus ou moins toxiques: risque cancérigène

2.1. Les suies: chimie

Autres molécules organiques présentes sur les suies qui sont des traceurs spécifiques de la combustion de **biomasse**:

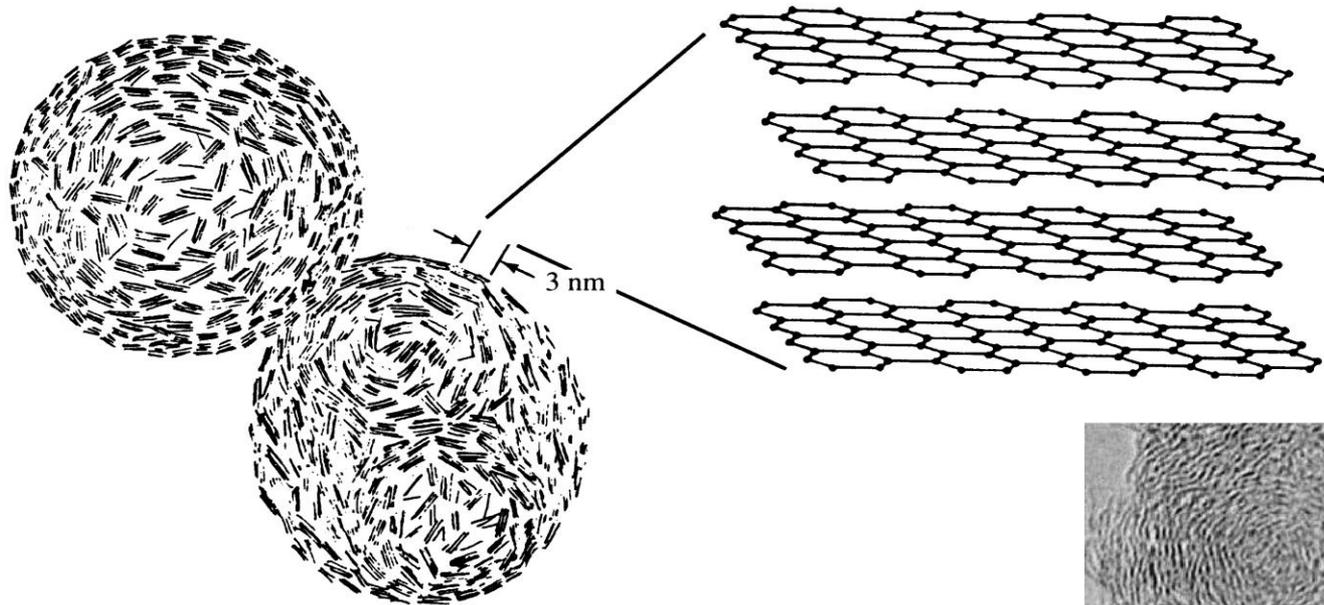
- composés issus de la pyrolyse de la lignine
 - guaiacol (2-méthoxyphénol)
 - syringol (2,6-diméthoxyphénol) et dérivés
- composés issus de la résine
 - acide abiétique, acide pimarique
 - rétène (1-méthyl-7-isopropylphénanthrène)
 - 1,7-diméthylphénanthrène
- composés issus de la pyrolyse de la cellulose
 - lévoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucose)



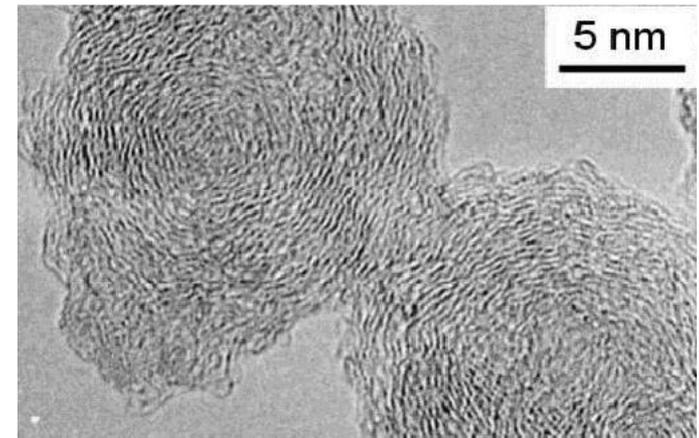
2.1. Les suies: formation

- Processus complexe mal connu, mais consensus sur les étapes suivantes:
 - Pyrolyse/polymérisation du combustibles en présence d'oxydant avec formation de précurseurs poly-aromatiques (HAP)
 - $$\begin{aligned} R_i H + OH^\circ &\rightarrow R_i^\circ + H_2O \\ 2R_i^\circ + OH^\circ &\rightarrow R_j CO + R_h^\circ \\ R_h^\circ + R_i H &\rightarrow R_{h+i} H \dots \end{aligned}$$
 - C organique
 - La déshydrogénation des composés formés (HAP par ex.) conduisant à la formation de lamelles de graphite
 - C graphite = carbone élémentaire = black carbon
 - La coagulation et d'agglomération pour former des particules renfermant de 2 à $5 \cdot 10^8$ atomes de carbone avec un rapport C/H de l'ordre de 8 à 10.

2.1. Les suies: formation



structure turbostratique



2.1. Les suies: formation

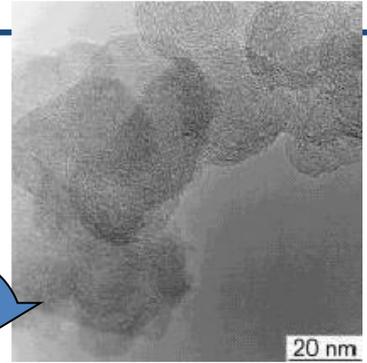
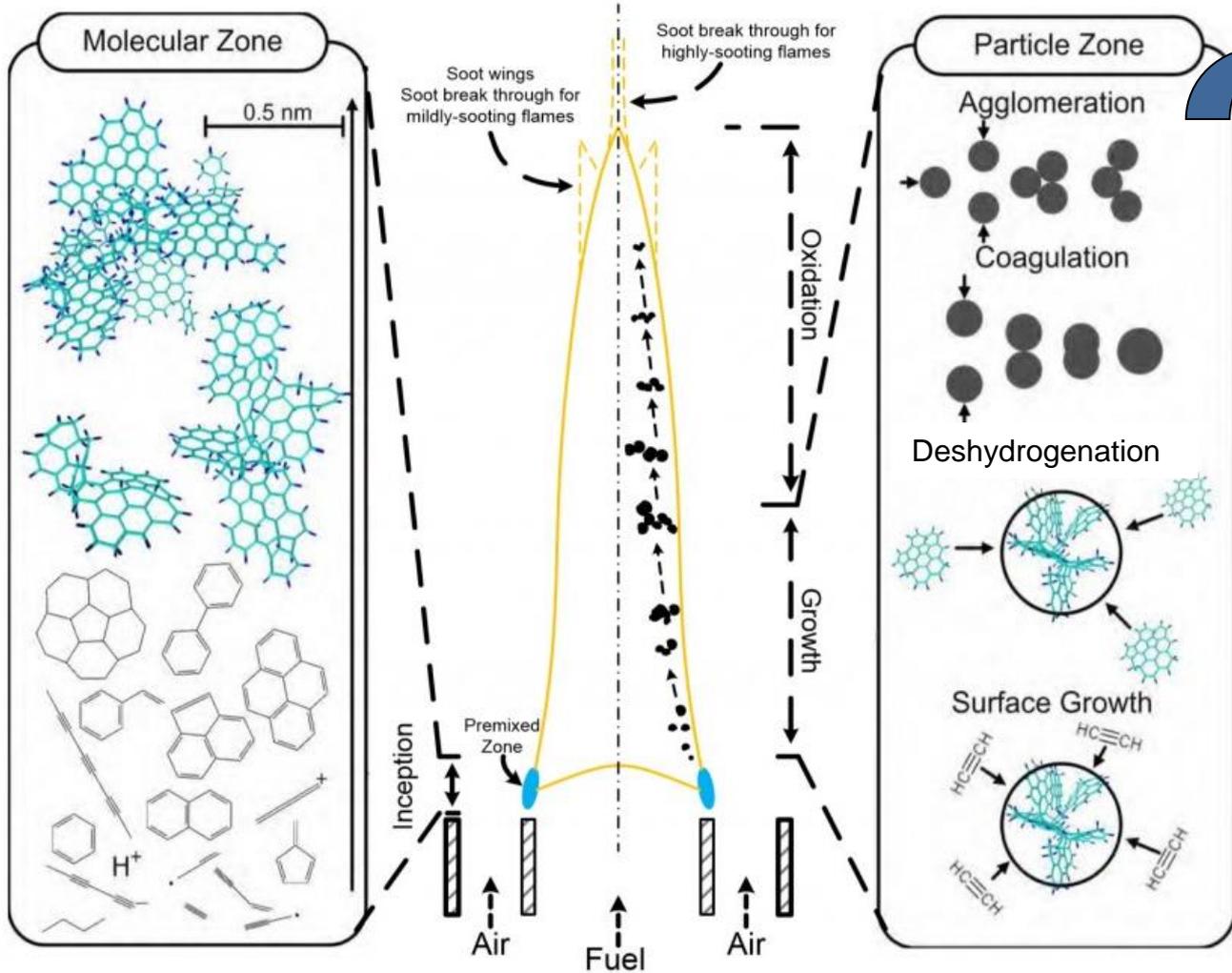
- Processus complexe mal connu, mais consensus sur les étapes suivantes:
 - Pyrolyse/polymérisation du combustibles en présence d'oxydant avec formation de précurseurs poly-aromatiques (HAP)
 - $$\begin{aligned} R_i H + OH^\circ &\rightarrow R_i^\circ + H_2O \\ 2R_i^\circ + OH^\circ &\rightarrow R_j CO + R_h^\circ \\ R_h^\circ + R_i H &\rightarrow R_{h+i} H \dots \end{aligned}$$
 - La déshydrogénation des composés formés (HAP par ex.) conduisant à la formation de lamelles de graphite
 - La coagulation et d'agglomération pour former des particules renfermant de 2 à $5 \cdot 10^8$ atomes de carbone avec un rapport C/H de l'ordre de 8 à 10.

C organique

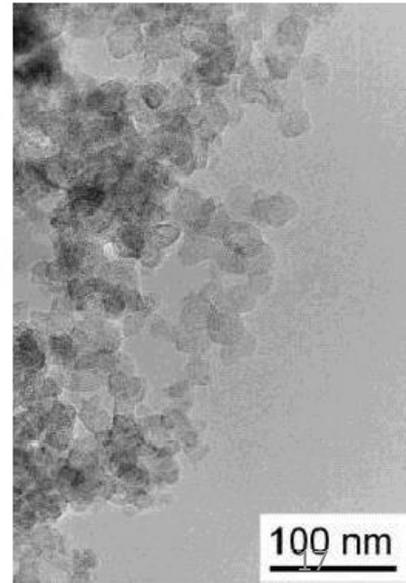
C graphite = black carbon ou
carbone élémentaire ou
carbone réfractaire

C particulaire total (sans les carbonates) = OC + BC

2.1. Les suies: formation



agglomérats de sphérules 20 à 50 nm de diamètre



2.1. Les suies: formation

- Processus complexe mal connu, mais consensus sur les étapes suivantes:
 - Pyrolyse/polymérisation du combustibles en présence d'oxydant avec formation de précurseurs poly-aromatiques (HAP)
 - $$R_iH + OH^\circ \rightarrow R_i^\circ + H_2O$$
$$2R_i^\circ + OH^\circ \rightarrow R_jCO + R_h^\circ$$
$$R_h^\circ + R_iH \rightarrow R_{h+i}H\dots$$
 - La déshydrogénation des composés formés conduisant à la formation de lamelles de graphite
 - La coagulation et d'agglomération pour former des particules renfermant de 2 à $5 \cdot 10^8$ atomes de carbone avec un rapport C/H de l'ordre de 8 à 10.

C organique

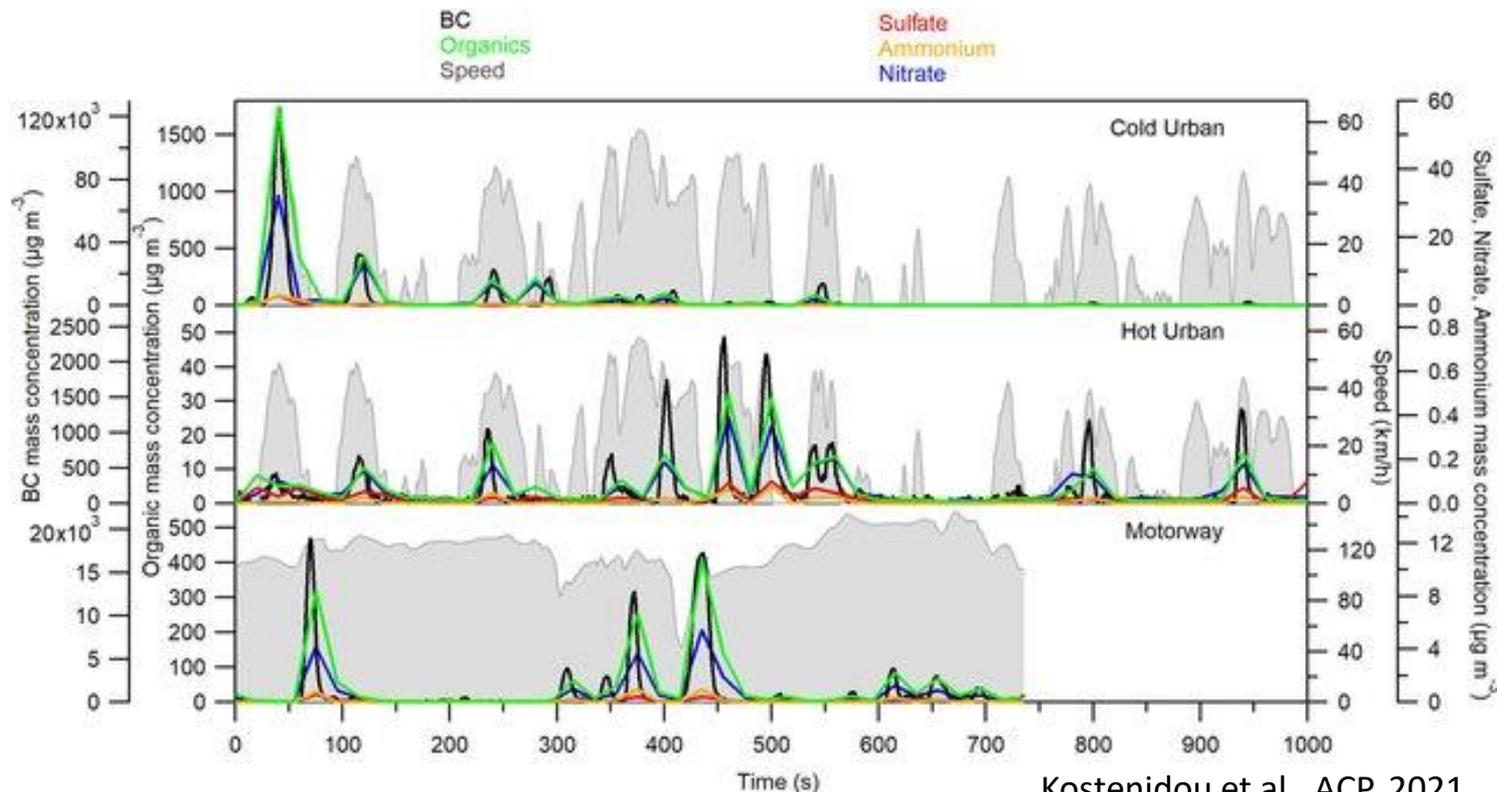
C graphite = black carbon ou
carbone élémentaire ou
carbone réfractaire

Suie = cœur de carbone élémentaire recouvert de molécules organiques

2.1. Les suies: chimie

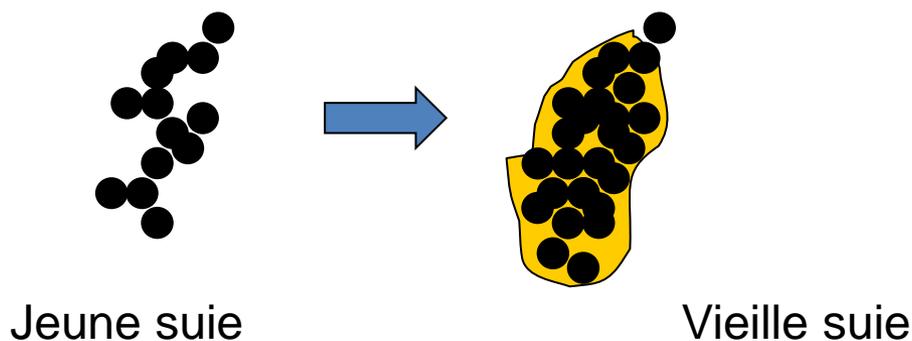
Autres composés présentes sur les suies:

- des éléments métalliques provenant généralement du combustible tels que Mn, Fe, V, Cr, ...
- souvent des sels inorganiques insolubles de sulfates et nitrates, provenant de la condensation depuis la phase gazeuse.



2.1. Les suies: chimie après transport

- Vieillissement des suies:
 - Mise en évidence d'un rapide recouvrement des suies par des sulfates ou des nitrates \Rightarrow mélange interne \Rightarrow plus hydrophile

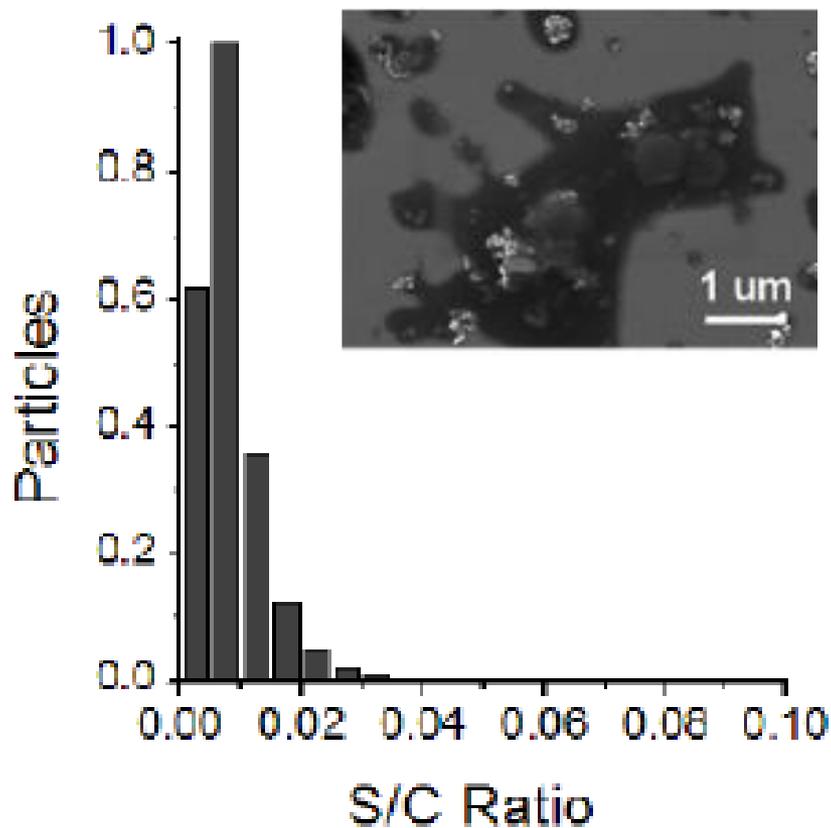


Pourquoi?

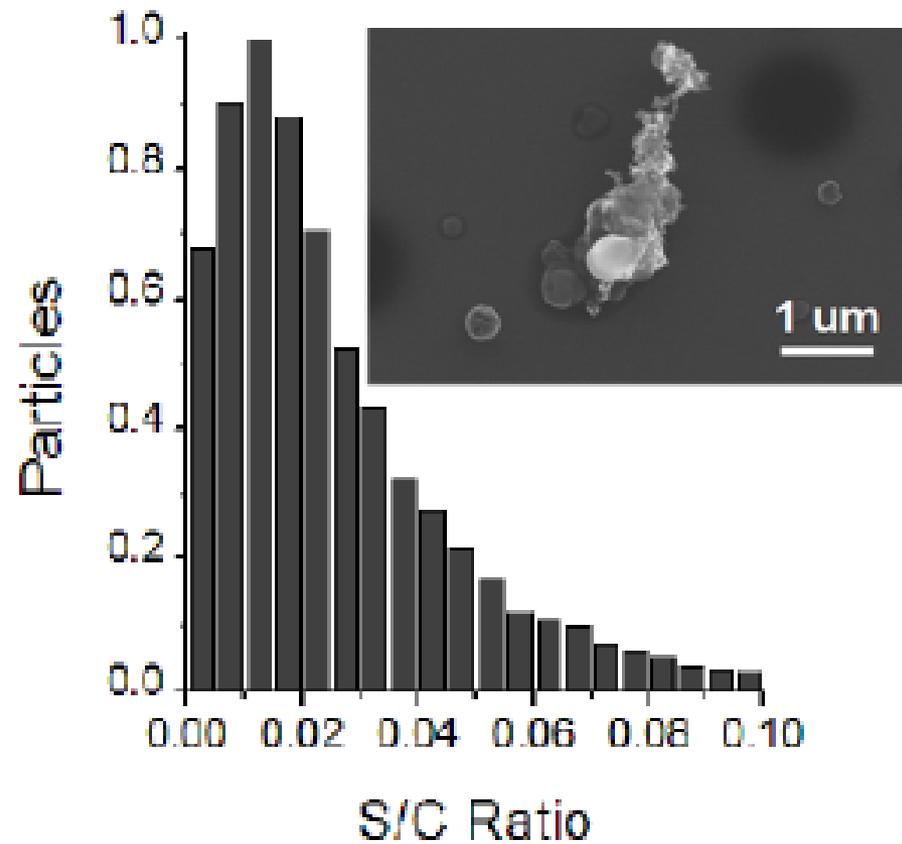
1. Grande surface donc très réactive
2. Présence de composés organiques

2.1. Les suies: chimie après transport

Mesures effectuées à Mexico

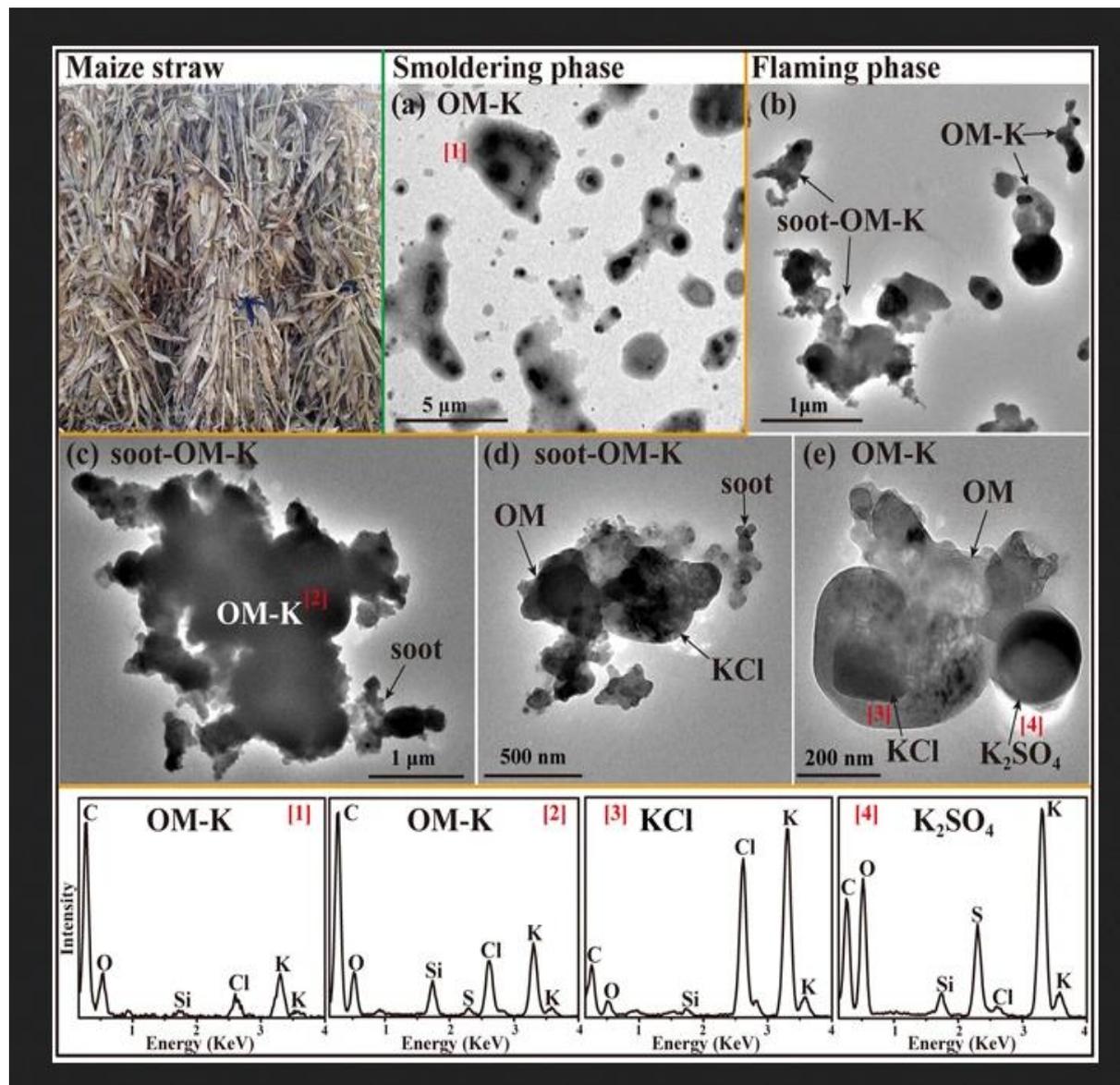


A l'émission



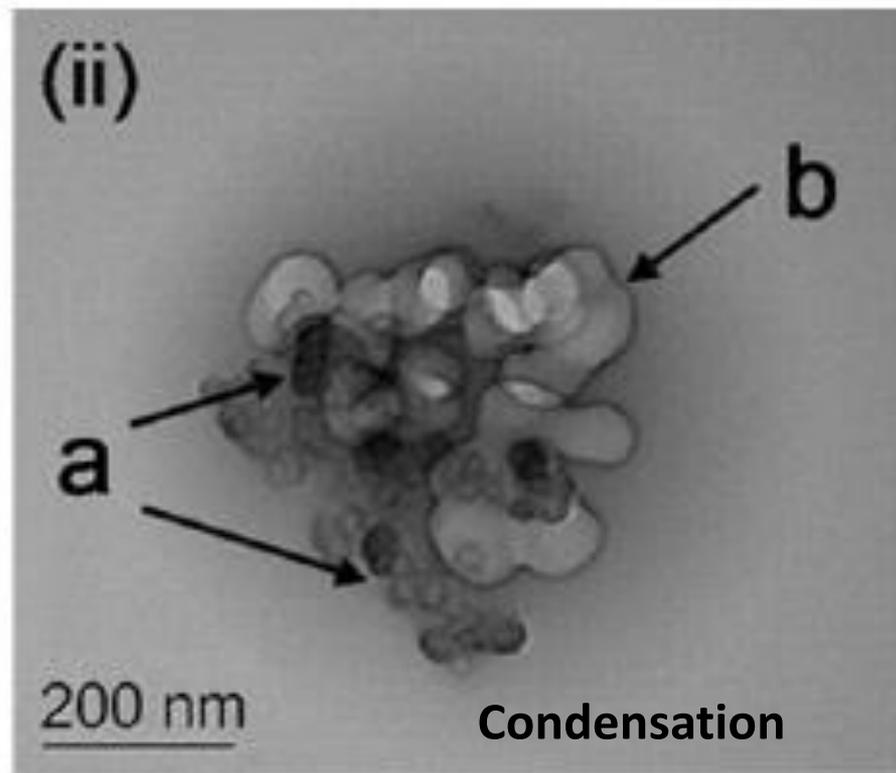
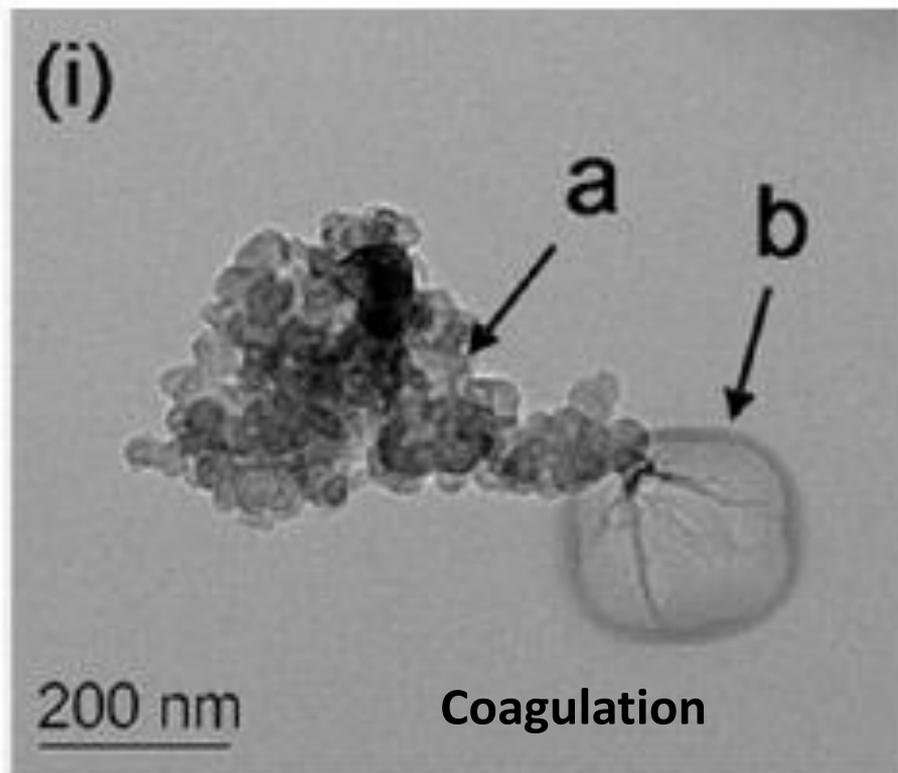
Après vieillissement

2.1. Les suies: chimie après transport



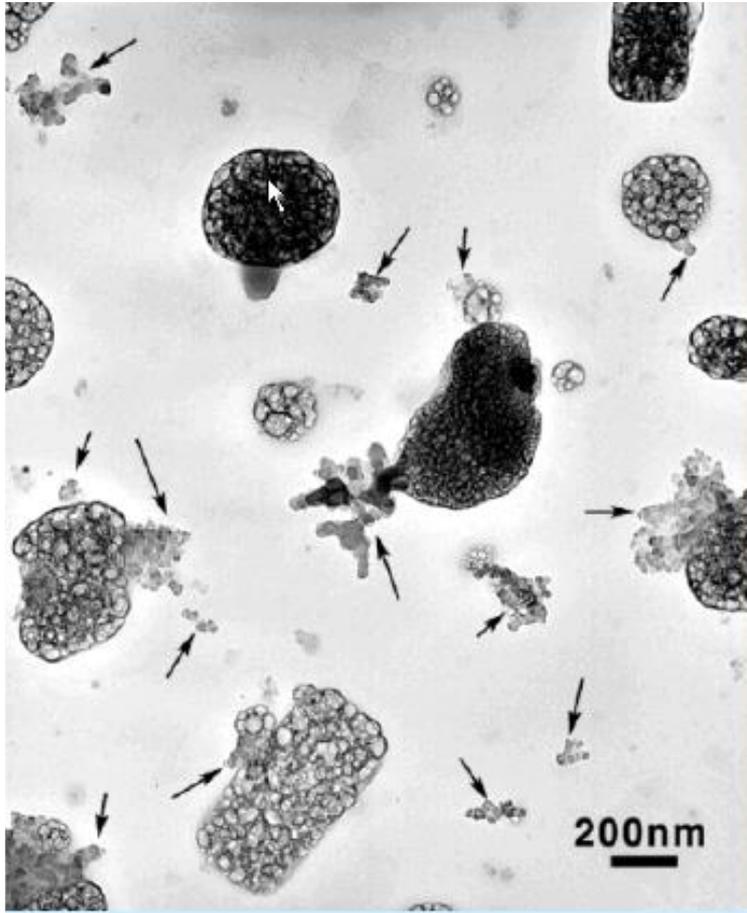
2.1. Les suies: chimie après transport

Le vieillissement des suies ne se fait pas que par recouvrement (=condensation) mais également par des processus de coagulation avec des aérosols nitrate/sulfate



(Reimer et al., 2003 + Johnson et al., 2005)

2.1. Les suies: chimie après transport



- **Jour/été et à la source:** processus de vieillissement se fait par **condensation** et il est très rapide (de l'ordre de l'heure)

➔ Composés gazeux condensent à la surface

- **Loin des sources et durant la nuit/hiver:** la condensation n'est plus efficace. Le vieillissement se fait par **coagulation** et sur des temps de l'ordre de la dizaine d'heure.

➔ Particules déjà formées donc simple « accrochage »

2.1. Les suies: chimie

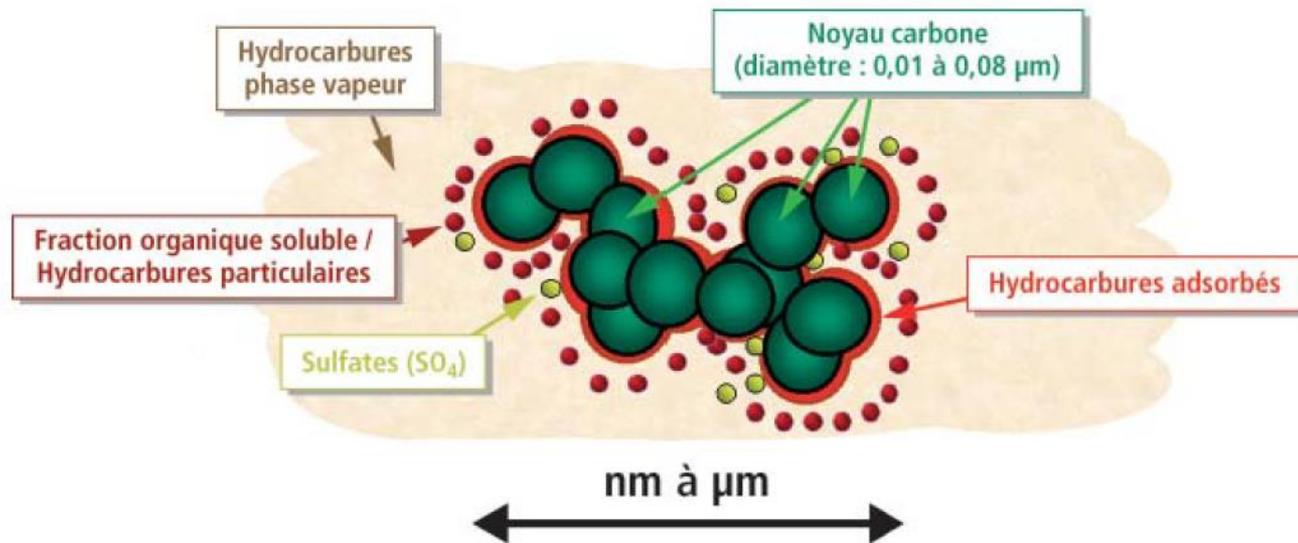
Formation du Brown Carbon (carbone brun)



2.1. Les suies: chimie

Autres composés présentes sur les suies:

- des éléments métalliques provenant généralement du combustible tels que Mn, Fe, V, Cr, ...
- souvent des sels inorganiques insolubles de sulfates et nitrates, provenant de la condensation depuis la phase gazeuse.



Structure élémentaire d'une particule de combustion automobile.

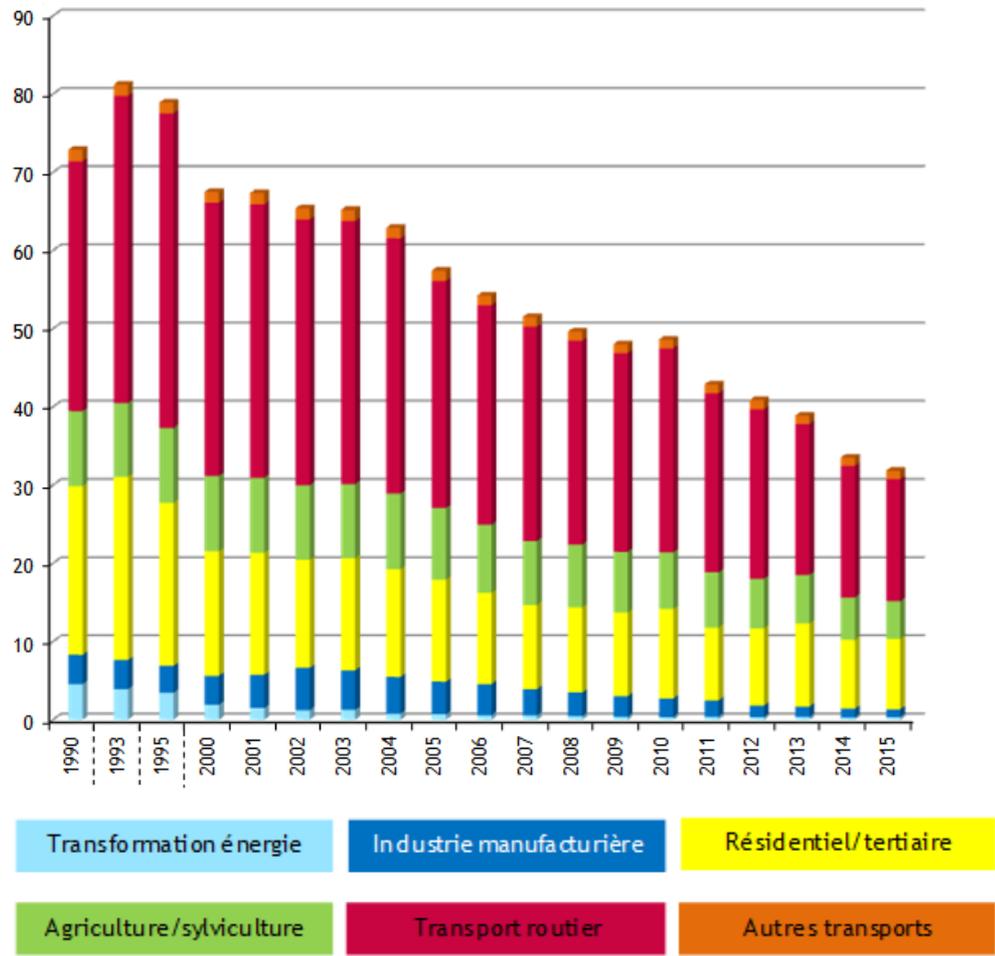
Source ADEME

2.1. Les suies: sources

Toutes sources de combustion émet des suies, on distingue principalement:

Carbone suie

Emissions atmosphériques par secteur en France métropolitaine en kt



2.1. Les suies: sources

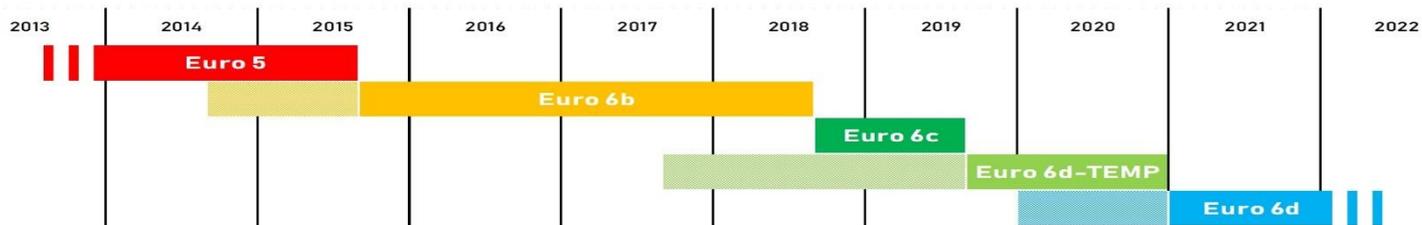
Toutes sources de combustion émet des suies, on distingue principalement:

- **Transport routier:** Facteurs d'émission varient selon le carburant utilisé, le type de véhicules (véhicules légers, poids lourds), les caractéristiques moteur (puissance, cylindrée..), et les caractéristiques de son utilisation (départ à froid, pentes, altitude, concentration en O₂...).

Diesel > Essence et Camion > voiture

2.1. Les suies: sources

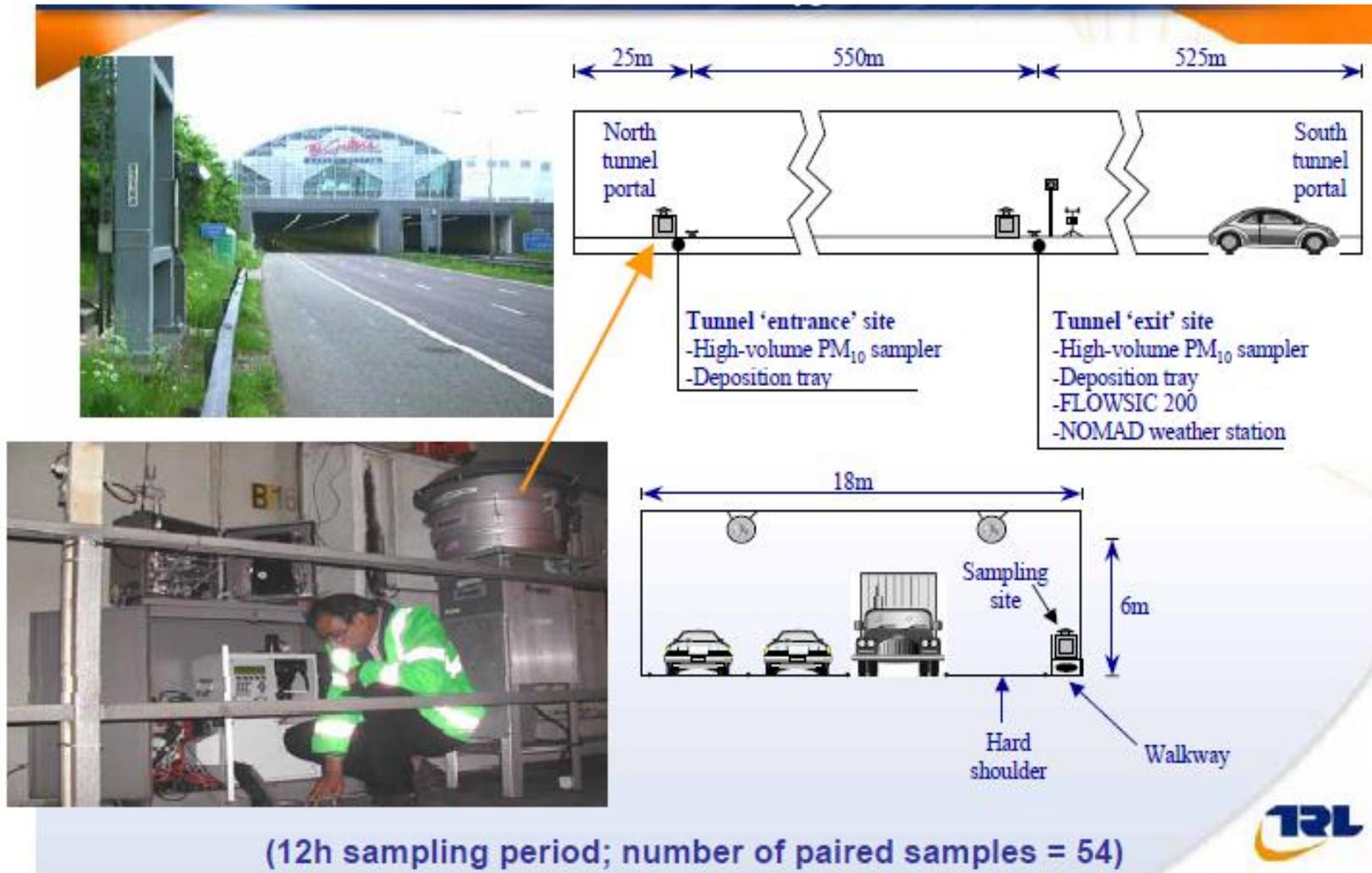
Les normes d'émissions **Euro** fixent les limites maximales de rejets polluants pour les véhicules neufs roulants. Leur objectif est de limiter la pollution atmosphérique due au transport.



Norme	Euro 6b	Euro 6c	Euro 6d temp	Euro 6d
Date de 1 ^{ère} mise en application (nouveaux types de véhicule)	01/09/2014	-	01/09/2017	01/01/2020
Date de 1 ^{ère} mise en application (tout véhicule neuf)	01/09/2015	01/09/2018	01/09/2019	01/01/2021
Cycle d'homologation	NEDC	WLTP		
Facteur de conformité NOx RDE		-	2,1	1,5
Moteurs essence				
Émissions d'hydrocarbures THC [mg/km]			100	
Emissions d'oxyde d'azote NOx [mg/km]			60	
Emissions de monoxyde de carbone CO [mg/km]			1.000	
Emissions de particules en masse [mg/km]			4,5	
Emissions de particules en nombre [/km]	6,0x10 ¹²	6,0x10 ¹¹ (injection directe)	6,0x10 ¹¹ (à partir de 09/2019)	6,0x10 ¹¹
Moteurs diesel				
Emissions d'oxyde d'azote NOx [mg/km]			80	
Emissions d'hydrocarbures et d'oxyde d'azote HC+NOx [mg/km]			170	
Emissions de monoxyde de carbone CO [mg/km]			500	
Emissions de particules en masse [mg/km]			4,5	
Emissions de particules en nombre [/km]			6,0x10 ¹¹	

2.1. Les suies: sources

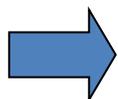
Calcul de facteurs d'émission



2.1. Les suies: sources

Calcul de facteurs d'émission en espèces chimiques

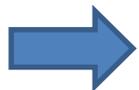
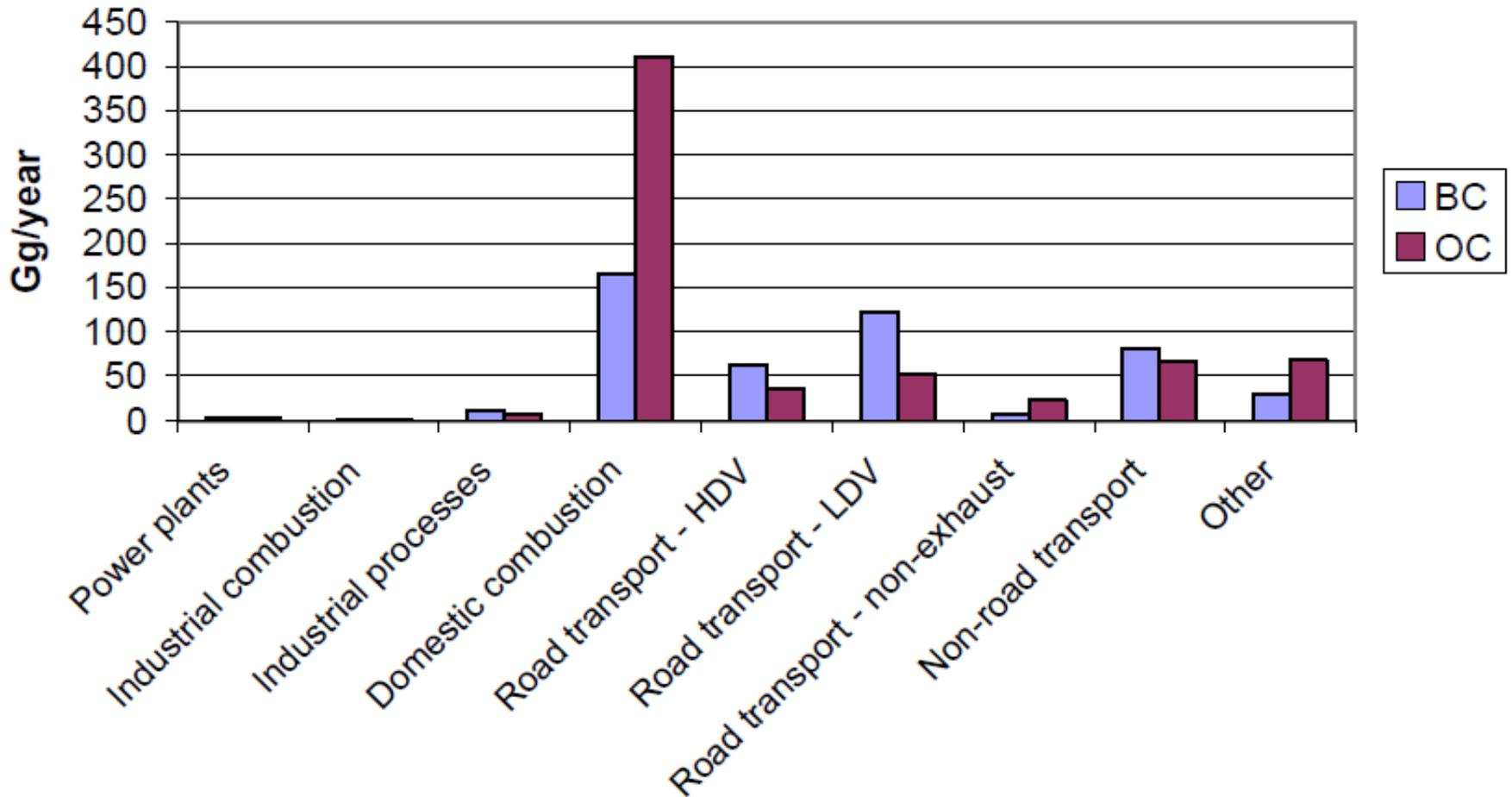
PC	High loadings	Interpretation	Vehicle category	PM ₁₀ EF (mg/km)
1	Phenanthrenes & other PAHs.	Diesel exhaust	LDV HDV	13.9 79.3
2	Benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene & coronene.	Petrol exhaust	-	-
3	Ca, Al, Ba.	Crustal material = resuspended soil	LDV HDV	0.8 * 14.4 *
4	PAHs, benzothizole, Zn, Sb & Cu.	Mixed tyre/brake wear source, not possible to resolve separate tyre & brake wear.	LDV HDV	6.9 49.7
5	Ni, V. Minor loadings for a number of PAHs.	Asphalts composed of mineral aggregates, sands, fillers & bitumen (crude residue of fossil fuel). Contains PAHs. Interpreted as a road surface wear.	LDV HDV	3.1 * 29.0 *



Très large gamme d'émissions de particules primaires

2.1. Les suies: sources

Répartition en Europe des émissions particulières d'EC et d'OC



Mise en évidence de ratio OC:BC différents selon sources

2.1. Les suies: sources

Table 1 Global Sectoral Carbanaceous Emissions Inventory, Bond (2004),

Emissions (Gg/year)	BC	OC	OC:BC Ratio
Open burn:			
Forest	1238	11239	9.1
Savanna	1715	12147	7.1
Crop residue	328	1567	4.8
Contained combustion			
Coal power	7	5	0.71
Diesel-on-road	792	292	0.37
Wood-residential	880	3506	4.0
Ag waste-residential	393	1492	3.8
Animal waste – resident.	208	750	3.6
Coal – industry	642	450	0.70
Diesel-residential	85	28	0.33
Coal-residential	480	422	0.88
Diesel-off-road	579	288	0.50
Gasoline-transport	125	904	7.2
Other	478	776	1.6
Total	7950	33866	4.3

2.1. Les suies: sources

Table 1 Global Sectoral Carbonaceous Emissions Inventory, Bond (2004),

Emissions (Gg/year)	BC	OC	OC:BC Ratio
Open burn:			
Forest	1238	11239	9.1
Savanna	1715	12147	7.1
Crop residue	328	1567	4.8
Contained combustion			
Coal power	7	5	0.71
Diesel-on-road	792	292	0.37
Wood-residential	880	3506	4.0
Ag waste-residential	393	1492	3.8
Animal waste – resident.	208	750	3.6
Coal – industry	642	450	0.70
Diesel-residential	85	28	0.33
Coal-residential	480	422	0.88
Diesel-off-road	579	288	0.50
Gasoline-transport	125	904	7.2
Other	478	776	1.6
Total	7950	33866	4.3

2.1. Les suies: sources

Table 1 Global Sectoral Carbonaceous Emissions Inventory, Bond (2004),

Emissions (Gg/year)	BC	OC	OC:BC Ratio
Open burn:			
Forest	1238	11239	9.1
Savanna	1715	12147	7.1
Crop residue	328	1567	4.8
Contained combustion			
Coal power	7	5	0.71
Diesel-on-road	792	292	0.37
Wood-residential	880	3506	4.0
Ag waste-residential	393	1492	3.8
Animal waste – resident.	208	750	3.6
Coal – industry	642	450	0.70
Diesel-residential	85	28	0.33
Coal-residential	480	422	0.88
Diesel-off-road	579	288	0.50
Gasoline-transport	125	904	7.2
Other	478	776	1.6
Total	7950	33866	4.3

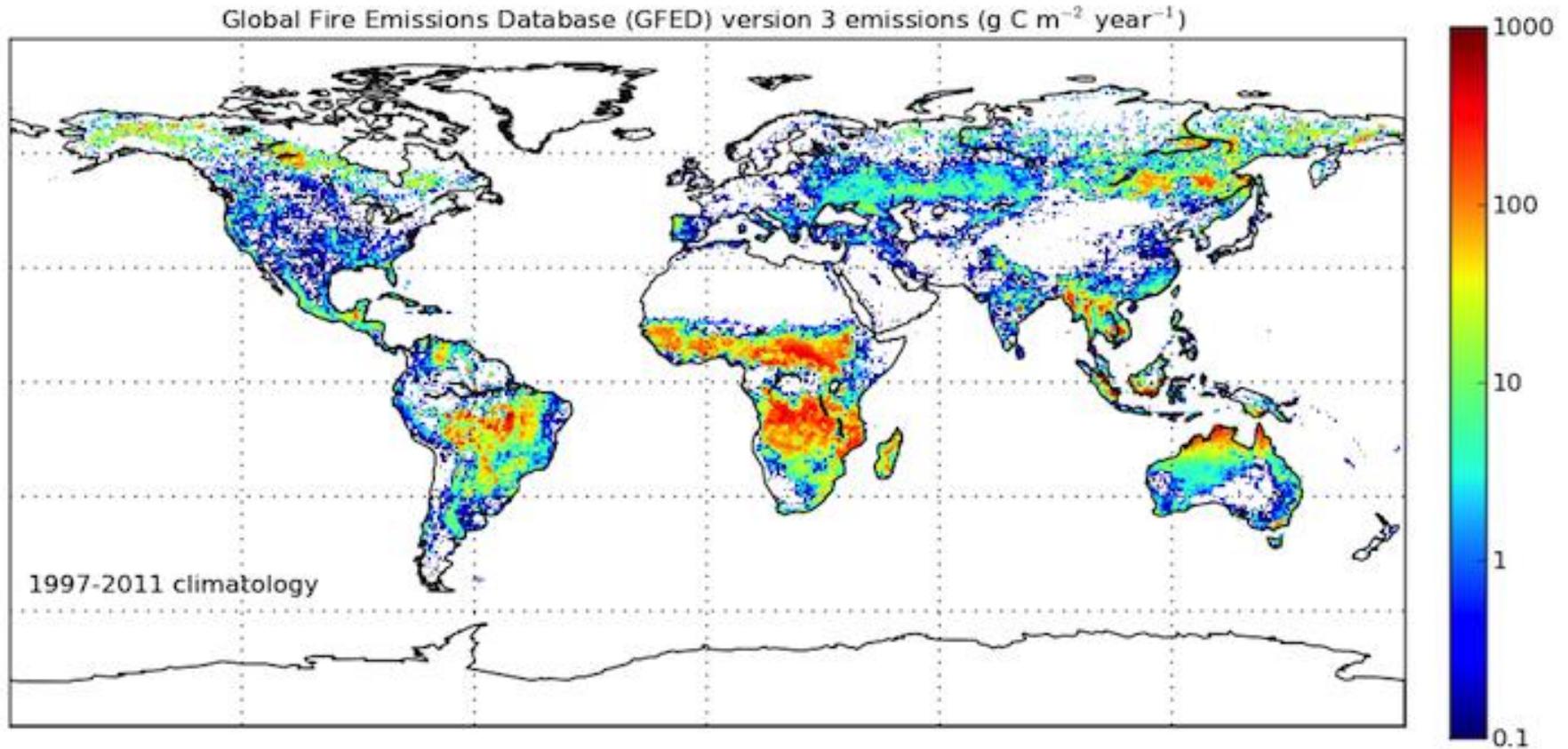
OC:BC
> 1
(max
10)

OC:BC
< 1

➔ Rapport OC:BC = bon marqueur de sources

2.1. Les suies: sources

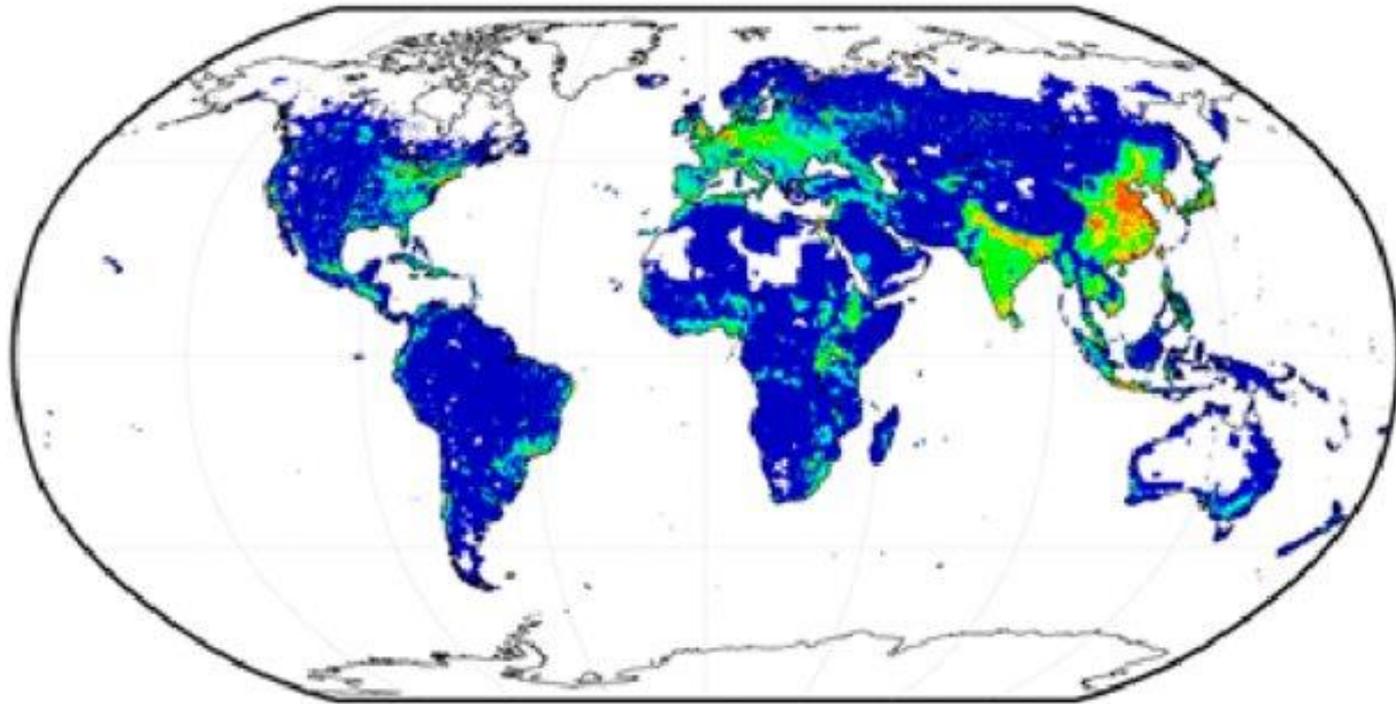
Emission de carbone suie par les feux de biomasse



2.1. Les suies: sources

Global black carbon emissions from combustion, in gigagrams (Gg).

This includes emissions from fossil fuels and biofuels such as household biomass (i.e. wood, charcoal, dung, crop waste) used for cooking.



2.1. Les suies: sources

Concentration en EC particulaire sur Paris

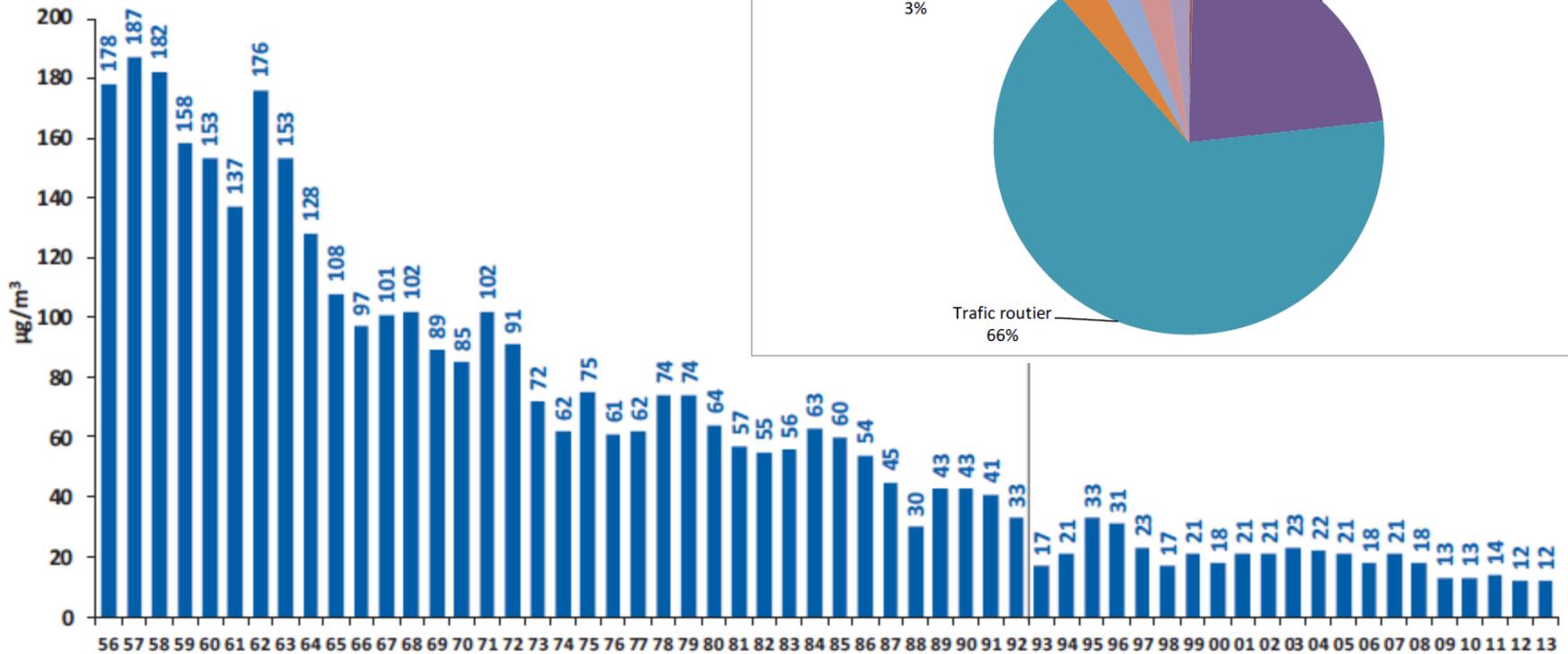
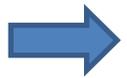


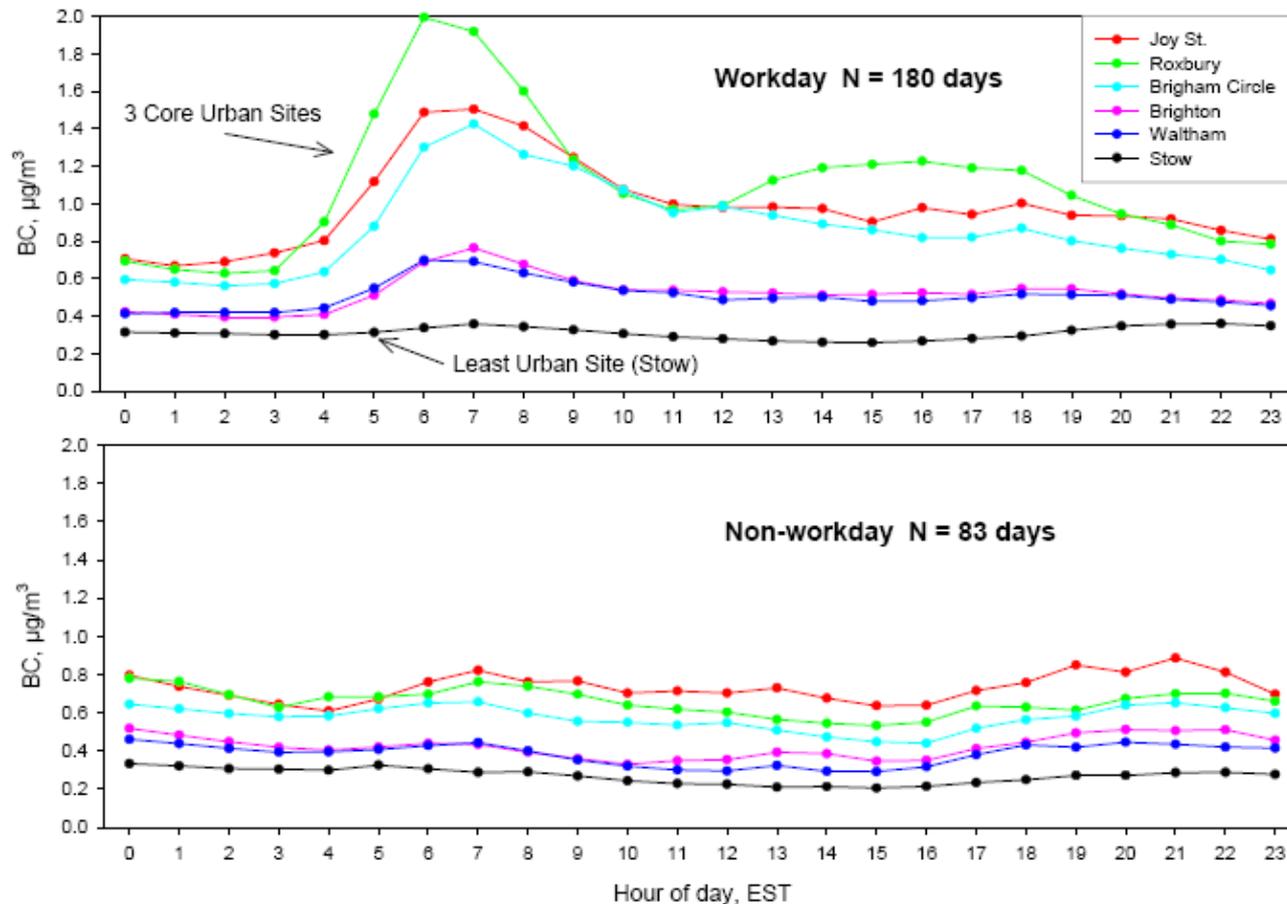
Figure 26 : évolution des concentrations hivernales de fumées noires dans l'agglomération parisienne de 1956-1957 à 2013-2014

2.1. Les suies: sources

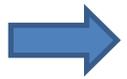


Concentrations directement liées à l'émission → aérosols primaires

BC particules mesurées à Boston (Dec 2002-sept 2003) (Allen et al., 2003)

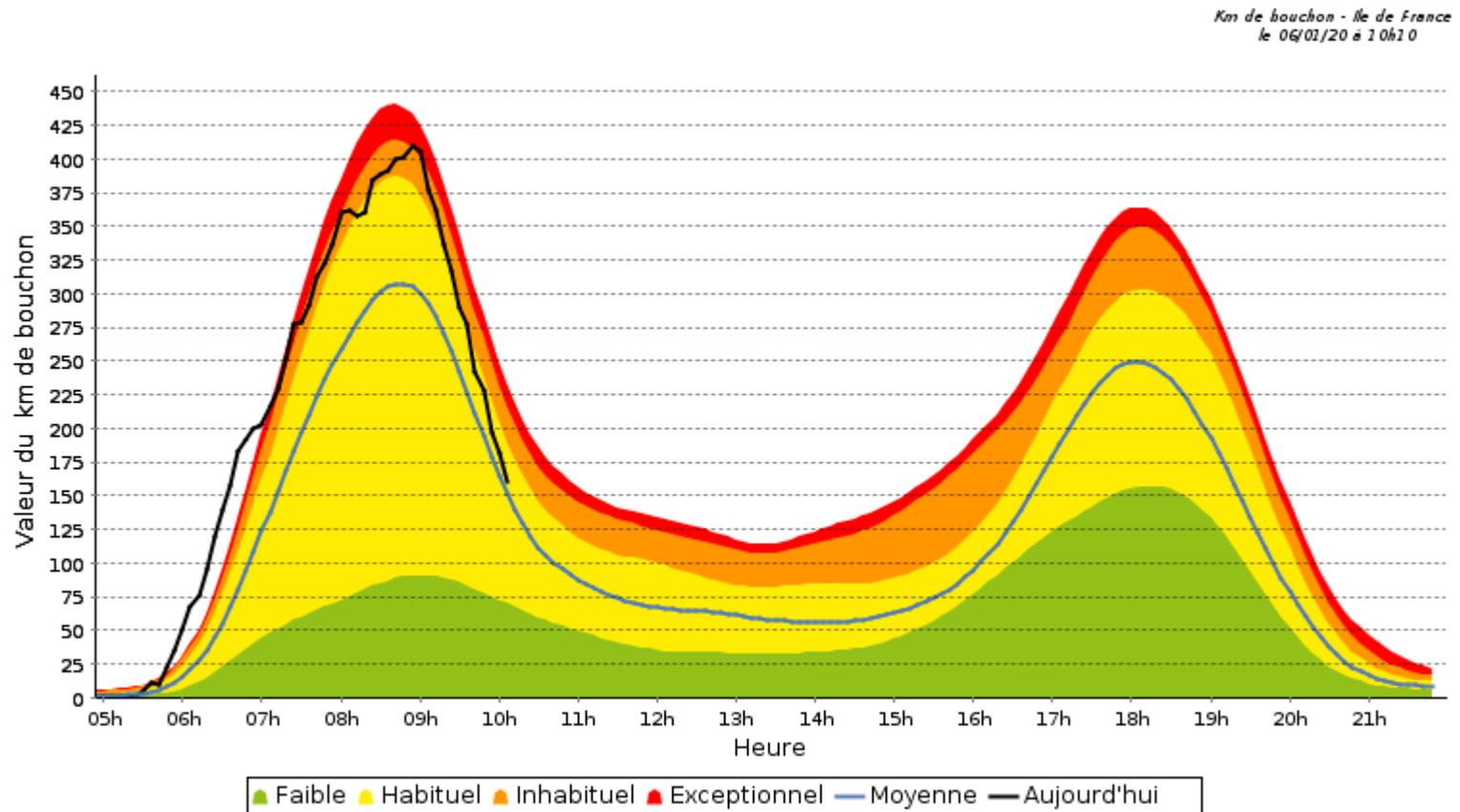


2.1. Les suies: sources



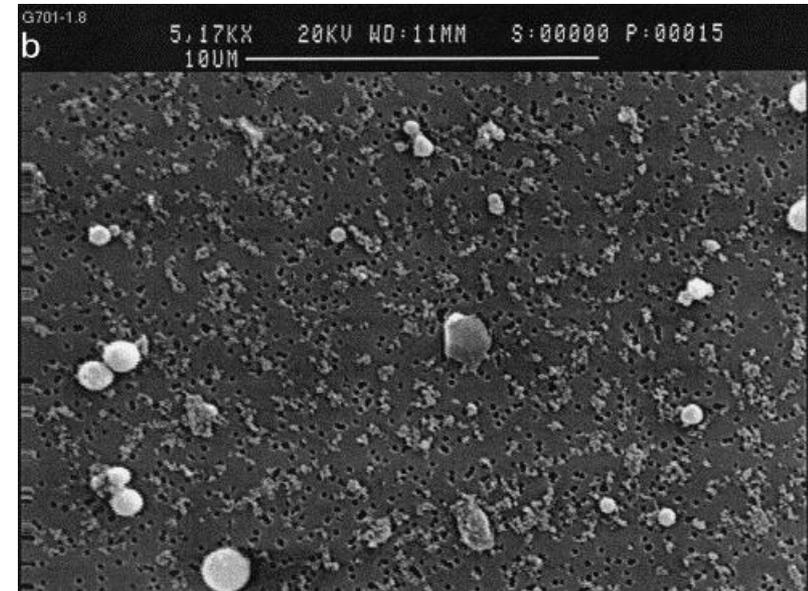
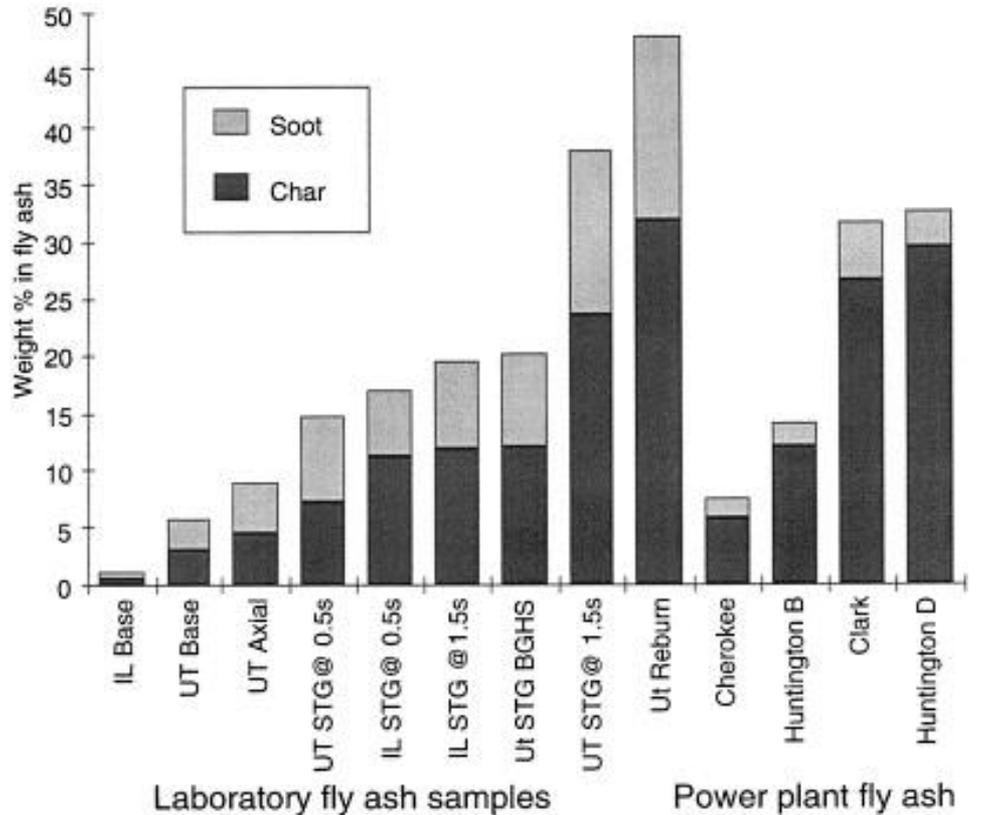
Concentrations directement liées à l'émission → aérosols primaires

Courbe du trafic en IdF (Sytadin)



2.1. Suies vs cendres de combustion

Cendres représentent la majorité des particules en masse mais les suies dominant en nombre

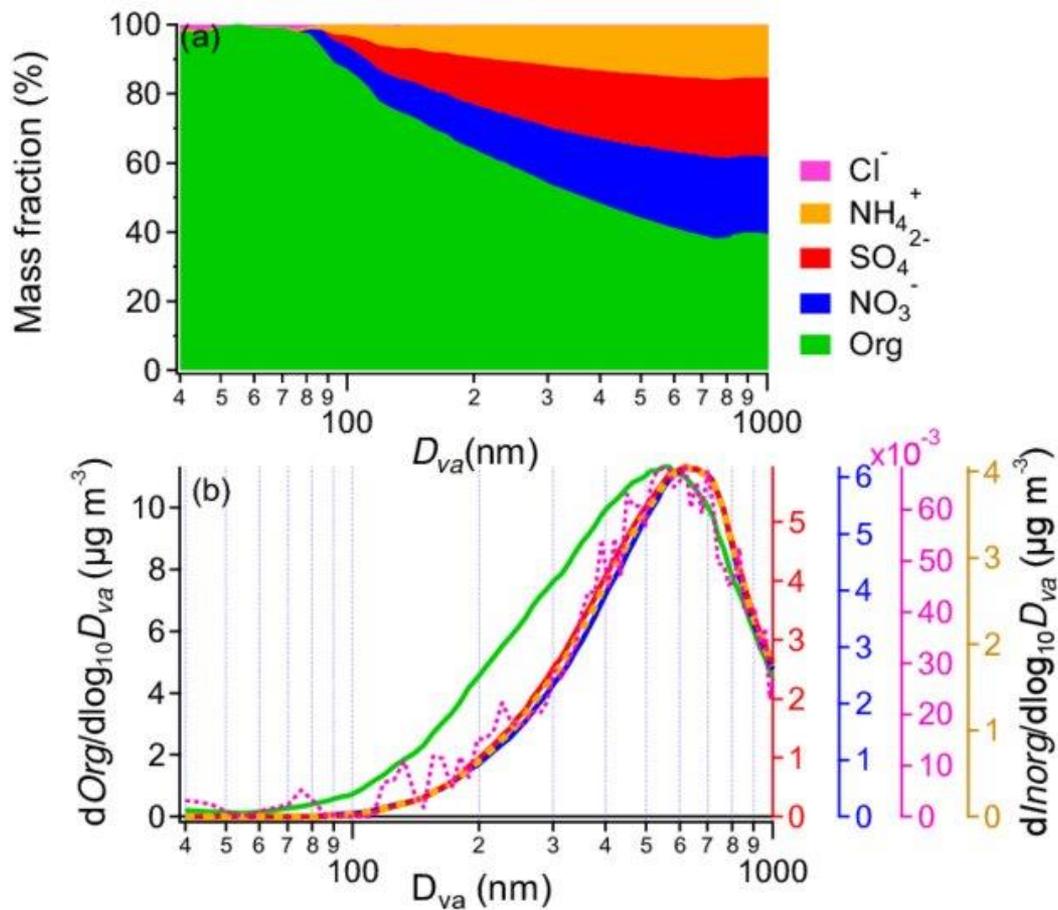


← Suie = 35% en moyenne

← Suie = 16% en moy.

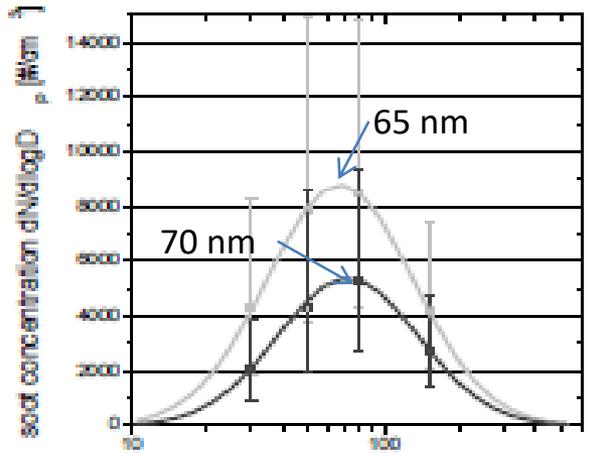
Veranth et al., *Fuel*, 2000

- Cas d'études...

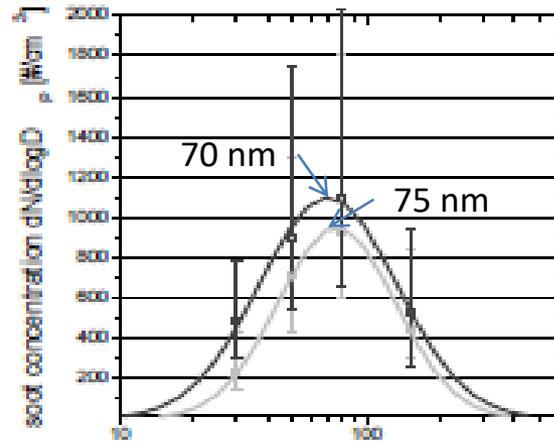


2.1. Les suies: EXO

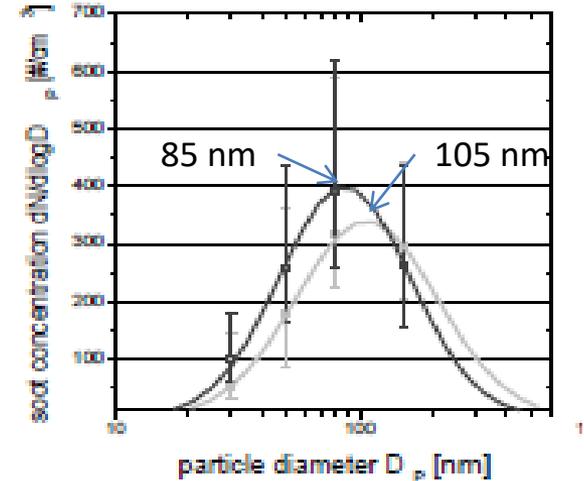
Bord de route



Site urbain



Site rural

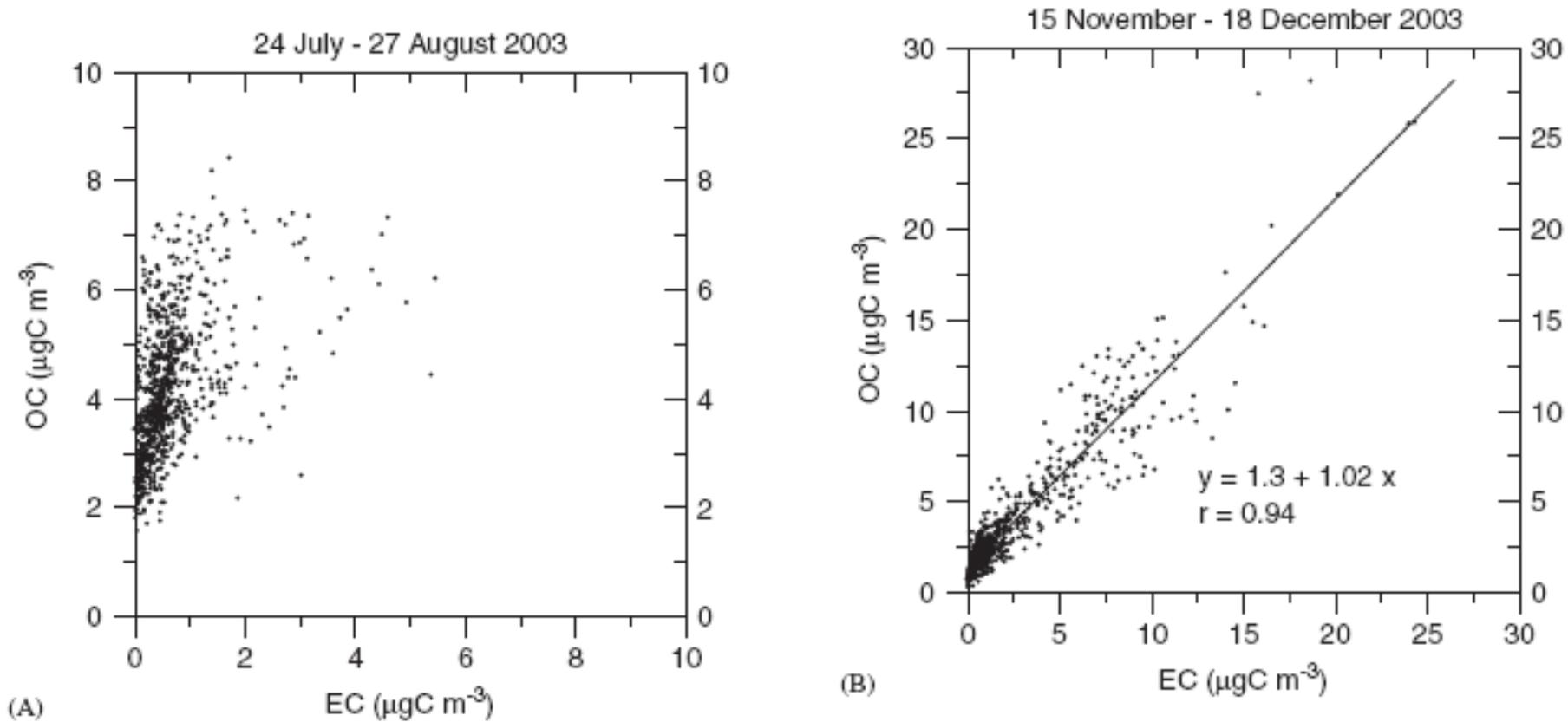


■ — summer ■ — winter

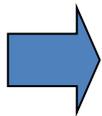
Commenter l'évolution de la taille en suies:

- entre un bord de route et un milieu rural
- entre été et hiver

2.1. Les suies: EXO

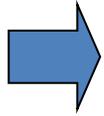


Mesures horaires de OC et EC dans la fraction PM_{2.5} in Madrid

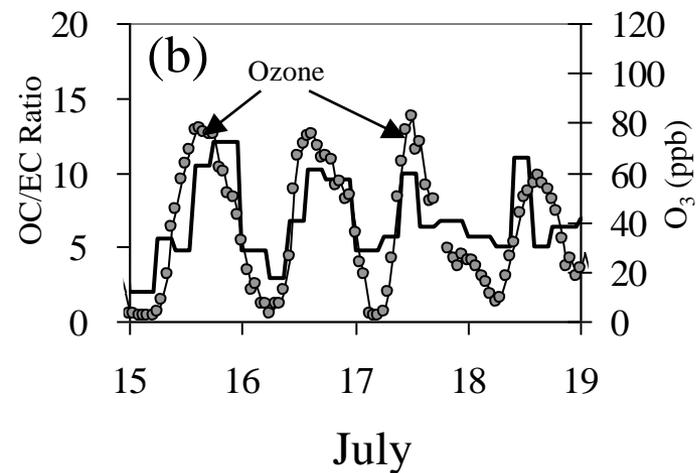
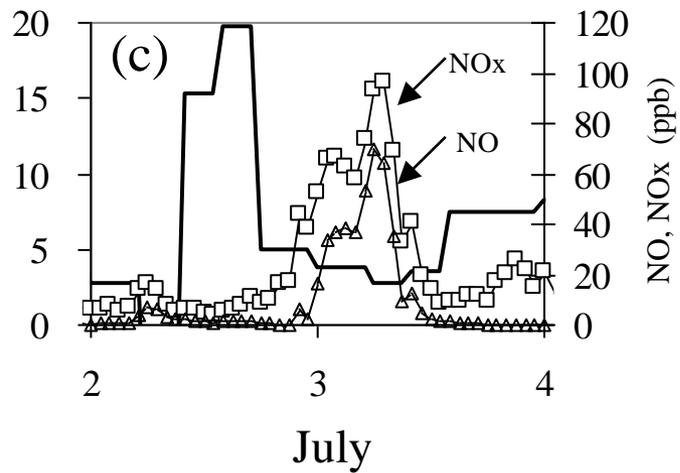


Commenter les graphes et interpréter

2.1. Les suies: EXO



Quelle est la source de l'OC supplémentaire?



2. Aérosols produits par processus chimiques

Deux types d'aérosols dans la fraction PM1:

- les aérosols formés in situ par des sources de combustion et émis dans l'atmosphère

 Aérosols primaires = Suies

- les aérosols formés dans l'atmosphère par conversion gaz/particules

 Aérosols secondaires (minéraux ou organiques)

2.2. Les aérosols secondaires

On distingue les aérosols secondaires formées par des composés:

Minéraux (**AIS**)



Sulfate, nitrate,
ammonium

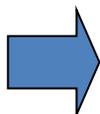
Organiques (**AOS**)



Composés contenant C, O, H, N, S

Composés souvent poly-fonctionnels :

- hydrocarbures C_xH_y : saturés, insaturés, aromatiques
- alcools (R-OH), éthers (R-O-R'),
- aldéhydes (R-CHO), cétones (R-CO-R')
- acides carboxyliques (R-COOH), esters (R-COOR')
- thiols et autres fonctions soufrées,
- amines et autres fonctions azotés...



Même processus mis en jeu: la conversion gaz/particules

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapes successives de formation d'un aérosol secondaire:

1. Oxydation de composés gazeux en composés semi-volatils
2. Processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire:
 - Nucléation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène.
 - Condensation = transfert de l'état gazeux à l'état particulaire par:
 - Adsorption sur un aérosol pré-existant = interactions physique et/ou chimique entre la molécule en phase gaz et la surface
 - Absorption sur une particule pré-existante = dissolution de la molécule en phase gazeuse dans la phase liquide

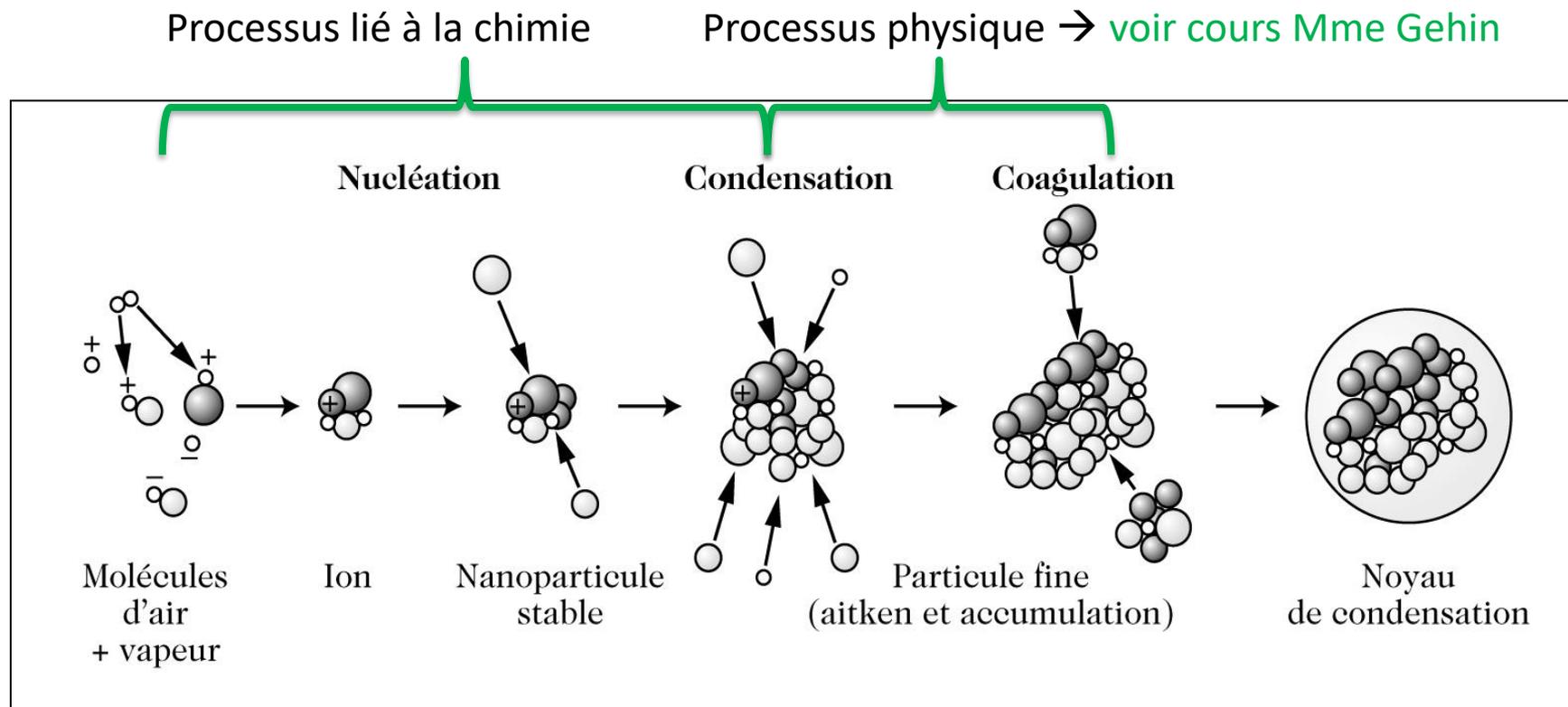
2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapes successives de formation d'un aérosol secondaire:

1. Oxydation de composés gazeux en composés semi-volatils
➡ Voir Cours de Bernard Aumont/ Bénédicte Picquet-Varrault
2. Processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire:
 - Nucléation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène.
 - Condensation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide par:
 - **A**dsorption sur un aérosol pré-existant = interactions physique et/ou chimique entre la molécule en phase gaz et la surface
 - **A**bsorption sur une particule pré-existante = dissolution de la molécule en phase gazeuse dans la phase liquide

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapes de formation d'un aérosol secondaire



2.2. Les aérosols secondaires: Formation

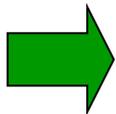
Etapas successives de formation d'un aérosol secondaire:

1. Oxydation de composés gazeux en composés semi-volatils



2. Processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire:

- Nucléation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène.
- Condensation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon hétérogène (nécessité d'une particule pré-existante)



Pression de vapeur saturante est le paramètre déterminant du transfert de masse

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Notion de pression de vapeur saturante

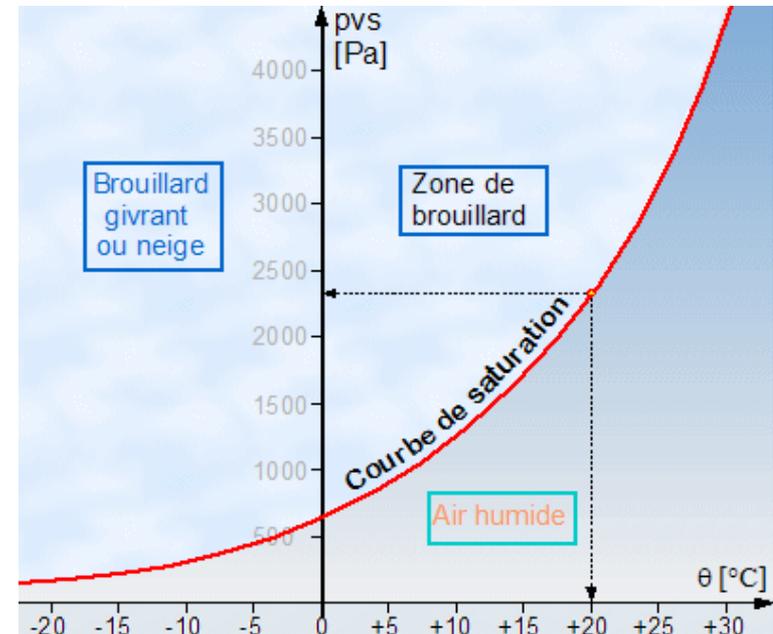
- La pression de vapeur saturante (tension de vapeur) est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase condensée.

On parle de **Rapport de saturation** : $S = P/P_{\text{sat}}$
avec

$S > 1 \rightarrow$ condition de sursaturation (transfert gaz/particule s'opère)

$S < 1 \rightarrow$ condition de sous-saturation

(Pour l'eau, on parle d'humidité relative)



- La pression de vapeur saturante dépend essentiellement de la température:
 - \rightarrow Plus la température est élevée, plus la pression de vapeur saturante est élevée et inversement

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapes successives de formation d'un aérosol secondaire:

1. Oxydation de composés gazeux en composés semi-volatiles

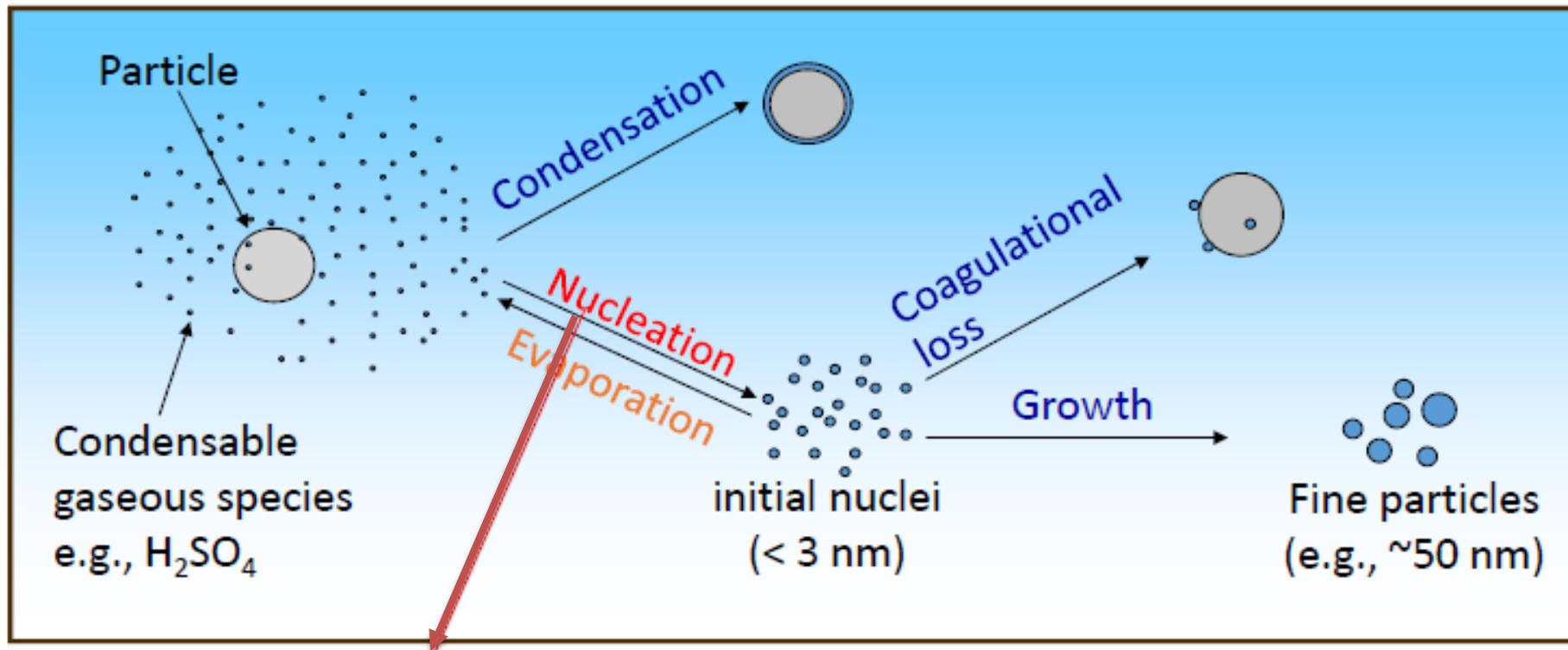


2. Processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire: **Si $P > P_{sat}$**

- Nucléation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène.
- Condensation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide:
 - Adsorption sur un aérosol pré-existant = interactions physique et/ou chimique entre la molécule en phase gaz et la surface
 - Absorption sur une particule pré-existante = dissolution de la molécule en phase gazeuse dans la phase liquide

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Nucléation

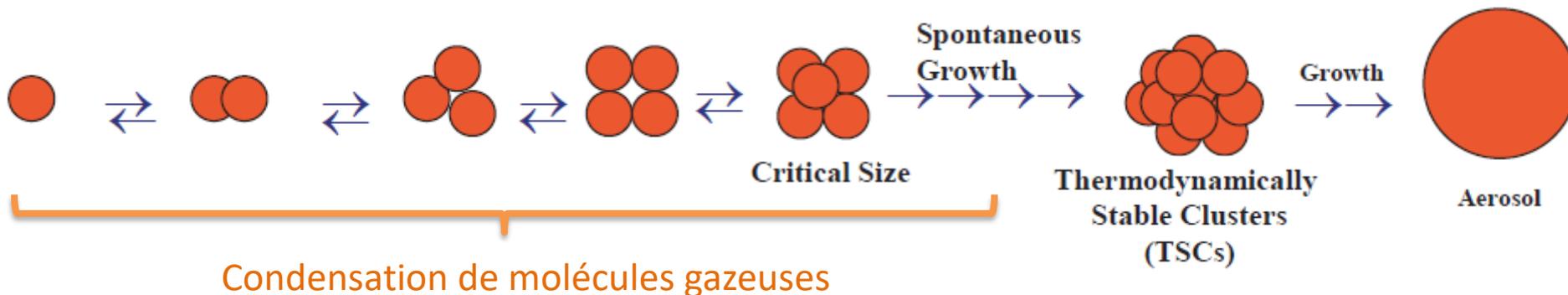


Issus des cours de Jimenez

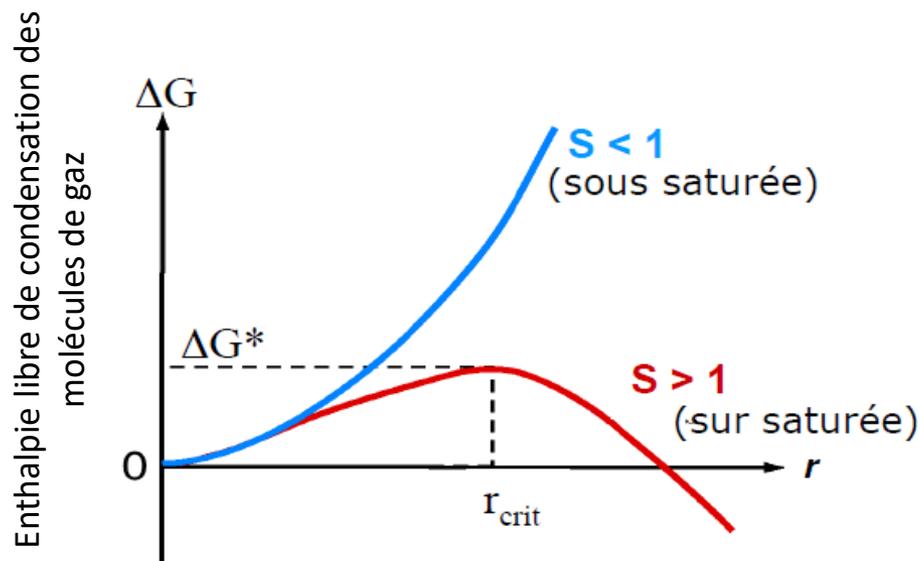
- Nucléation et condensation sont deux processus en compétition
- La nucléation domine quand le nombre de particules pré-existantes est faible
- La nucléation est encore un phénomène mal compris (difficultés expérimentales), mais a été mis en évidence dans différents milieux: forêt boréales et milieu marin

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Nucléation

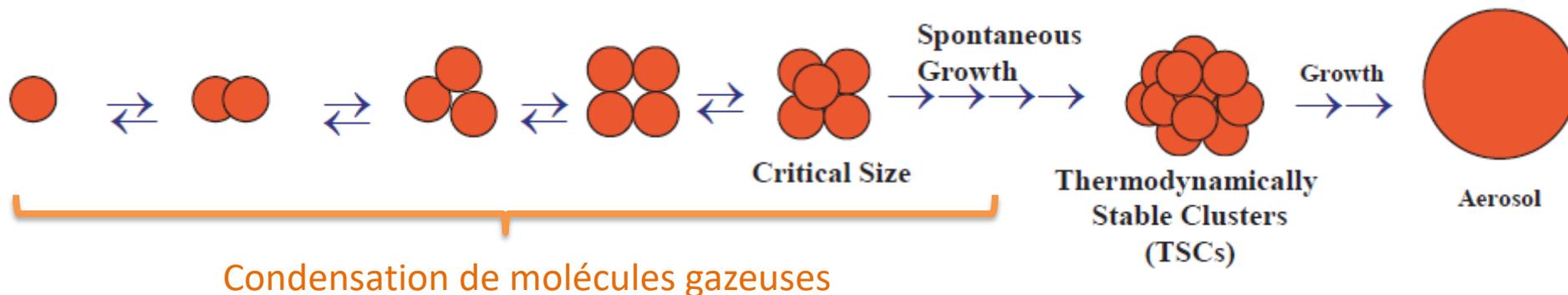


A partir du diamètre critique, l'agglomération des molécules gazeuses se fait spontanément pour former un « cluster » de stable

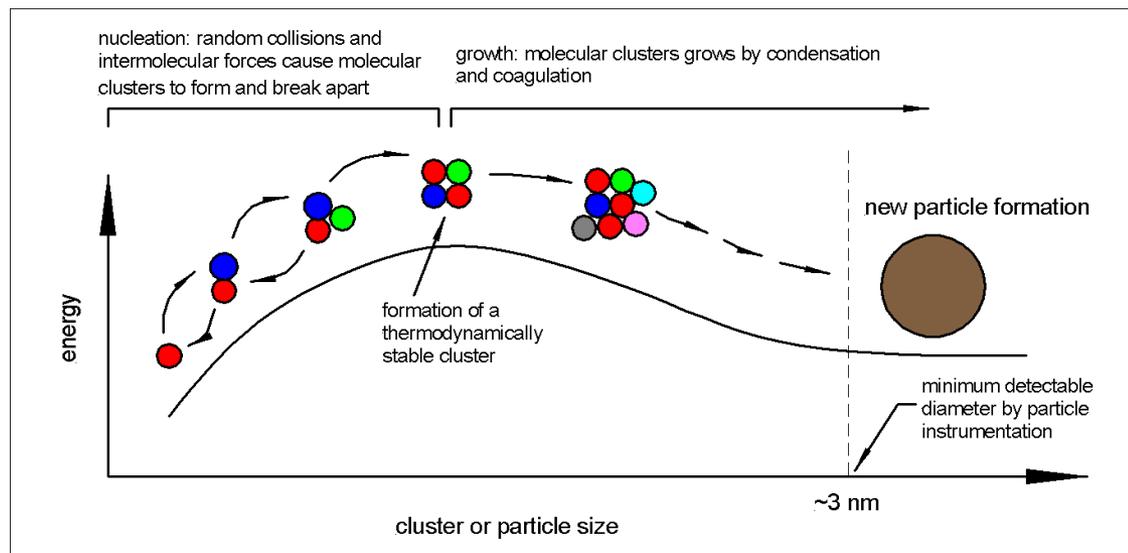


2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Nucléation

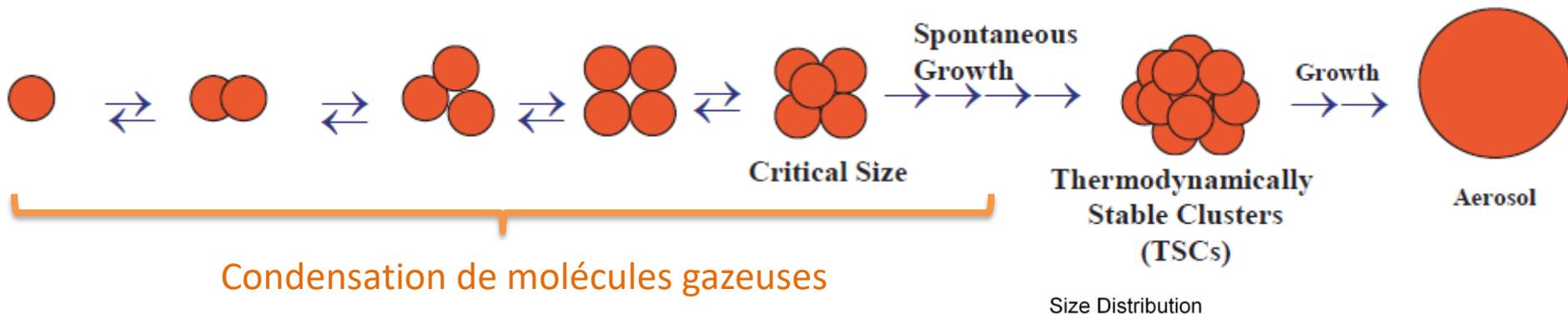


Les nouvelles particules, formées par nucléation, ont un diamètre initial typiquement de l'ordre de quelques nanomètres = **mode d'Aitken**



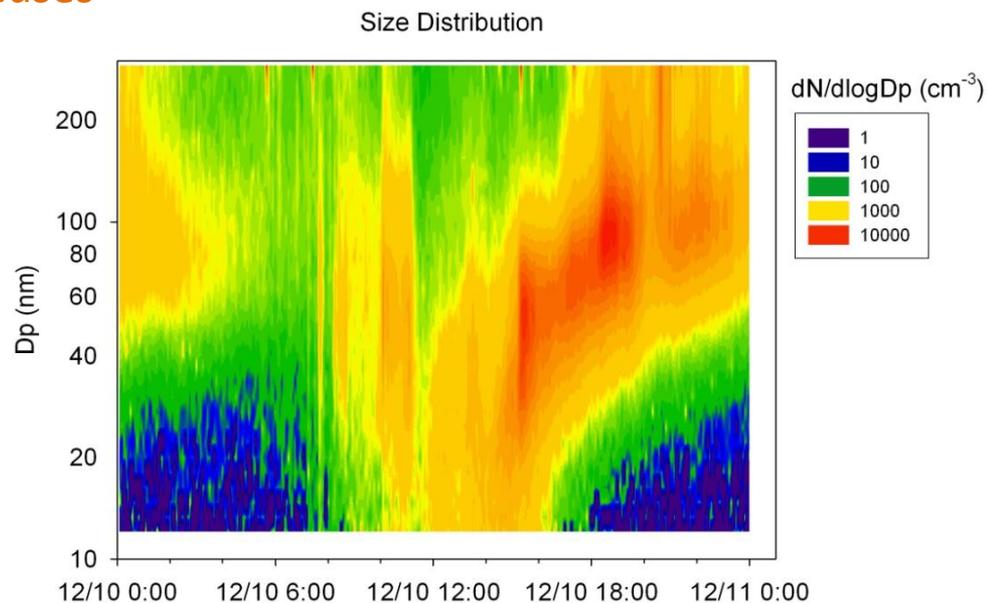
2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Nucléation



Nucléation observée sur le terrain:

- En atmosphères propres: stratosphère, troposphère libre
- En couche limite continentale: au dessus des forêts
- En couche limite marine



BEACHON Manitou Forest Observatory (Dec 10, 2008)

McMurry, Smith et al. in *Aerosol Measurement Techniques*, 2009.

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapas successives de formation d'un aérosol secondaire:

1. Oxydation de composés gazeux en composés semi-volatiles

➡ Voir Cours de Bernard Aumont

2. Processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire: **Si $P > P_{sat}$**

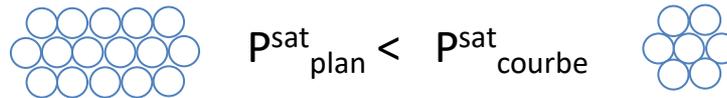
- Nucléation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène.
- Condensation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide:
 - Adsorption sur un aérosol pré-existant = interactions physique et/ou chimique entre la molécule en phase gaz et la surface
 - Absorption sur une particule pré-existante = dissolution de la molécule en phase gazeuse dans la phase liquide

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Condensation

Adsorption

Effet Kelvin: La pression saturante d'une espèce sur une surface incurvée excède toujours celle sur une surface plane:



Dans le cas de la condensation sur une particule pré-existante, on exprime la pression de vapeur saturante selon l'équation de Kelvin comme:.

$$P_S = P_0 e^{\frac{2\sigma M}{\rho R T r}}$$

où P_0 = pression saturante sur surface plane, σ = tension de surface de la particule, ρ = densité de la particule, M = masse molaire du gaz, r = rayon de la particule, R = constante des gaz parfaits, T = température (K)

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Condensation

Adsorption

Exemple:

-Exprimer P_s en fonction de P_0 dans le cas de la condensation de la vapeur d'eau sur une gouttelette d'eau de rayon $1 \mu\text{m}$?

- si le rayon est de 10 nm ?

Sachant qu'à $T=298\text{K}$ et pour $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
pour l'eau on a $\sigma = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$, $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$, $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Condensation

Adsorption

Cas de la condensation de l'eau pure à 25°C

Diamètre gouttelette	Rapport de saturation P_s/P_0
1 μm	1.001
0.01 μm	1.11

/100

X~100



- Plus le diamètre est petit, plus la pression saturante est grande
- La condensation est favorisée sur les particules de gros diamètres

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapes successives de formation d'un aérosol secondaire:

1. Oxydation de composés gazeux en composés semi-volatiles
➡ Voir Cours de Bernard Aumont
2. Processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire:
 - Nucléation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène.
 - Condensation = transfert de l'état gazeux à l'état particulaire par:
 - Adsorption sur un aérosol pré-existant = interactions physique et/ou chimique entre la molécule en phase gaz et la surface
 - Absorption sur une particule pré-existante = dissolution de la molécule en phase gazeuse dans la phase liquide

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Absorption

Produits d'oxydation de
composés gazeux

Hydrophiles

Hydrophobes



2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Loi de Henry

La concentration maximale d'un gaz en solution, en équilibre avec une atmosphère contenant ce gaz, est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz en ce point.

$$H = C_{i, liq} / P_i$$

H est la constante de Henry et dépend de la nature du gaz et de la température

$C_{i, liq}$ est la concentration maximale pouvant être dissous dans la goutte, elle est dite concentration à saturation

P_i = pression de i

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

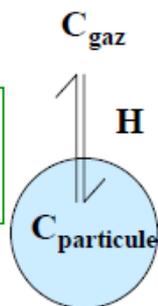
Absorption

Produits d'oxydation de
composés gazeux

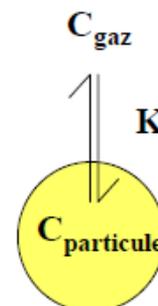
Hydrophiles

Hydrophobes

Loi de Henry pour la
phase aqueuse



Loi de Raoult pour la
phase particulaire



2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Absorption

En pratique, elle est décrite comme un équilibre gaz/particule:

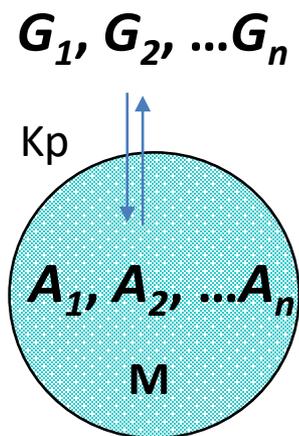
Coefficient de partage

$$K_p = \frac{A_i}{G_i M}$$

[Pankow, 1994]

Concentration à saturation

$$C^* = 1/K_p \sim P_{sat}$$



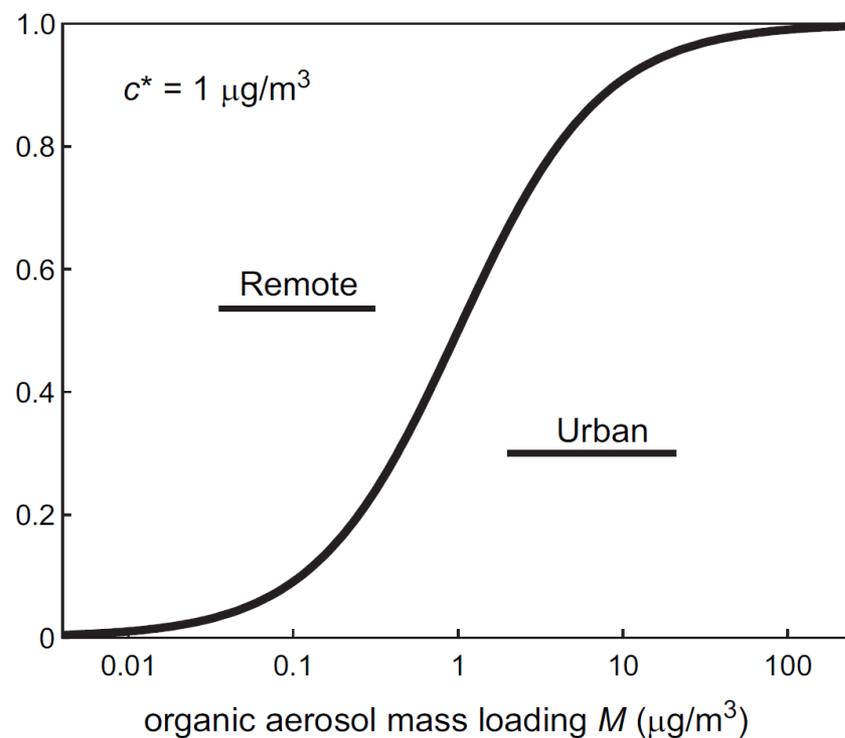
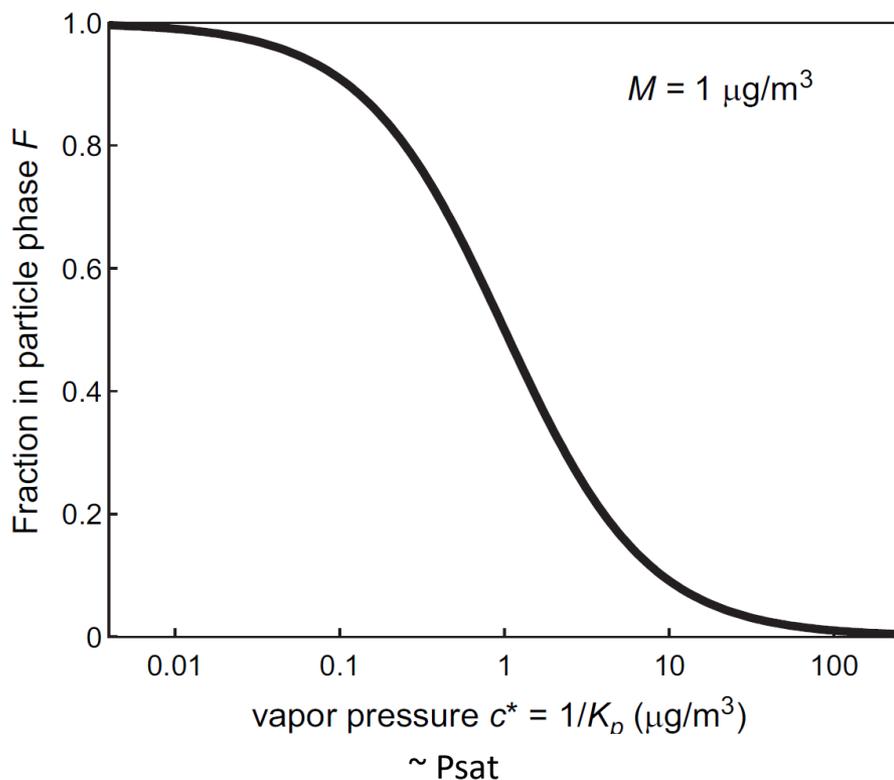
A_i et G_i = concentrations massiques de l'espèce i respectivement en phase particulaire et gazeuse

M = concentration massique en aerosol pré-existant

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

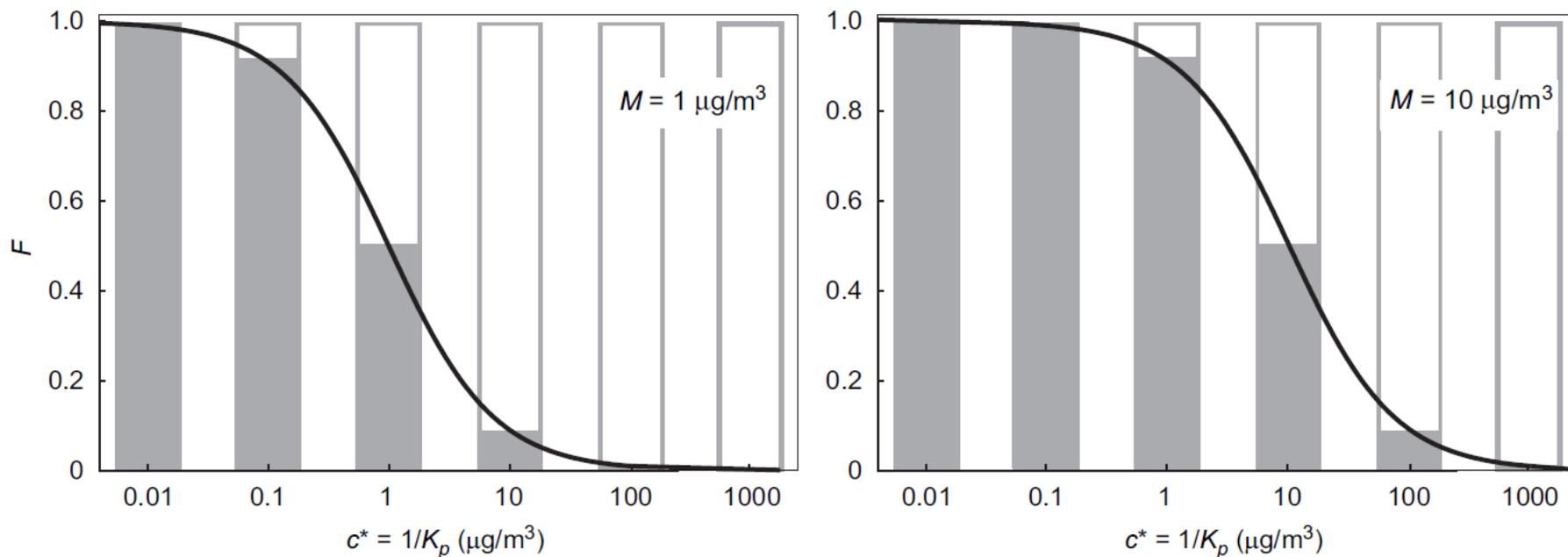
La valeur de la constante K_p va dépendre de plusieurs paramètres: température, type de particule servant de support à la condensation, nombre de particules..

$$F = \frac{P}{P + G} = \frac{MK_p}{1 + MK_p} = \frac{1}{1 + c^*/M}$$



2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Plus, il y a de particules pré-existante dans l'air, plus les espèces moins semi-volatiles peuvent condenser:



Kroll and Seinfeld, 2008

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Loi de Raoult

La loi de Raoult permet d'expliquer comment la composition de la phase condensée joue sur le phénomène de condensation.

En effet la loi de Raoult décrit comme la valeur de P_{sat} évolue si le constituant est en mélange dans la phase condensée:

$$P_{sat} = x_A \gamma_A P_{sat, pur}$$

P_{sat} la pression de vapeur saturante de A

γ_A le coefficient d'activité de A en solution (=1 si idéal)

x_A la fraction molaire de A dans la phase condensée.

• Ainsi s'il y a équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire:

- cas d'une particule ne contenant qu'une espèce A ($x_A = 1$): $P_{sat} = P_{sat, pur}$

- cas où A et B présents dans la particule ($x_A + x_B = 1$)

$$P_{sat} = (1 - x_B) P_{sat, pur}$$

où x_B = fraction molaire de B dans la phase condensée

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

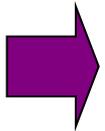
Loi de Raoult

$$P_s = x_i \gamma_i P_{sat, pur}$$

P_{sat} la pression de vapeur saturante de A

γ_A le coefficient d'activité de A en solution (=1 si idéal)

x_A la fraction molaire de A dans la phase condensée.



Si un composé B est dissout dans la particule, la pression de vapeur saturante de A est diminuée → le grossissement de la particule est favorisée.

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapes successives de formation d'un aérosol secondaire:

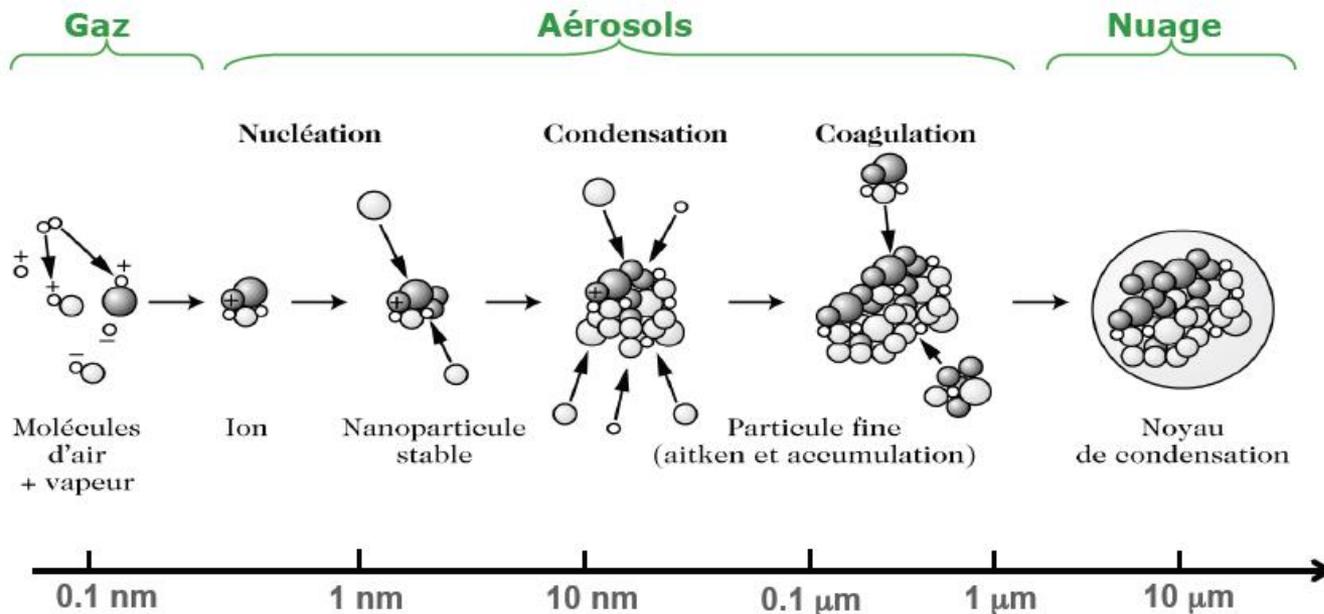
1. Oxydation de composés gazeux en composés semi-volatiles
➡ Voir Cours de Bernard Aumont
2. Processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire:
 - Nucléation = transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène.
 - Condensation = transfert de l'état gazeux à l'état particulaire par:

Sur aérosols grossiers • Adsorption sur un aérosol pré-existant = interactions physique et/ou chimique entre la molécule en phase gaz et la surface

Sur aérosols secondaires • Absorption sur une particule pré-existante = dissolution de la molécule en phase gazeuse dans la phase liquide

2.2. Les aérosols secondaires: Formation

Etapas de formation d'un aérosol secondaire



Temps caractéristiques:

	Urbain	Rural	Marin	Tropo. libre
Condensation	1s - 1h	30mn-1h	1-10h	2-20h
Coagulation ($0.03 \mu m +$ autres)	1h-2jours	1-5 jours	10-30 jours	1-5 jours
Depot $D_p=0.03 \mu m$	10h-10jours	1 mois	10h-10jours	-
Depot $D_p=0.3 \mu m$	1 mois	1 mois	1 mois	-
Transport	2-5 jours	1-2 semaines	1-2 semaines	3jours-2 semaines

2.2. Les aérosols secondaires

On distingue les aérosols secondaires formées par des composés:

minéraux



Sulfate, nitrate,
ammonium

**Les sels minéraux
secondaires**

organiques



Composés contenant C, O, H, N, S

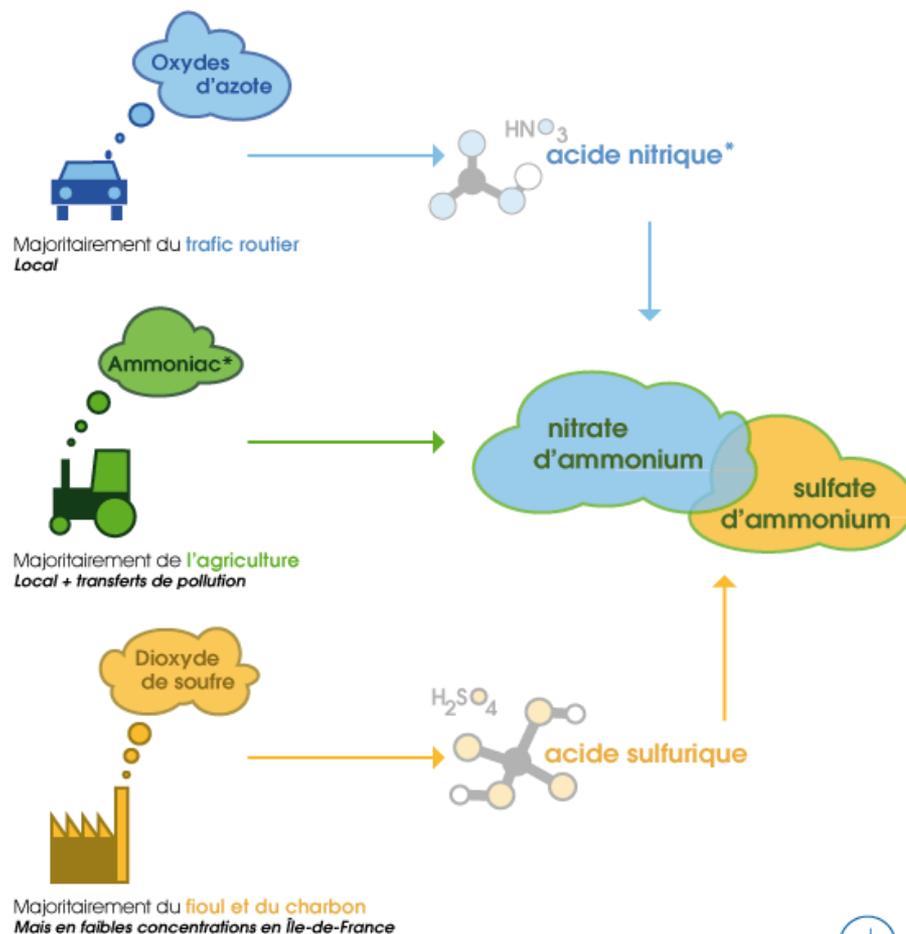
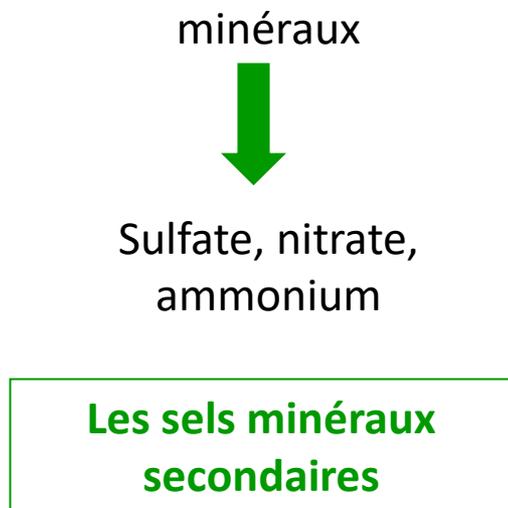
Composés souvent poly-fonctionnels :

- hydrocarbures C_xH_y : saturés, insaturés, aromatiques
- alcools (R-OH), éthers (R-O-R'),
- aldéhydes (R-CHO), cétones (R-CO-R')
- acides carboxyliques (R-COOH), esters (R-COOR')
- thiols et autres fonctions soufrées,
- amines et autres fonctions azotés...

Les AOS

2.2. Les aérosols secondaires

On distingue les aérosols secondaires formées par des composés:



2.2.2 Les sulfates

- **Sources primaires: SO_2 , H_2SO_4 , DMS**
 - Combustion charbon et fioul (usine thermique/chauffage...)
 - usine d'A. sulfurique ou volcan ou d'utilisation de minerai sulfaté
 - Océan

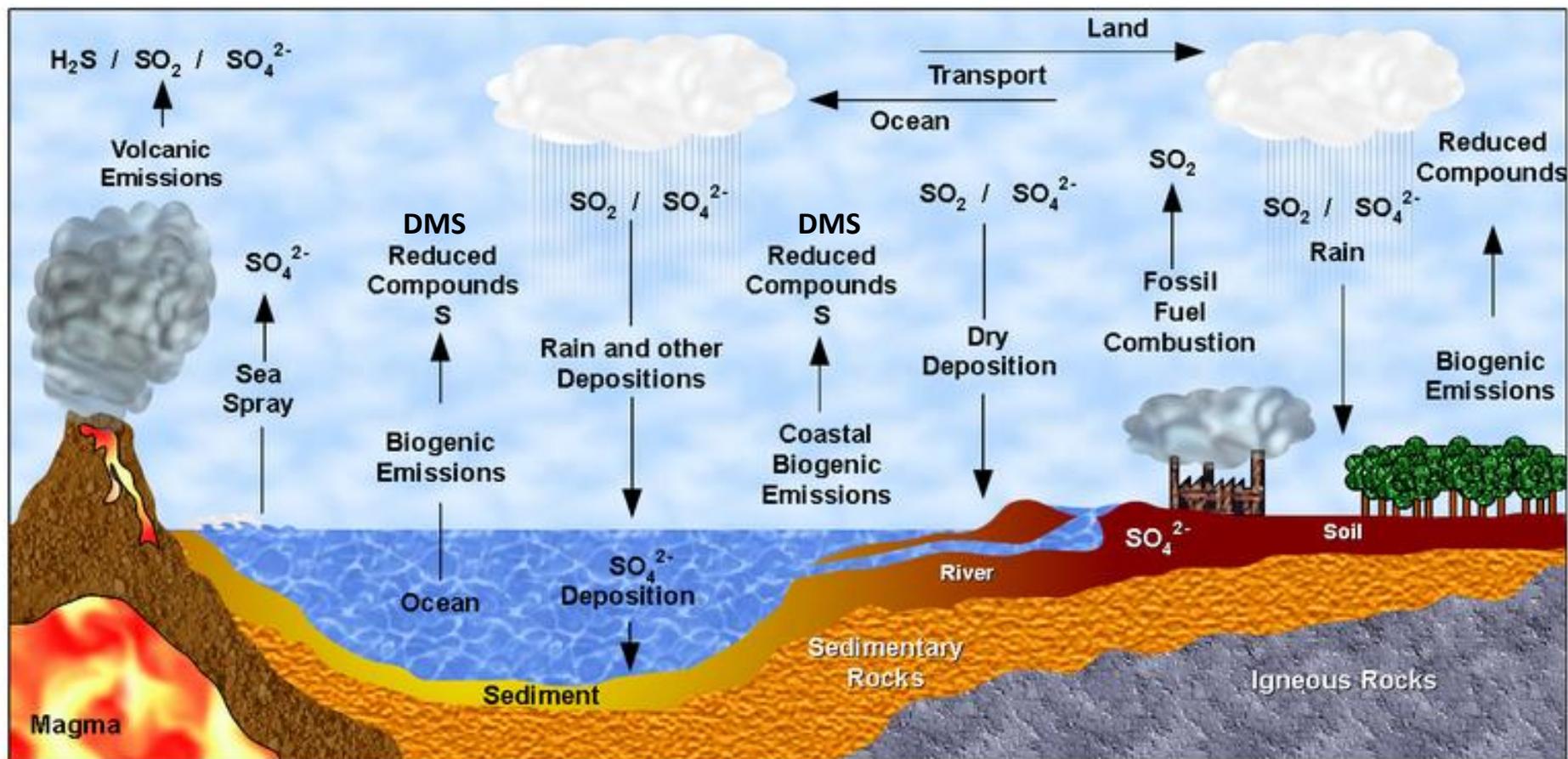


- **Composés semi-volatiles: H_2SO_4**



- **avec +/- de neutralisation par (NH_4^+) :**
 - A. sulfurique (H_2SO_4), le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), le sulfate d'ammonium hydrogéné (NH_4HSO_4), letovicite ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$)
 - En général dans une particule, mélange de ces différentes formes
 - Possibilité d'avoir des "double" sels: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + sulfate métallique (MSO_4)

2.2.2 Les sulfates



Cycle du soufre

2.2.2 Les sulfates

Increasing oxidation number (oxidation reactions)

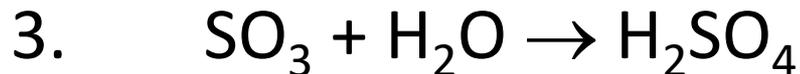


-2	+4	+6
FeS₂ Pyrite	SO₂ Sulfur dioxide	H₂SO₄ Sulfuric acid
H₂S Hydrogen sulfide		SO₄²⁻ Sulfate
(CH₃)₂S Dimethylsulfide (DMS)		
CS₂ Carbon disulfide		
COS Carbonyl sulfide		
	 source anthropique majeure	

2.2.2 Les sulfates

Voies d'oxydation du SO₂:

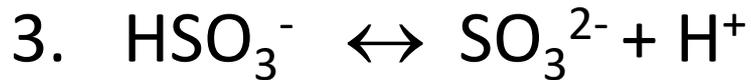
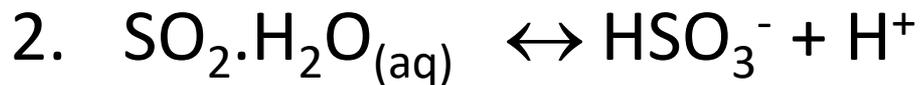
– En phase gazeuse: la voie la plus rapide avec le radical OH



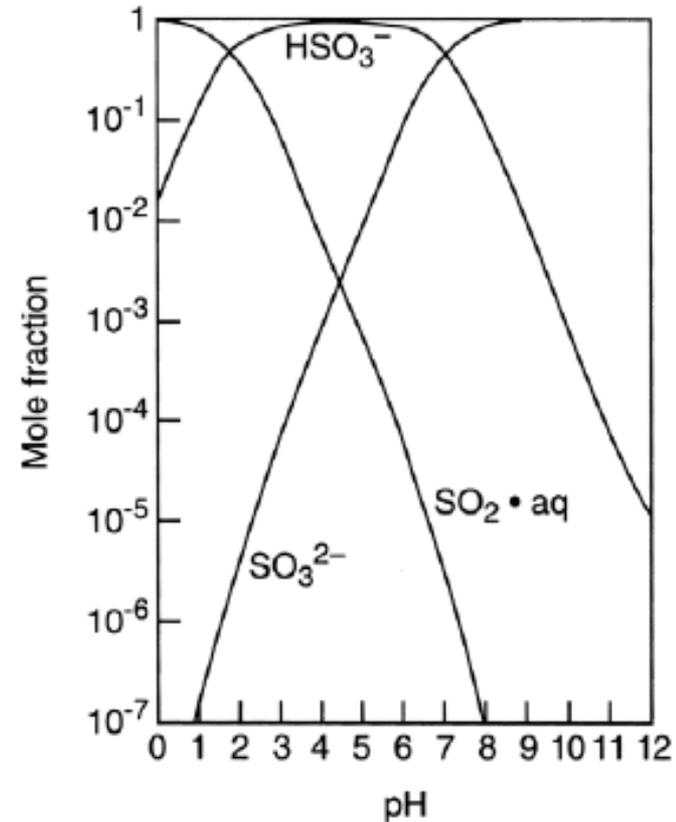
Pour $[\text{OH}] = 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, la vitesse d'oxydation est de 1.6%/heure

2.2.2 Les sulfates

– En phase aqueuse: SO_2 très soluble

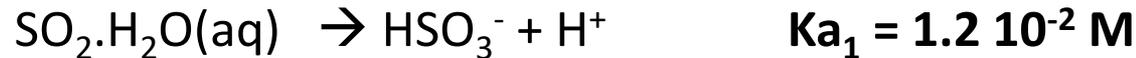
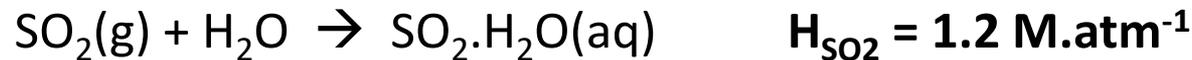


↓
Equilibre dépendant
du pH de la goutte



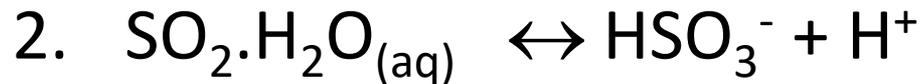
2.2.2 Les sulfates

Considérons un nuage dans une zone polluée avec une fraction molaire de SO_2 de 10 ppb et $P=1$ atm, en supposant que l'acidité n'est liée qu'à la dissolution du SO_2 dans la goutte, quel sera le pH des gouttes nuageuses?



2.2.2 Les sulfates

– En phase aqueuse: SO_2 très soluble

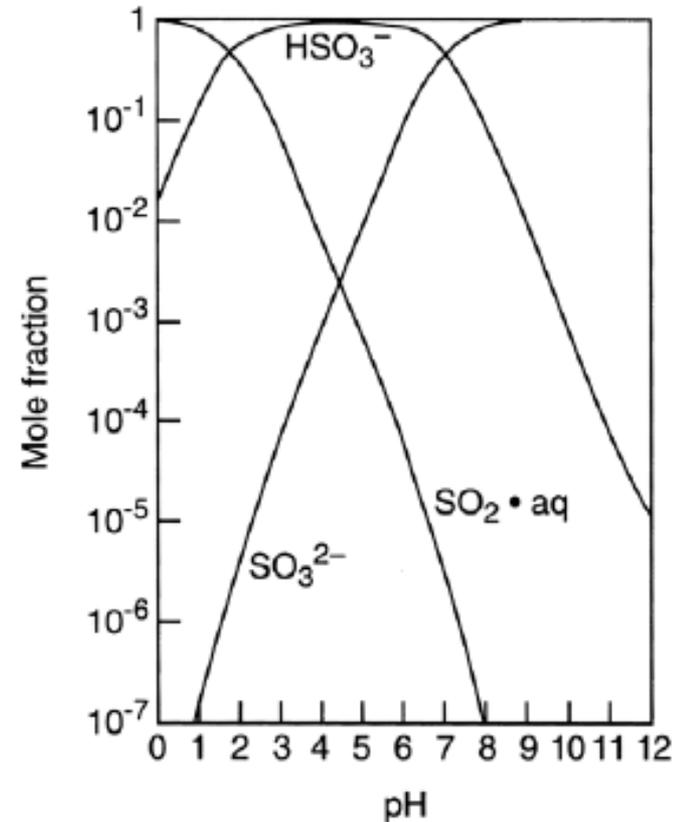


4. Oxydation de S(IV) en SO_4^{2-} via les oxydants dans la goutte:

H_2O_2 , O_3 , OH° si pH autour de 6

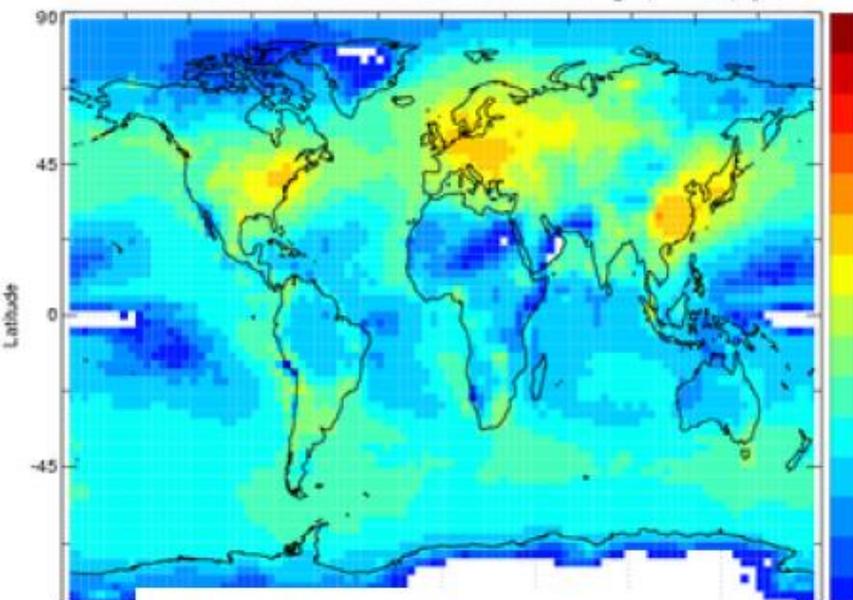
H_2O_2 si pH < 3

5. Libération de SO_4^{2-} en phase gazeuse

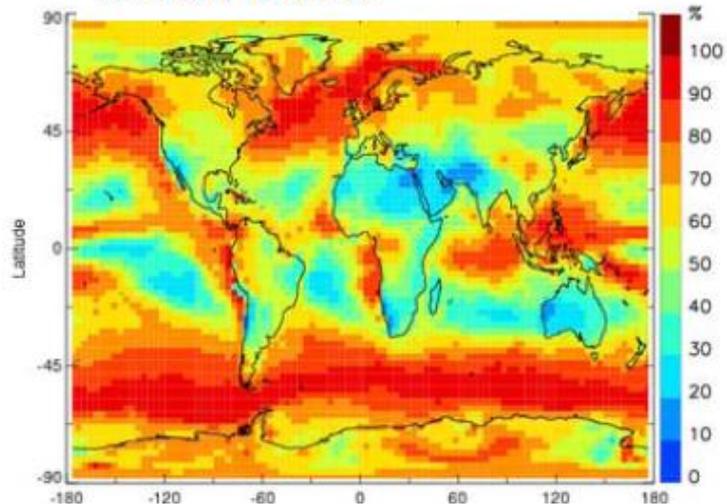


Sulphate Aqueous phase formation

LSCE Mean: $8.60639E-02$ gS/m²/year

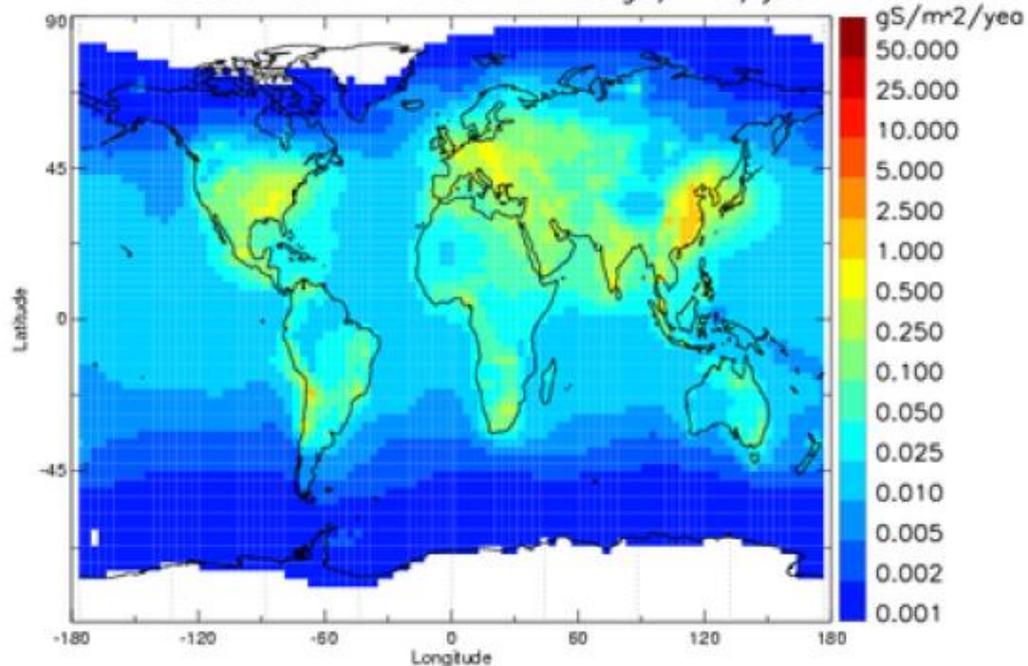


Cloud Cover



Gas-phase formation

LSCE Mean: $4.46041E-02$ gS/m²/year

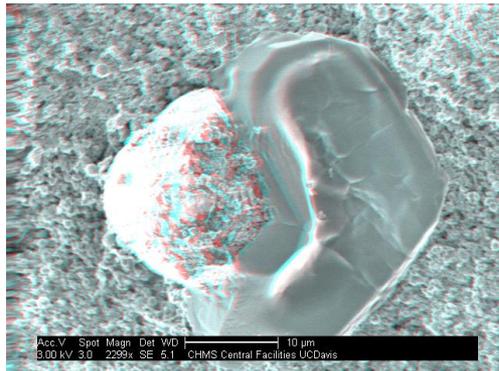


2.2.2 Les sulfates

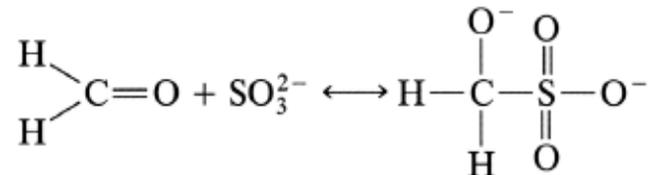
Nucléation/Condensation

Condensation d'autres gaz à faible pression de vapeur:

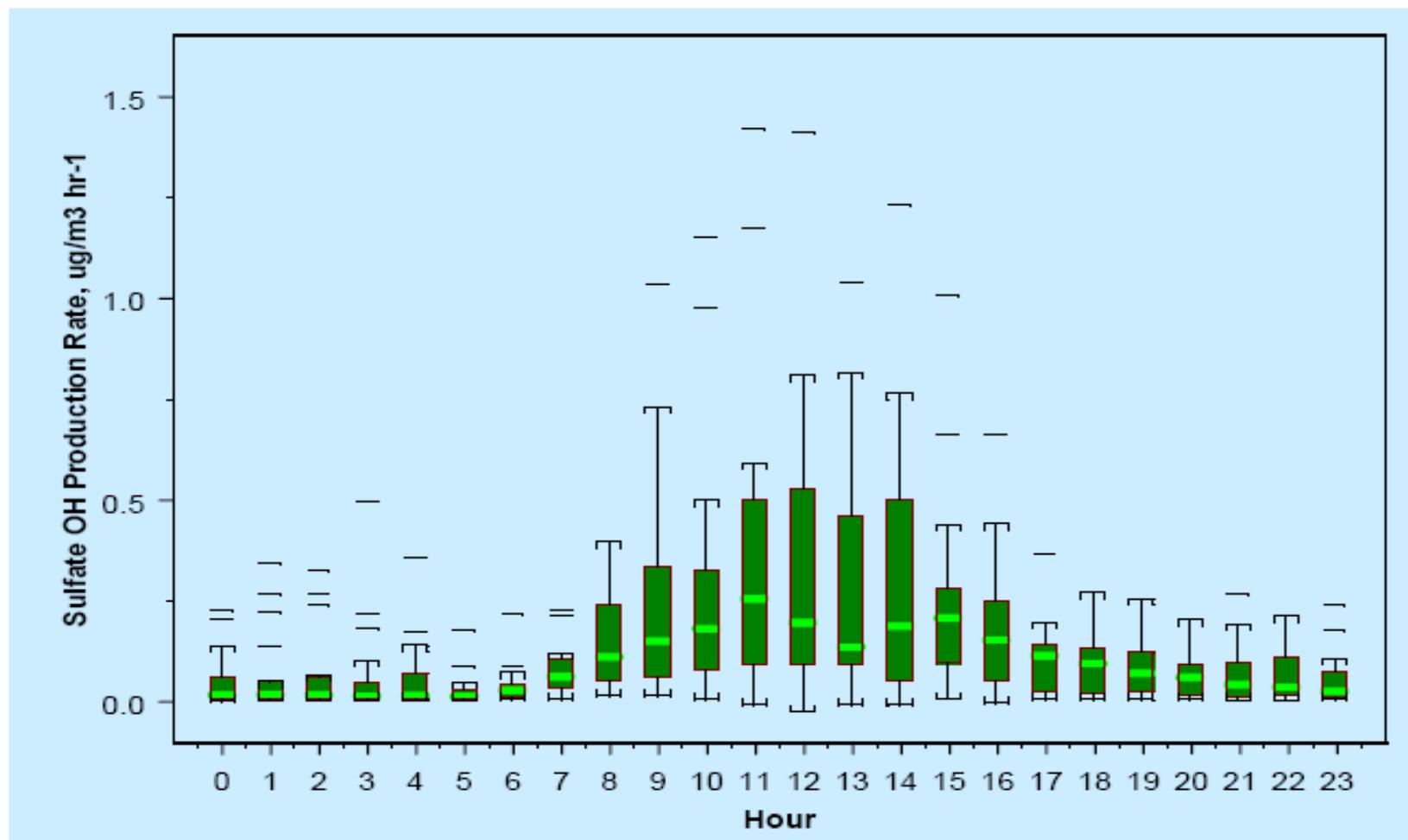
1. Neutralisation par l'Ammoniaque: (NH_3)
 - Bisulfate d'ammonium NH_4HSO_4
 - Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - Letovicite $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
2. Réactions avec des espèces nitrées (HONO_2)
3. Réactions avec des composés organiques: formaldéhyde par ex.



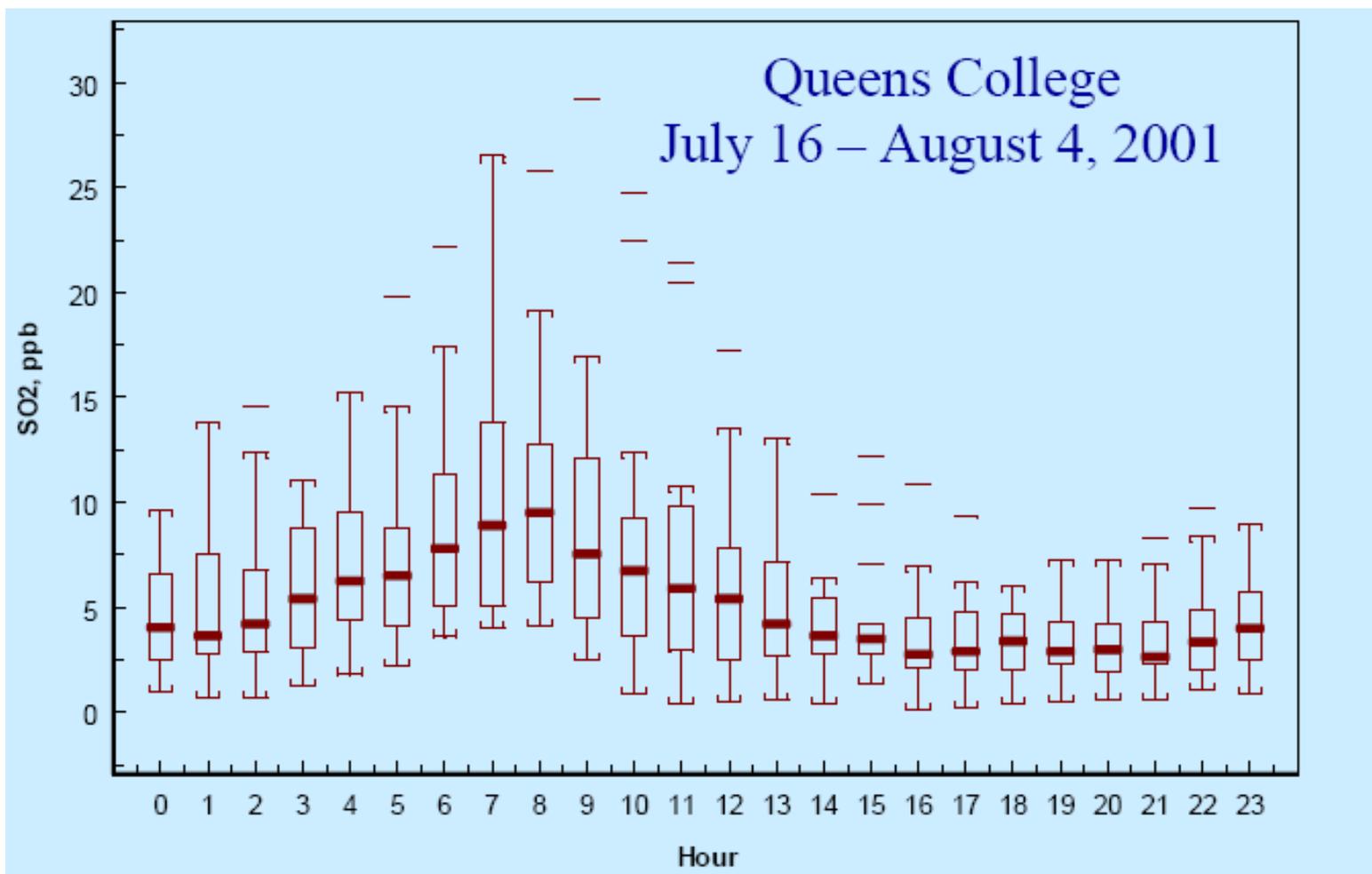
organosulfate



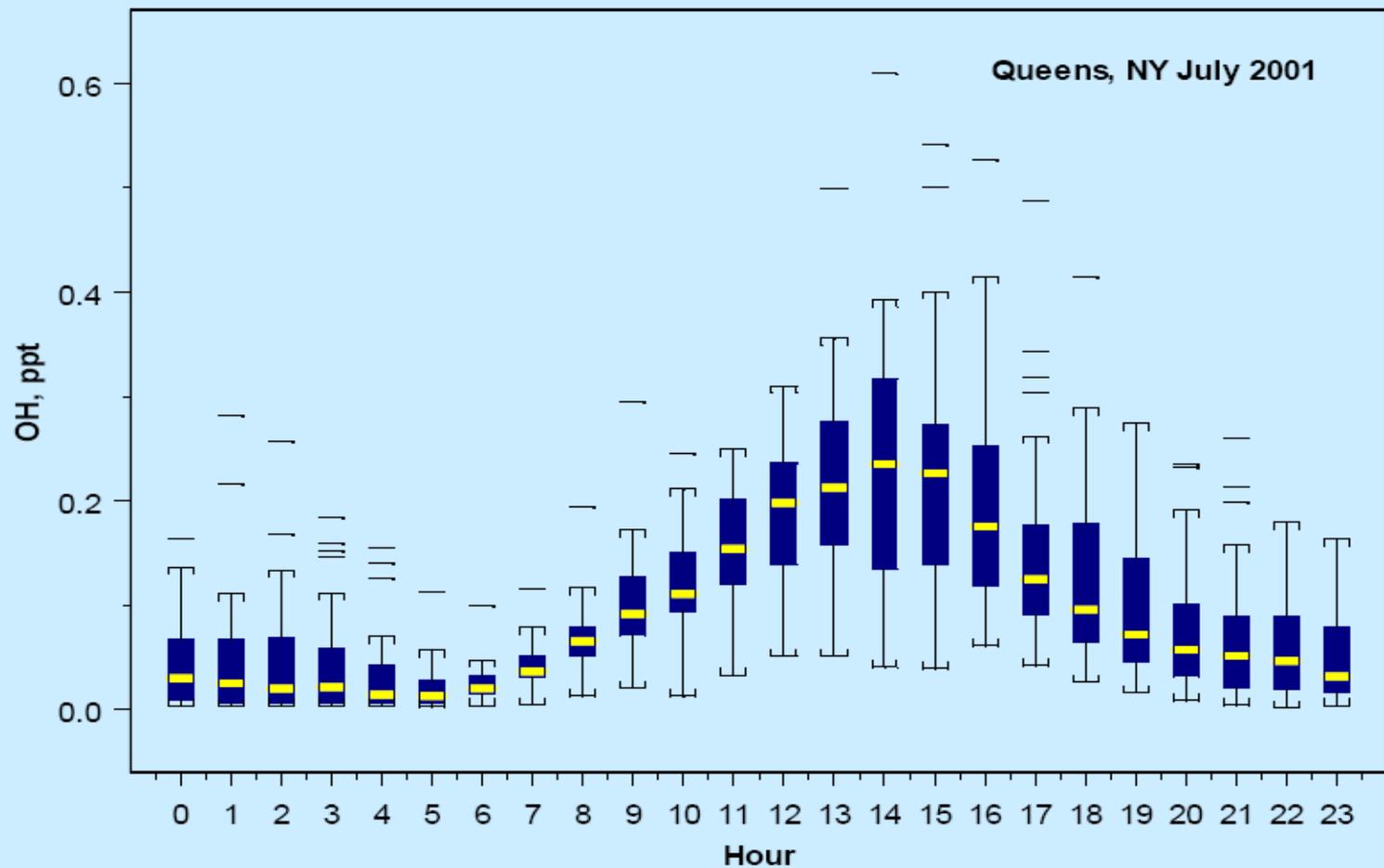
2.2.2 Les sulfates



2.2.2 Les sulfates



2.2.2 Les sulfates



2.2.2 Les sulfates

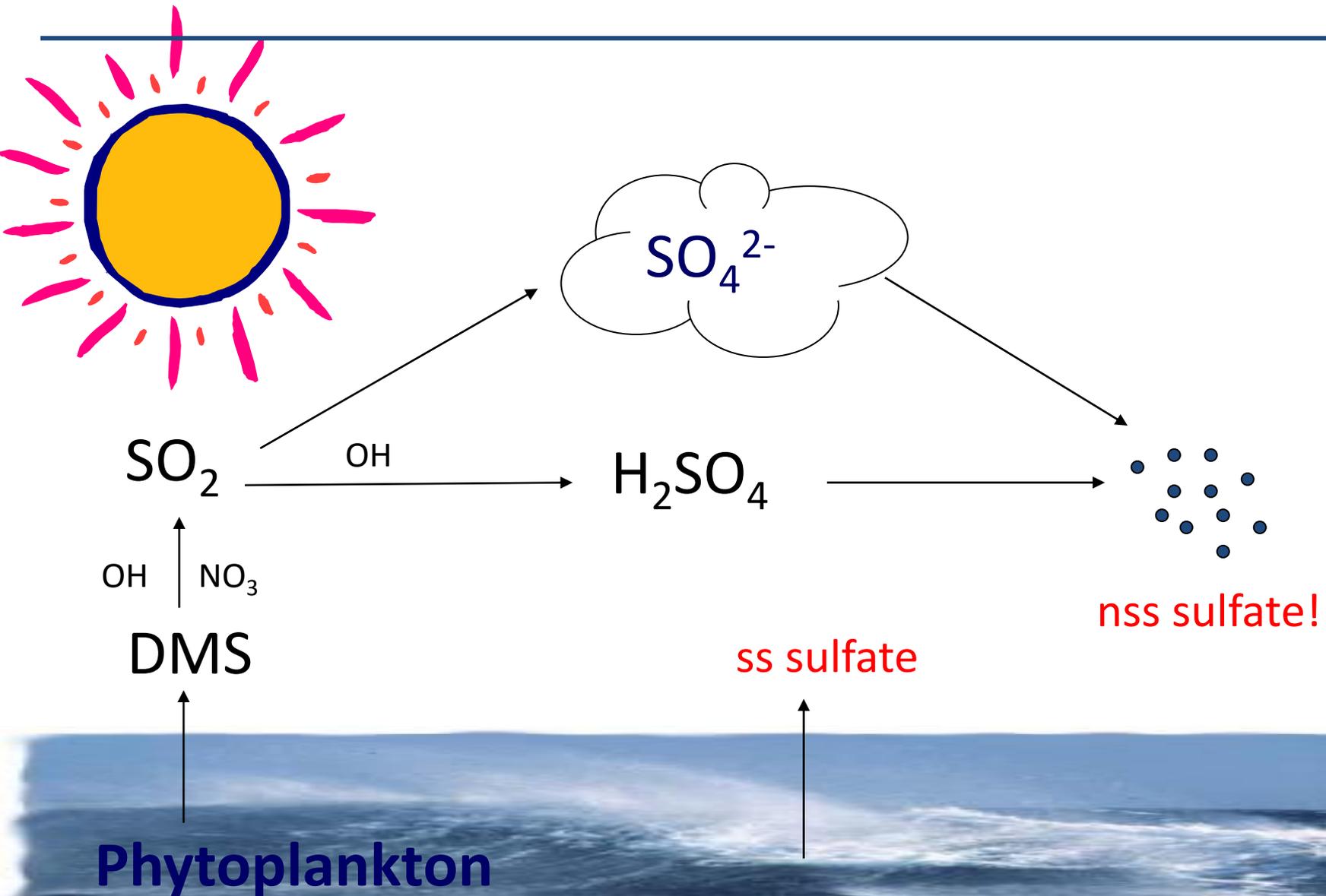
Increasing oxidation number (oxidation reactions)



-2	+4	+6
FeS₂ Pyrite	SO₂ Sulfur dioxide	H₂SO₄ Sulfuric acid
H₂S Hydrogen sulfide		SO₄²⁻ Sulfate
(CH₃)₂S Dimethylsulfide (DMS)		
CS₂ Carbon disulfide		
COS Carbonyl sulfide		

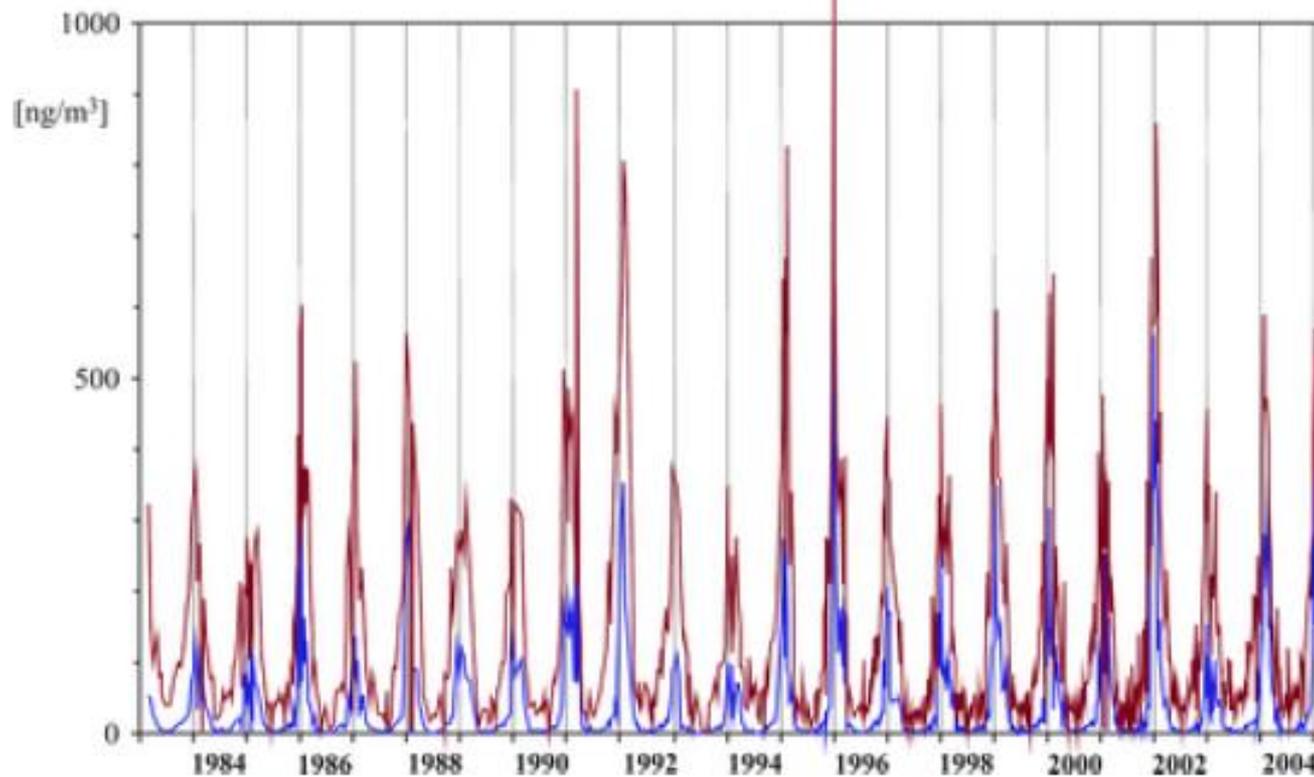
← Source naturelle

2.2.2 Les sulfates



2.2.2 Les sulfates

DMS (bleu) et nss sulfate (rouge)



Mesures faites en Antarctique (Minikin et al., 2005)

2.2.2 Les sulfates

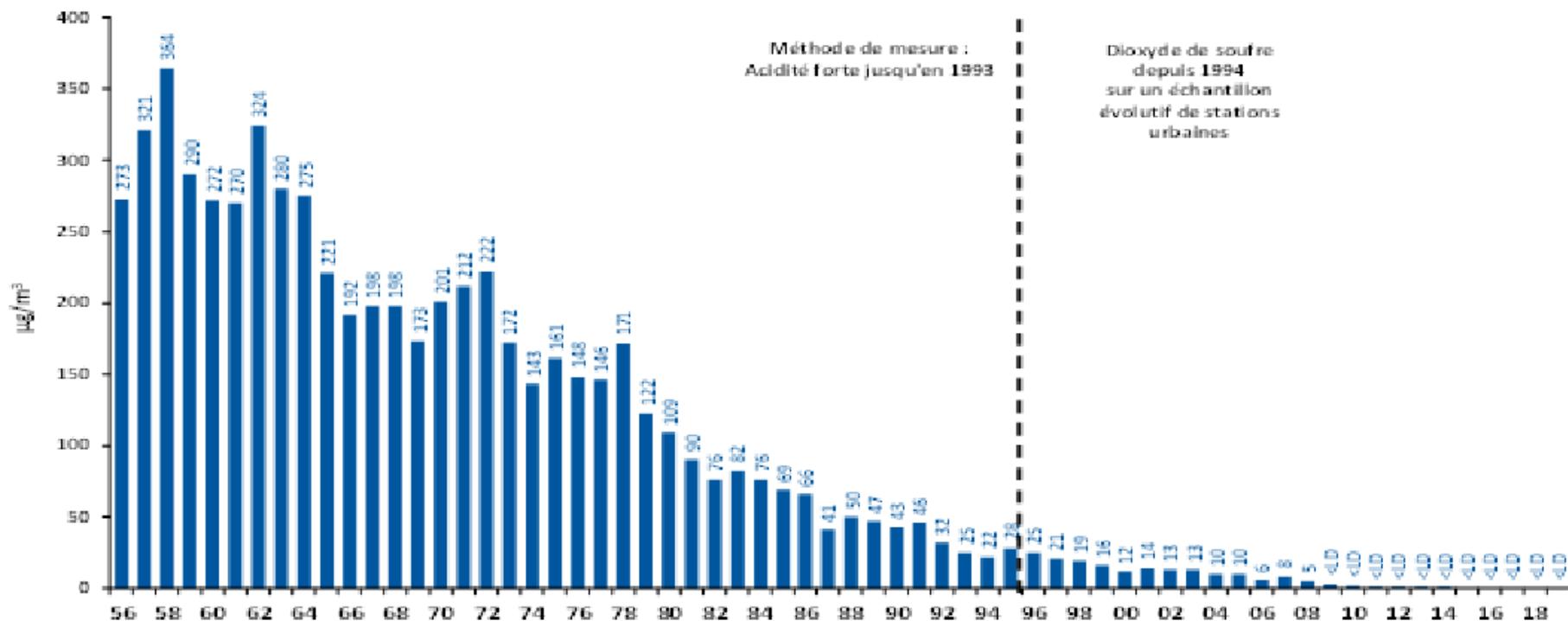
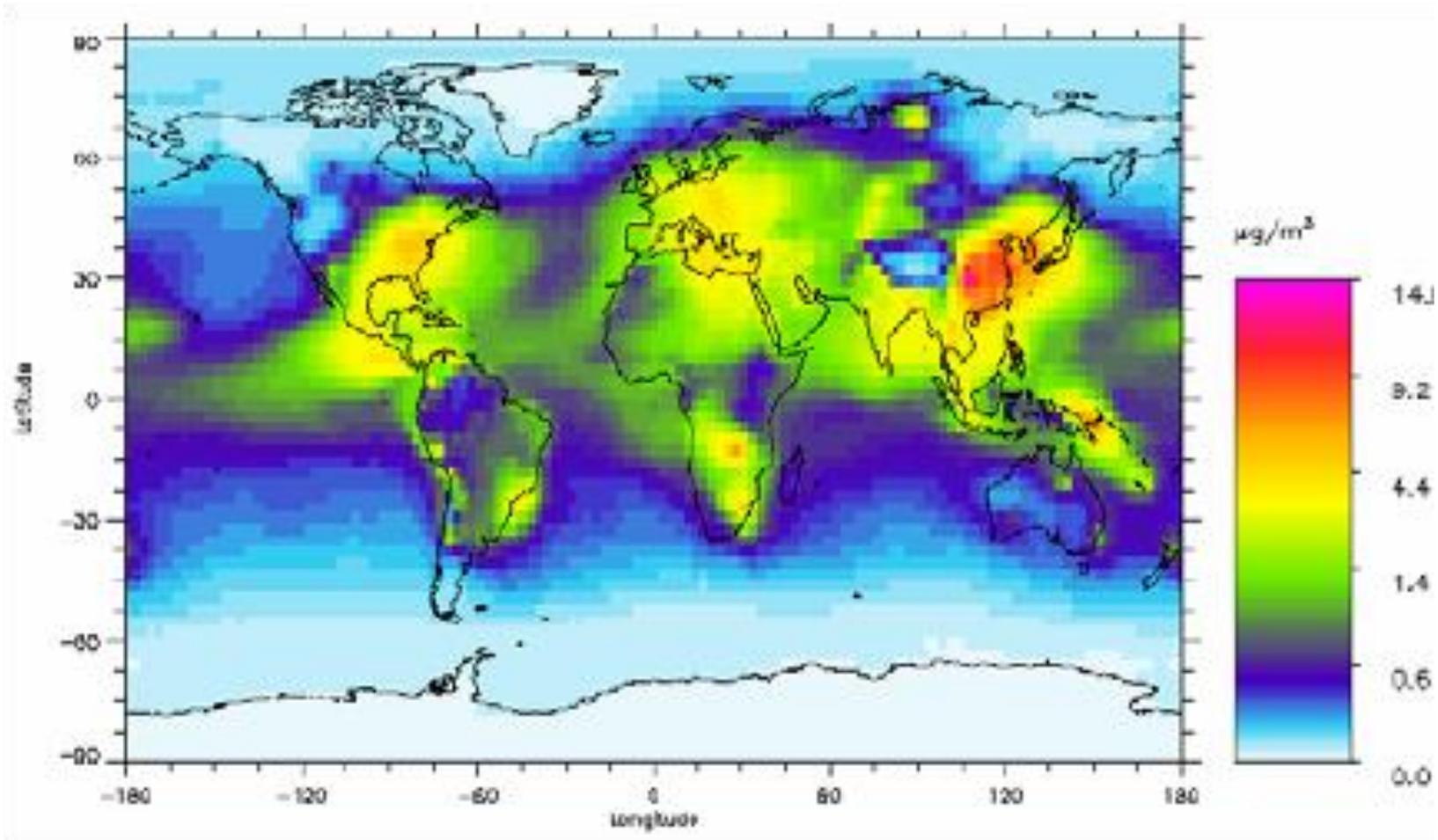


Figure 10 : Evolution des concentrations moyennes hivernales de dioxyde de soufre (SO_2) à Paris depuis l'hiver 1956-1957

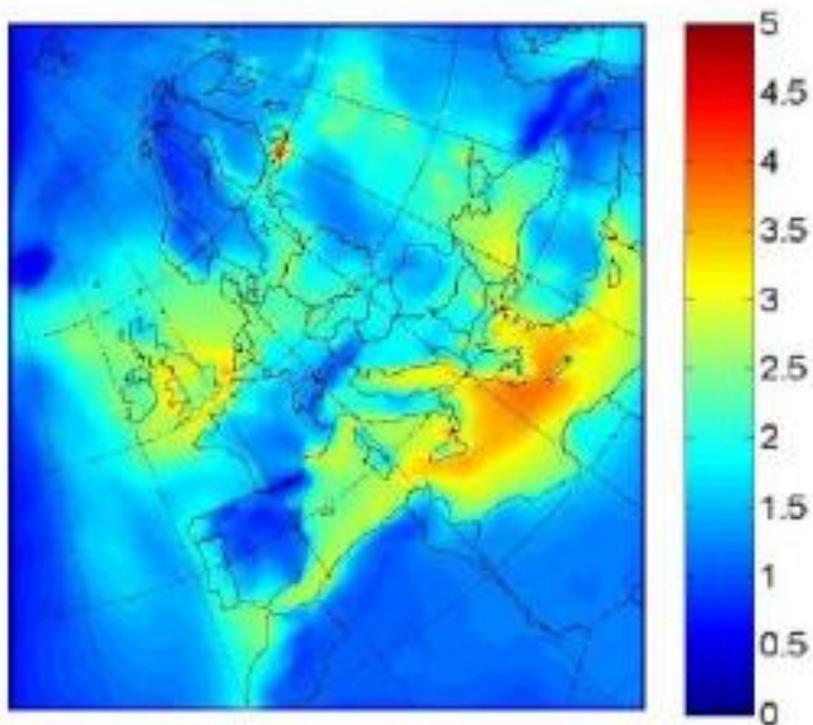
AIRPARIF, Etude PM 2021

2.2.2 Les sulfates

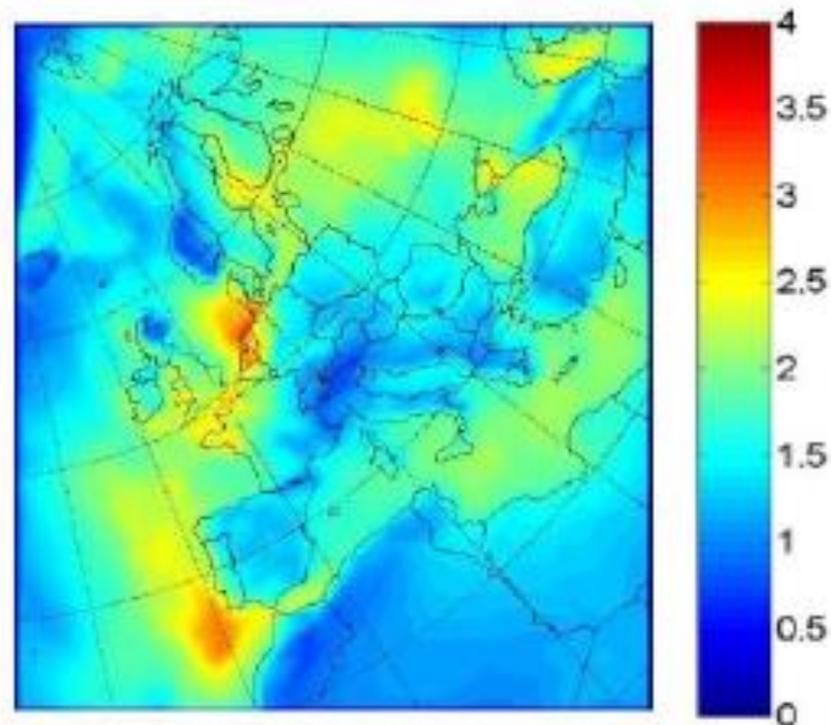
Concentration massique en aérosols sulfates



2.2.2 Les sulfates



(g) Sulfate - Summer

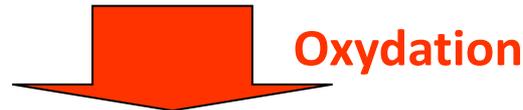


(h) Sulfate - Winter

Répartition des aérosols sulfate en Europe (Megaritis et al., 2013)

2.2.3 Les nitrates

- **Sources primaires: NO, NO₂, N₂O₅, et HNO₃**
 - Trafic routier, production d'énergie
 - Utilisation des engrais azotés



- **Composés moins volatiles: HNO₃**

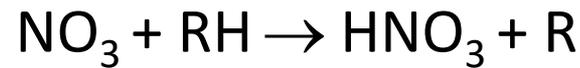


- **avec +/- de neutralisation par (NH₄⁺) ou réaction avec NaCl/carbonate de calcium:**
 - HNO₃ n'a pas une faible pression de vapeur, nucléation plus difficile que H₂SO₄
 - le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃), nitrate de sodium (NaNO₃), nitrate de calcium (Ca(NO₃)₂)
 - (NH₄NO₃): volatile -> "redissociation" possible -> artefact de mesure

2.2.3 Les nitrates

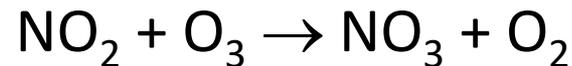
Voies d'oxydation du NO_2

1. En phase gazeuse:

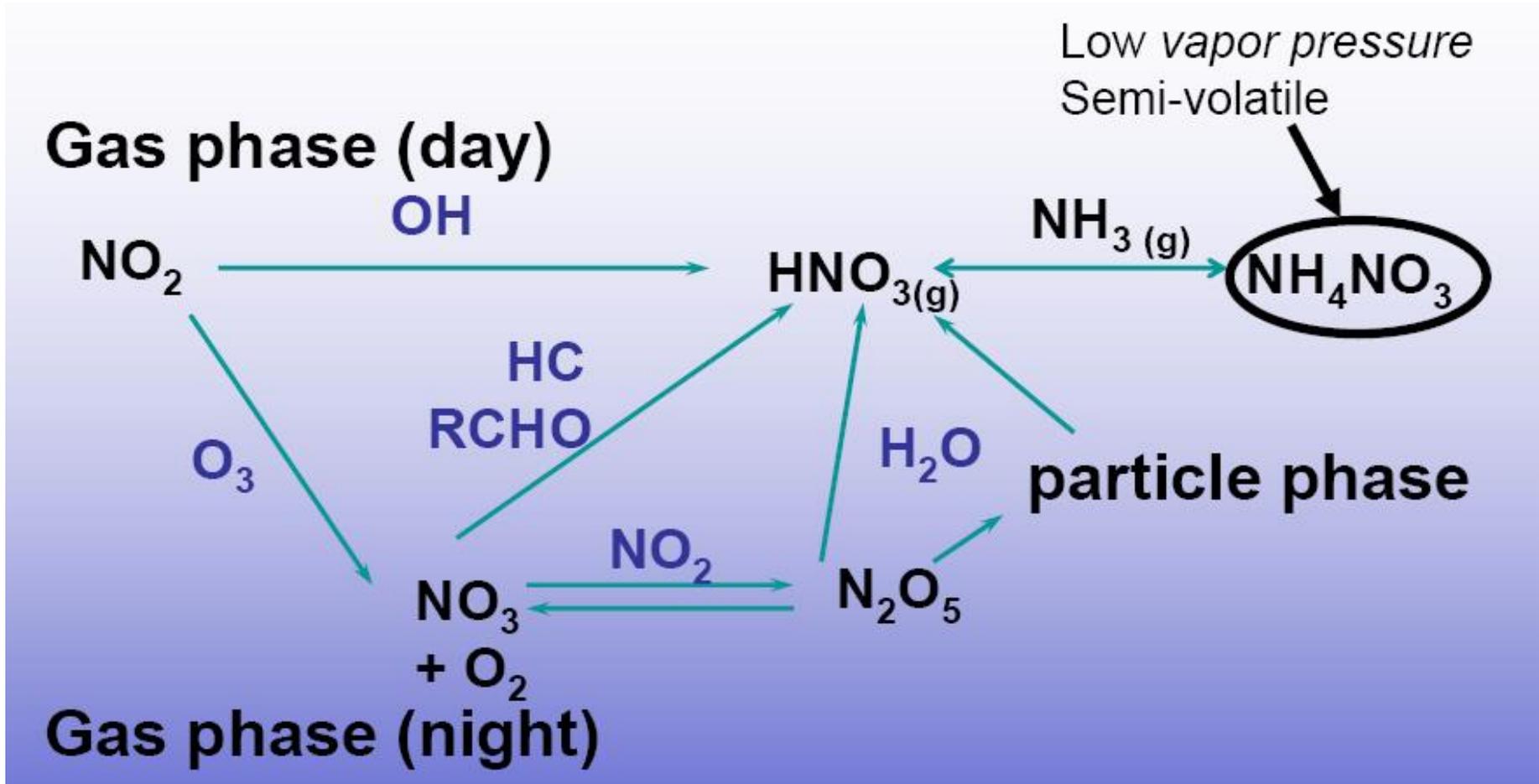


Pour $[\text{OH}] = 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, la vitesse d'oxydation est de 20%/heure

2. En phase gazeuse et aqueuse:



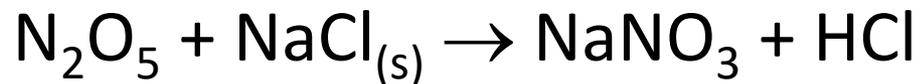
2.2.3 Les nitrates



2.2.3 Les nitrates

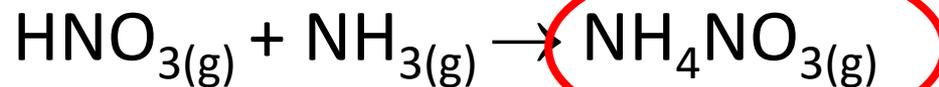
Nucléation/Condensation

- en milieu maritime/terrigène:



Condensation
hétérogène:
Mode grossier

- en milieu anthropique:

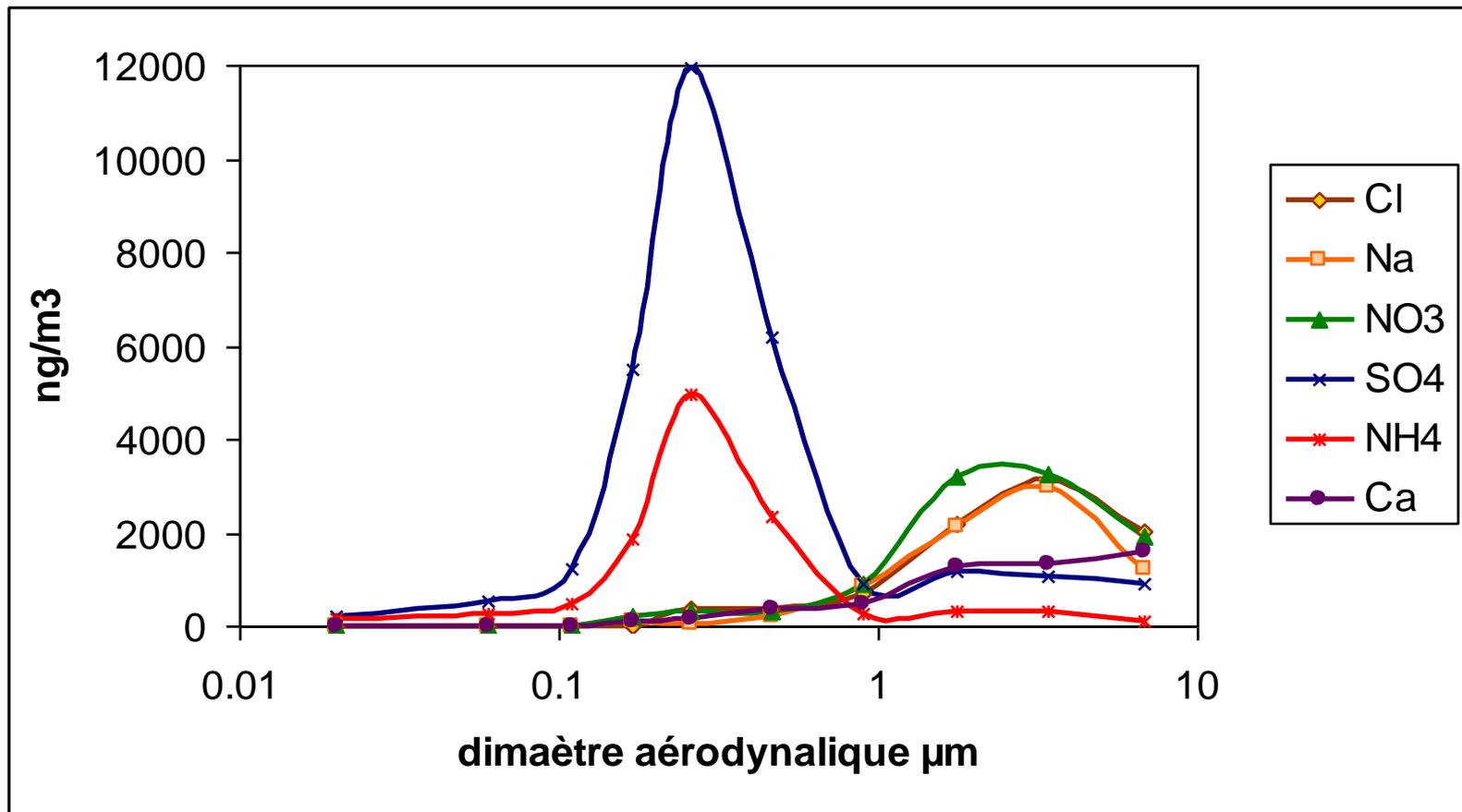


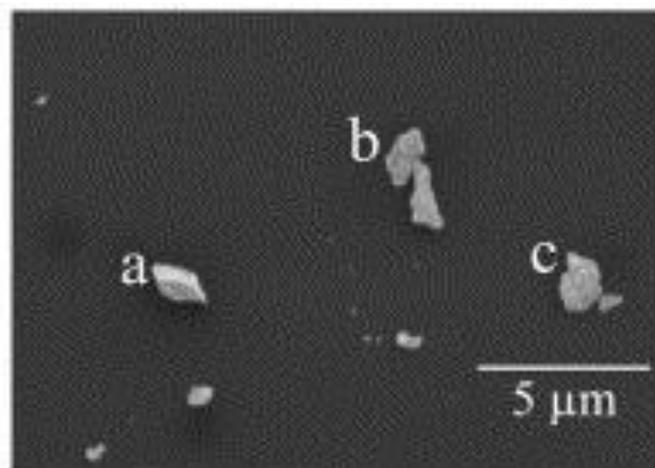
Nucléation
homogène:
Mode fin

Semi-volatile: condensation en
particules nitrate

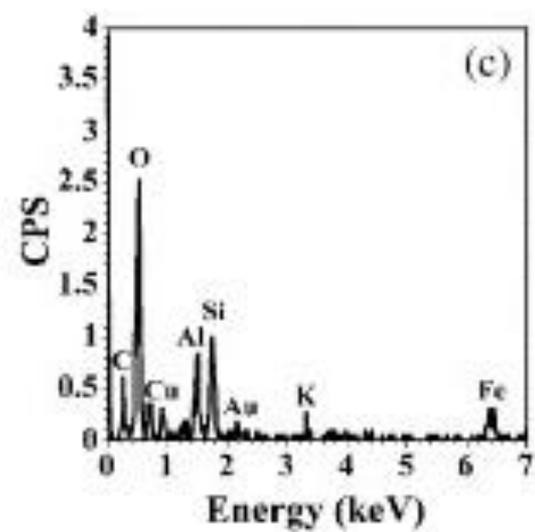
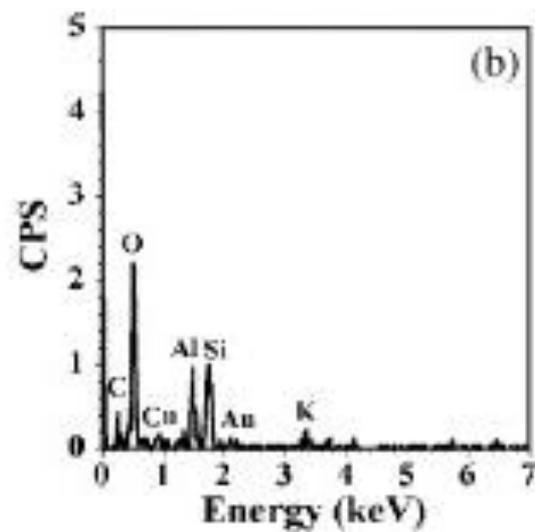
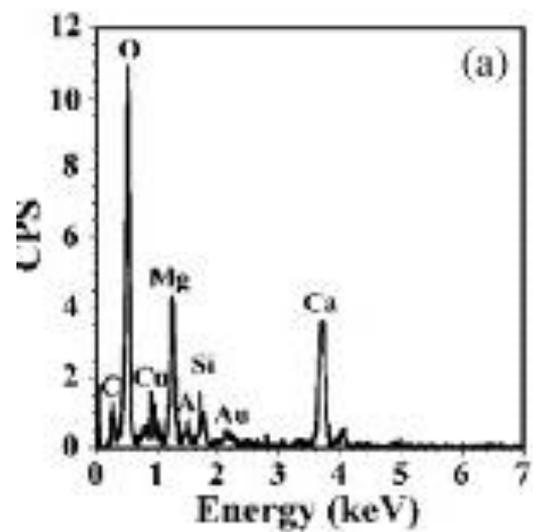
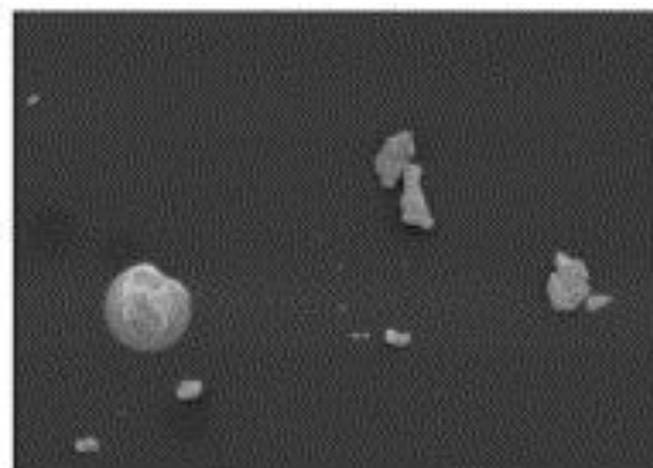
2.2.3 Les nitrates

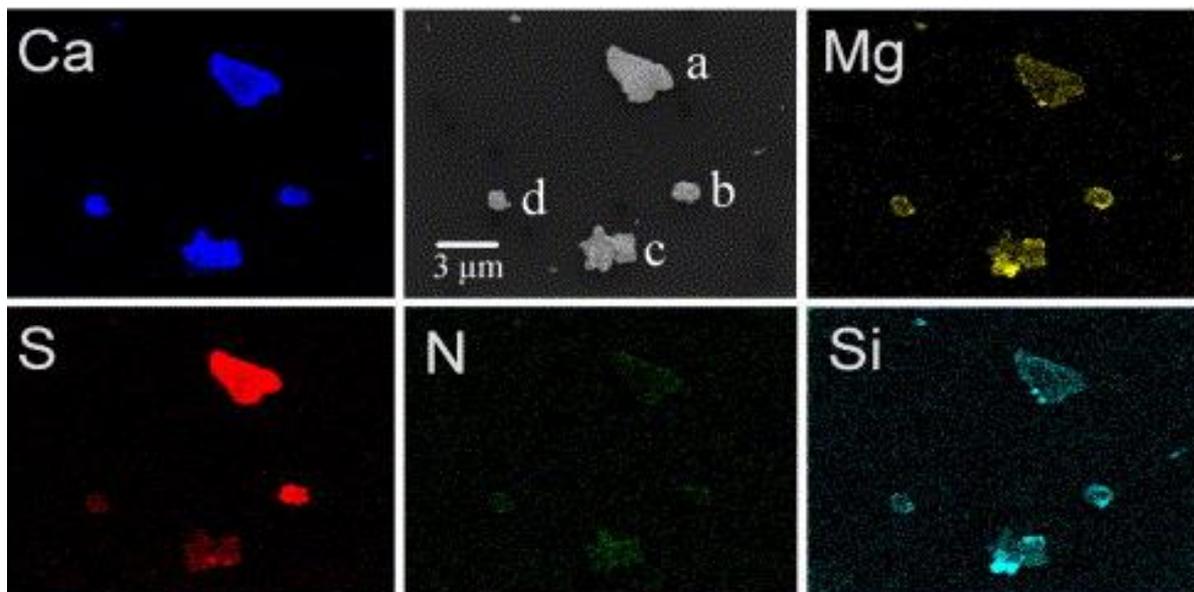
Composition chimique d'aérosols résolue en taille



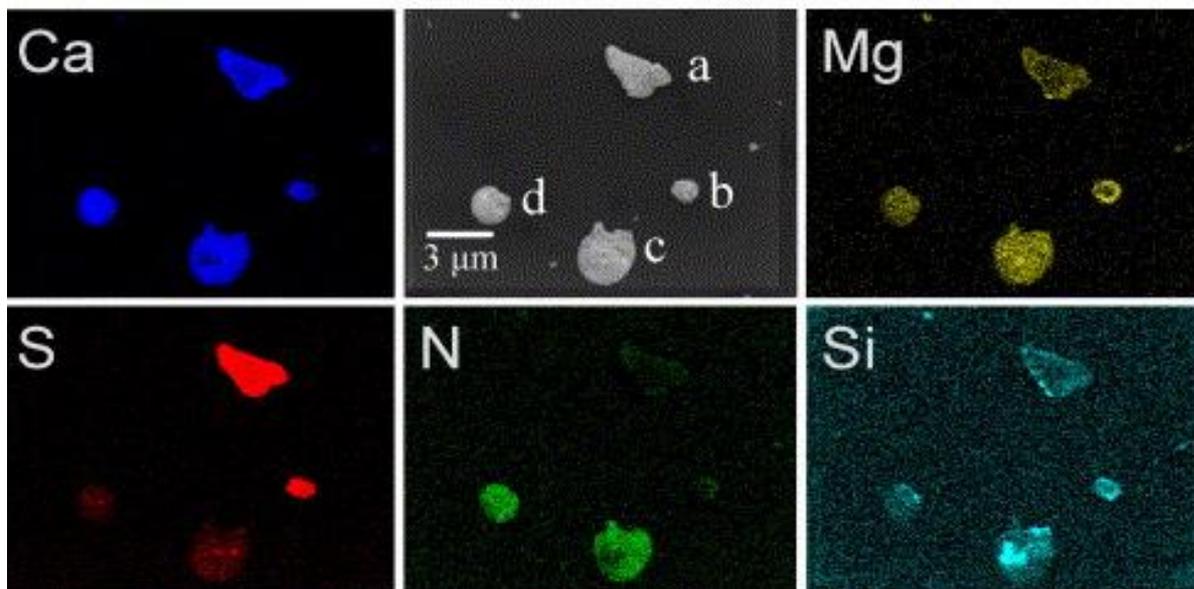


$\xrightarrow[\text{38\% RH}]{\text{HNO}_3}$





HNO_3 ↓ 38% RH



2.2.3 Les nitrates

Concentrations moyennes annuelles de NOx dans Paris intra-muros

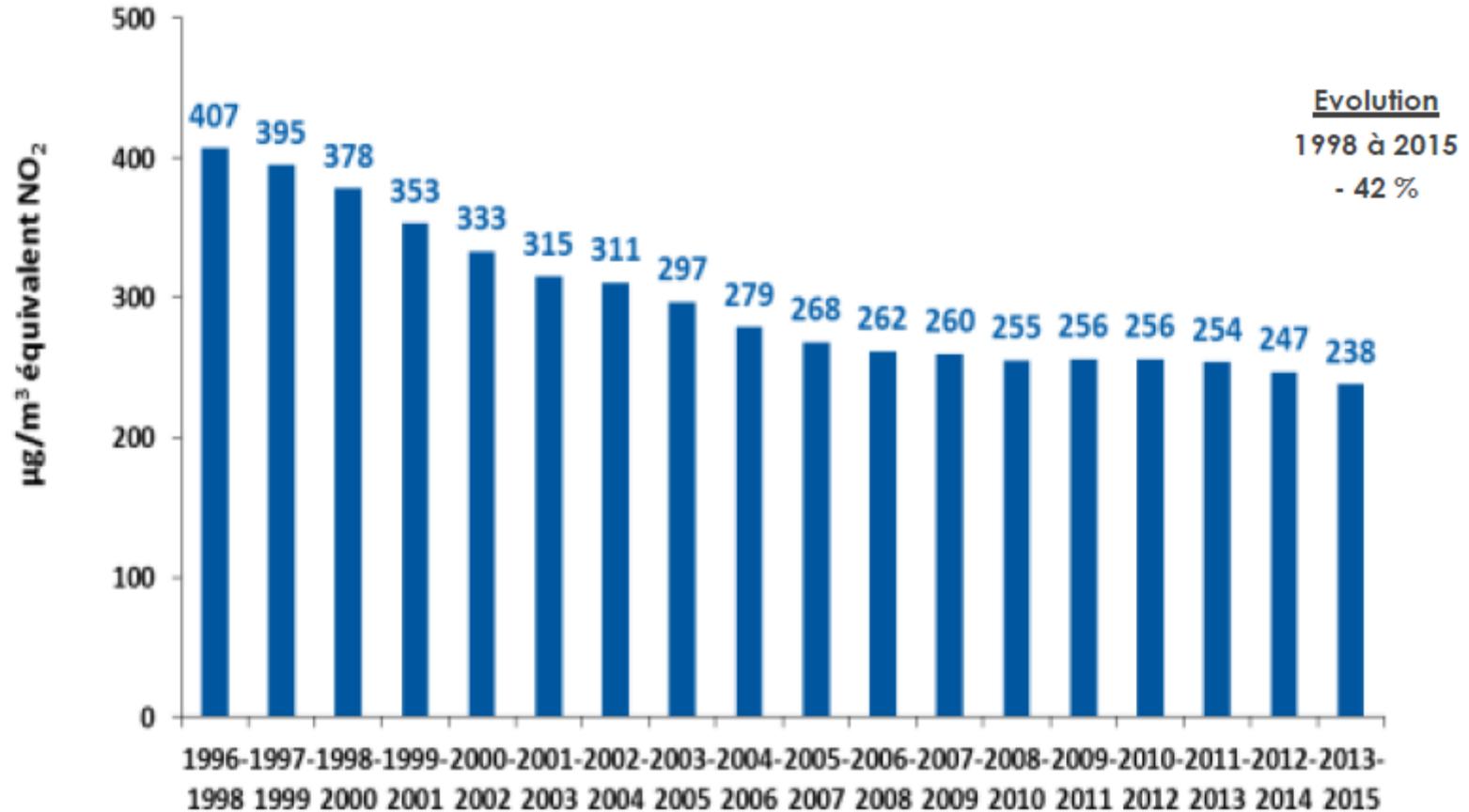
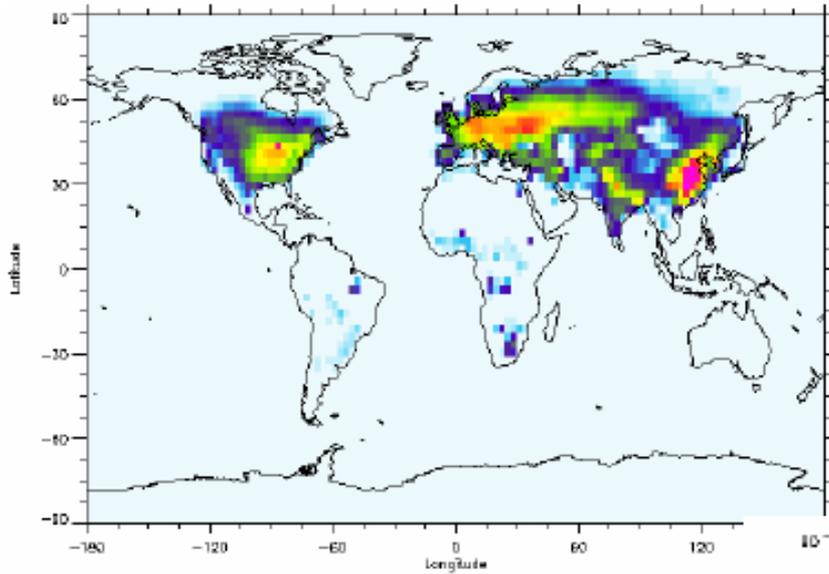


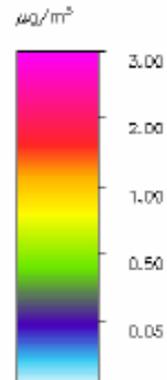
Figure 36 : évolution, à échantillon constant de cinq stations trafic, de la concentration moyenne sur 3 ans en oxydes d'azote (NOx) en situation de proximité au trafic dans l'agglomération parisienne de 1996-1998 à 2013-2015

2.2.3 Les nitrates

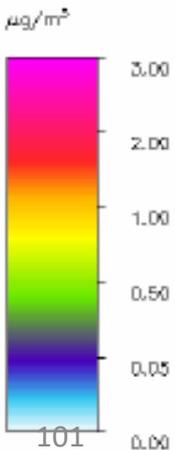
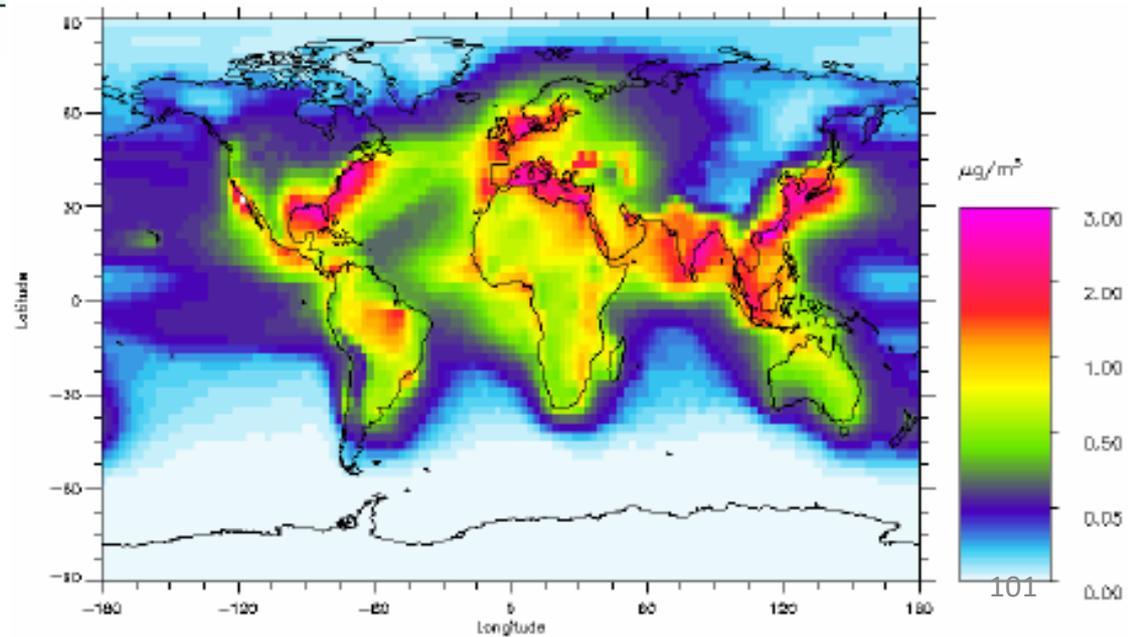


Mode Fin

Concentration moyenne
annuelle ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

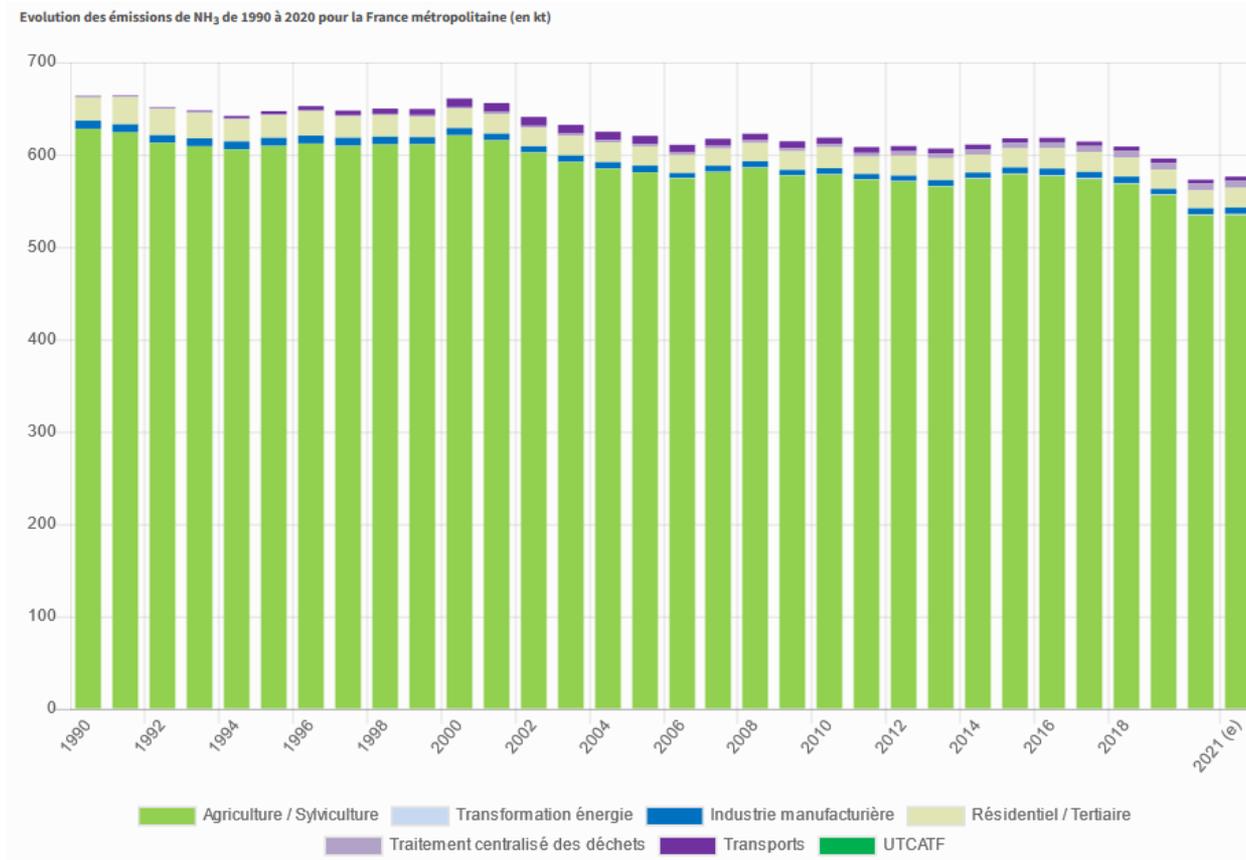


Mode grossier



2.2.4 L'ammonium

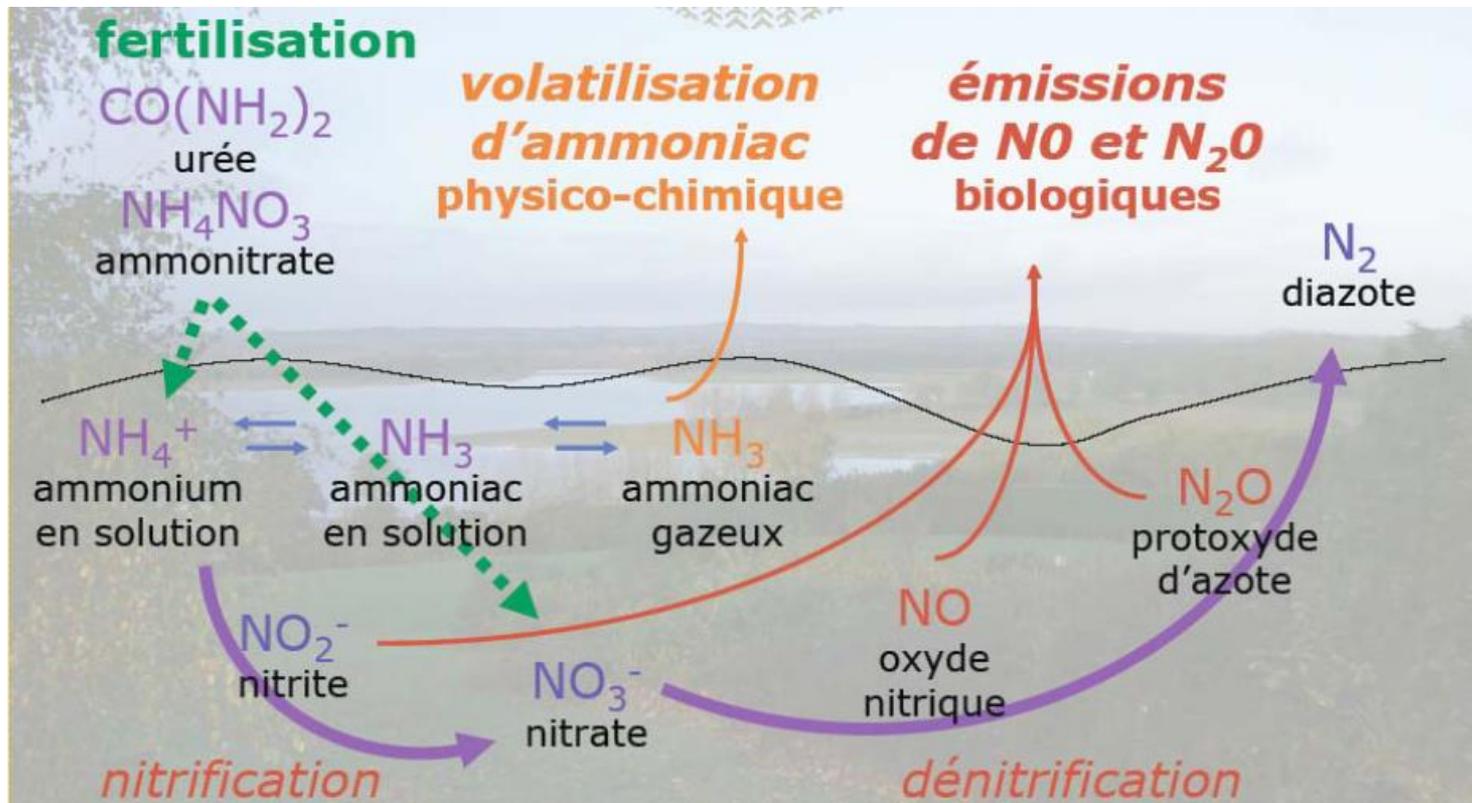
- **Sources primaires: NH₃**
 - Utilisation des engrais azotés



Données CITEPA

2.2.4 L'ammonium

- Sources primaires: NH_3
 - Utilisation des engrais azotés



2.2.4 L'ammonium

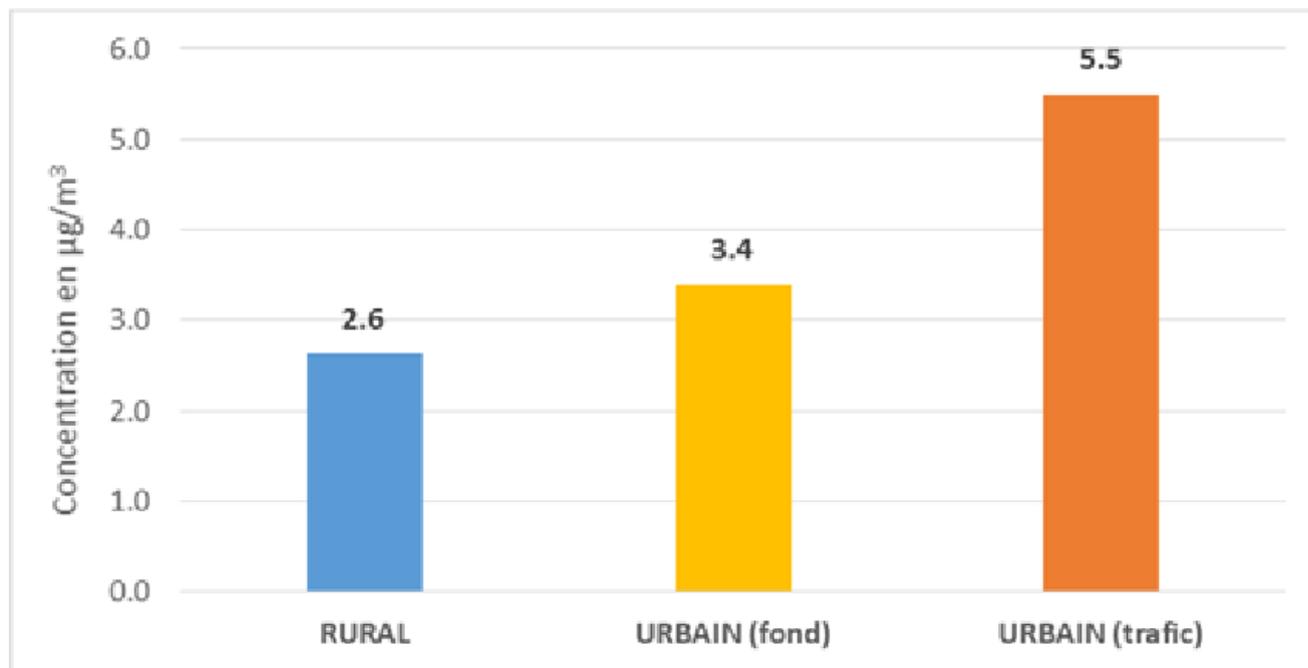
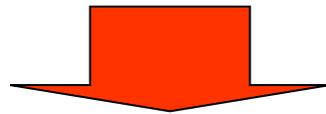


Figure 11 : Concentration moyenne annuelle de NH₃ par typologie de site sur la région Ile-de-France (2016-2017)

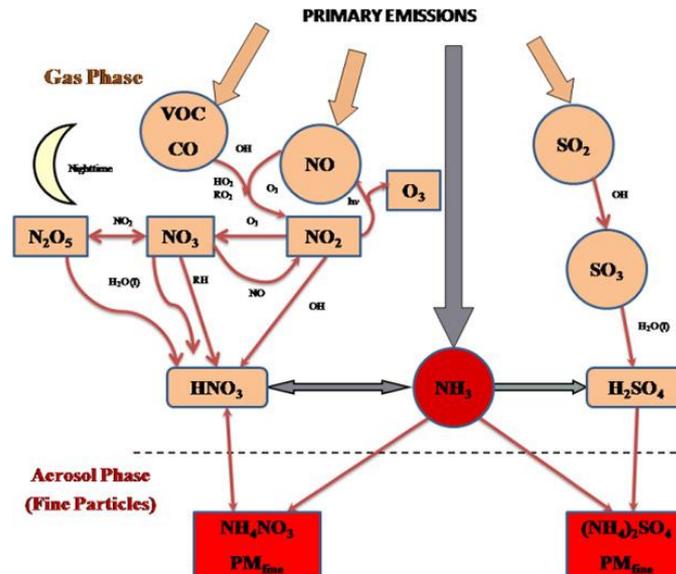
2.2.4 L'ammonium

- Sources primaires: NH_3
 - Utilisation des engrais azotés



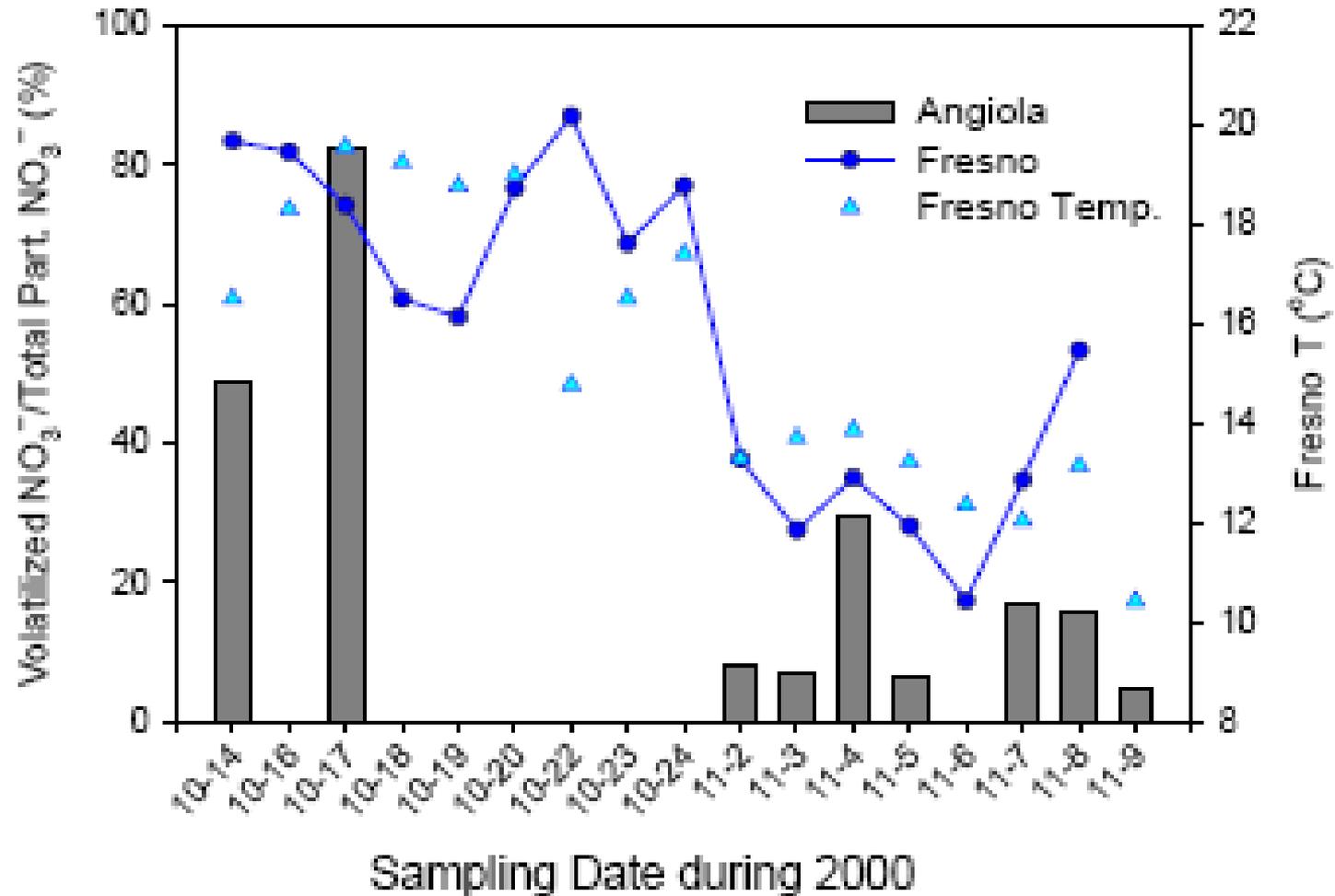
Neutralisation + Condensation

- Composés non volatiles de NH_4^+ particulaire

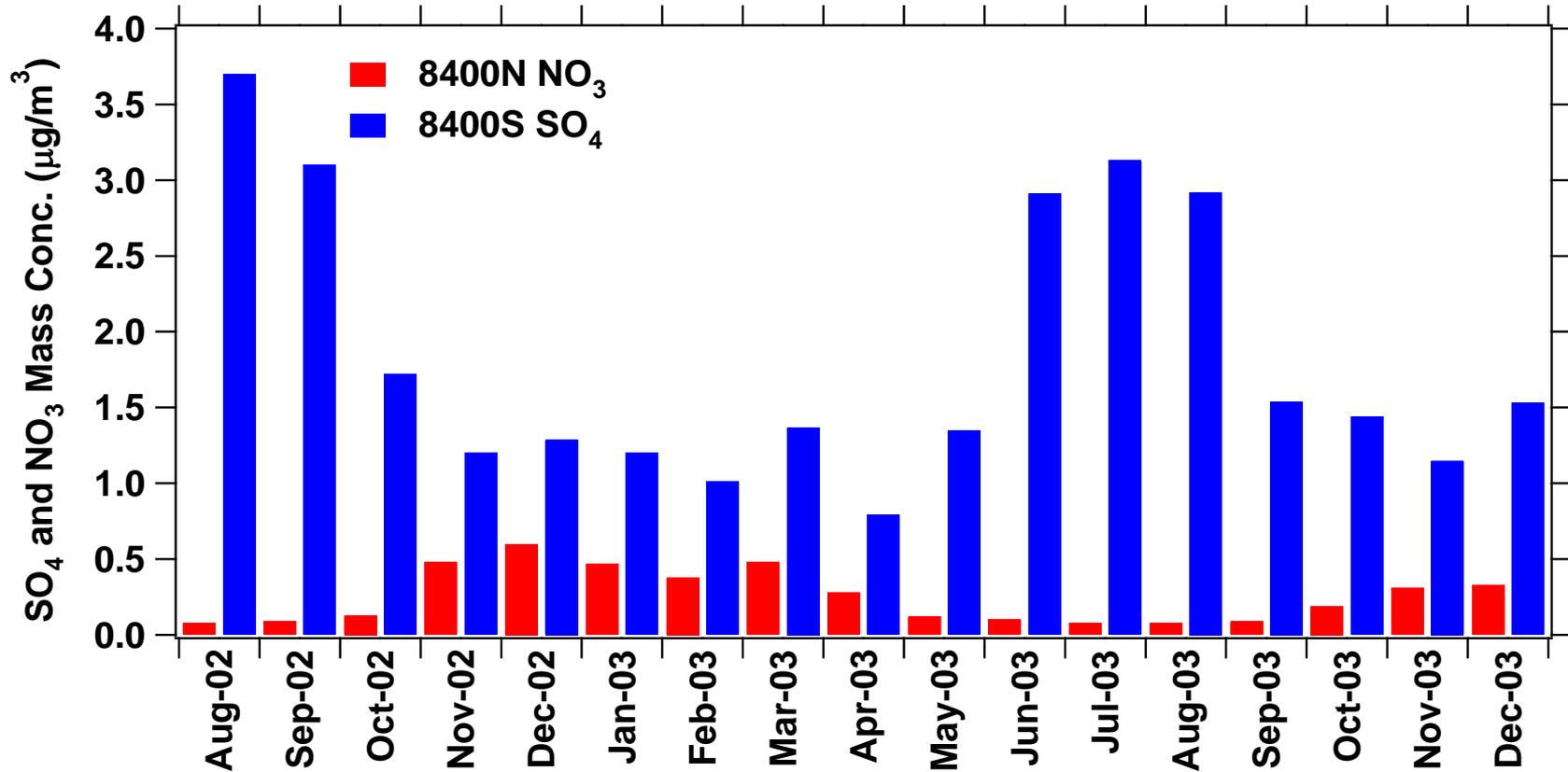


- Cas d'études...

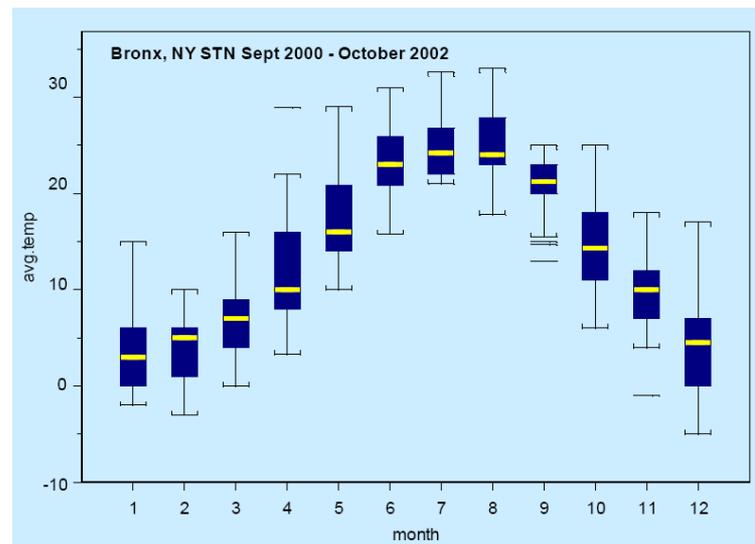
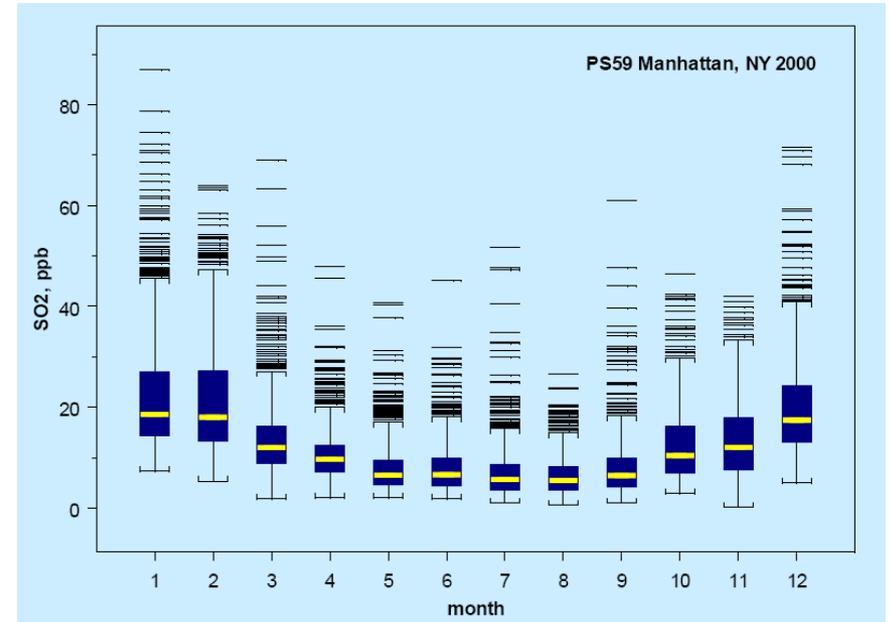
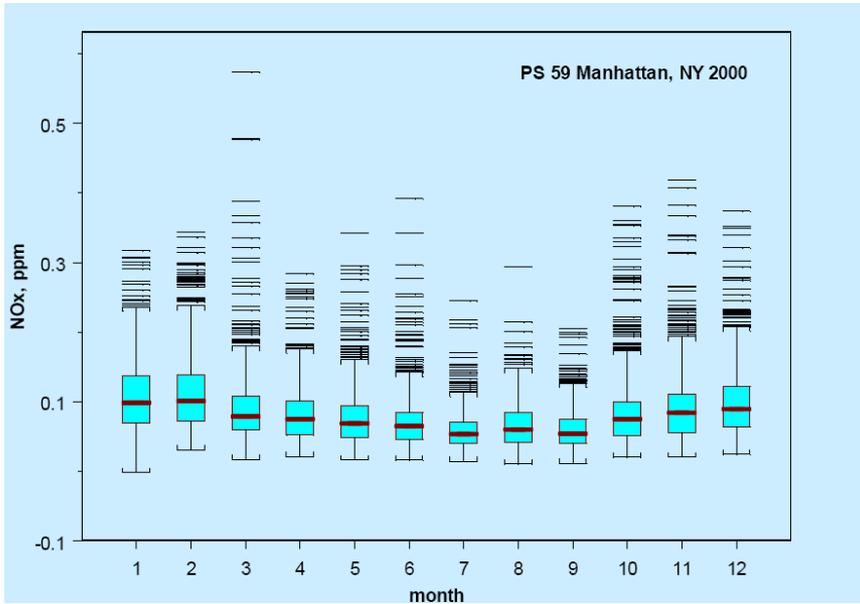
Cas des nitrates



Analyse sulfate/nitrate particulaire



Mesures mensuelles phase gaz + températures



Répartition de l'ammonium

En supposant que les particules de sulfate et de nitrate sont complètement neutralisés par de l'ammonium, quelle sera la concentration en ammonium particulaire et la concentration massique en PM dans une atmosphère contenant:

- en particules sulfate = $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- en particules nitrate = $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Données: $M_{\text{sulf}} = 96 \text{ g/mol}$, $M_{\text{nitrate}} = 62 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{ammon}} = 18 \text{ g/mol}$

2.2. Les aérosols secondaires

On distingue les aérosols secondaires formées par des composés:

minéraux



Sulfate, nitrate,
ammonium

**Les sels minéraux
secondaires**

organiques



Composés contenant C, O, H, N, S

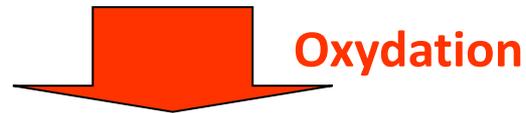
Composés souvent poly-fonctionnels :

- hydrocarbures C_xH_y : saturés, insaturés, aromatiques
- alcools (R-OH), éthers (R-O-R'),
- aldéhydes (R-CHO), cétones (R-CO-R')
- acides carboxyliques (R-COOH), esters (R-COOR')
- thiols et autres fonctions soufrées,
- amines et autres fonctions azotés...

Les AOS

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

- **Sources primaires: Composés Organiques Volatiles (COV)**
 - biogéniques
 - anthropiques



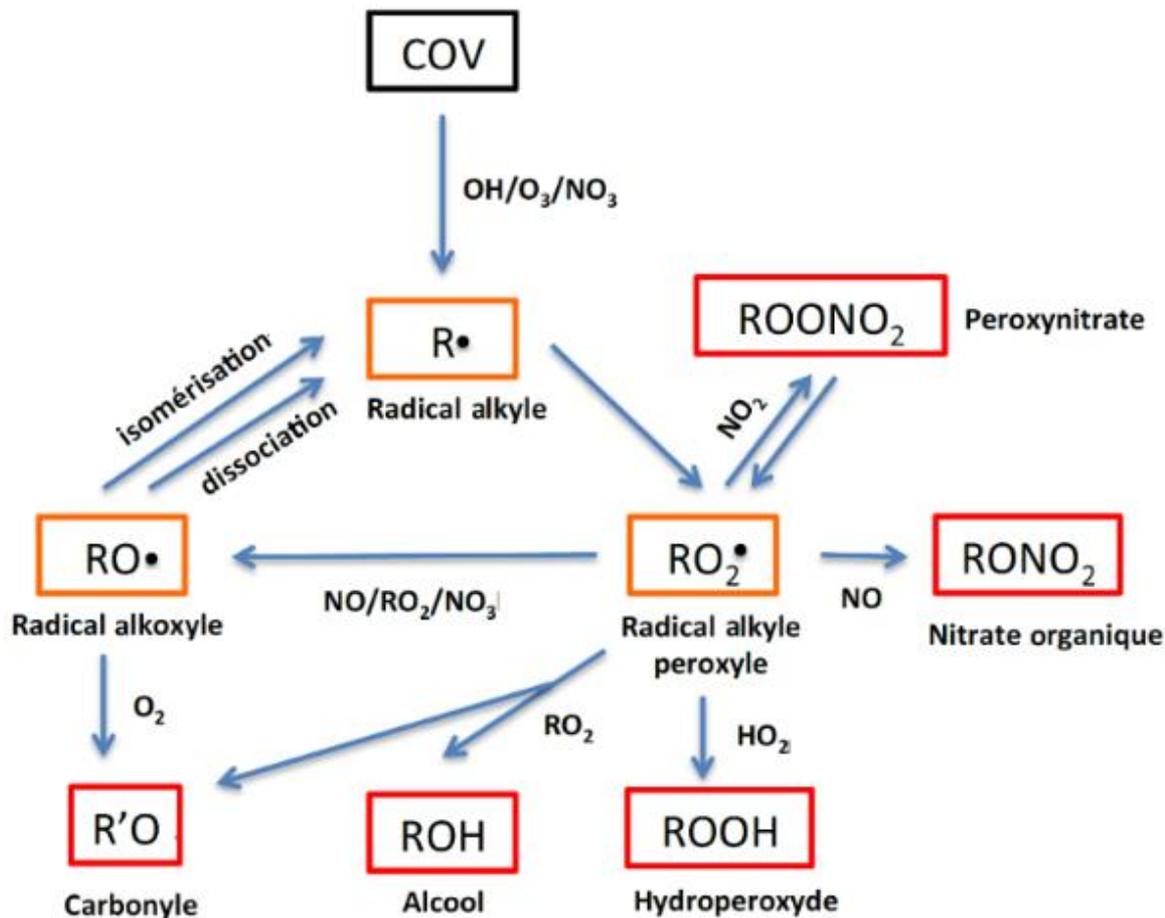
- **Composés de polarité plus grande (modification des fonctions chimiques) et de pression de vapeur saturante plus faible: aromatiques, aldéhydes, acides... (COSV)**



- **Formation d'AOS chimiquement complexes...**

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Schéma simplifié d'oxydation en phase gazeuse d'un composé organique



Kroll and Seinfeld, 2008

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

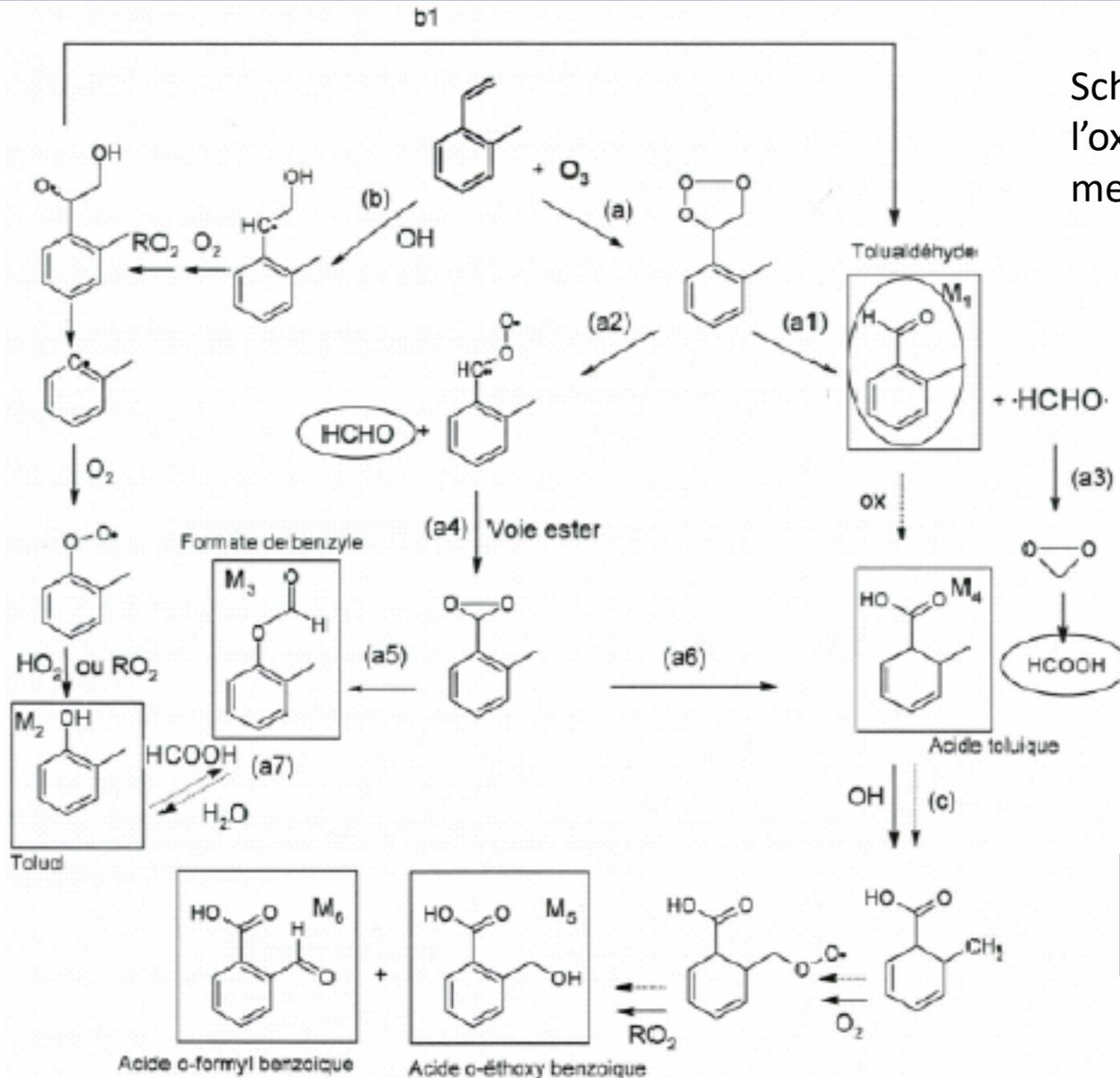
Variation de la pression de vapeur saturante d'une espèce organique par addition d'un groupement fonctionnel (Pankow et Ashet, 2008)

Groupement fonctionnel	Structure	Variation de la pression de vapeur saturante (298 K) ^a
Groupement carboné	-CH ₂ , ...	0,35
Cétone	-C(O)-	0,1
Aldéhyde	-C(O)H	0,085
Nitrate	-ONO ₂	6,8 x 10 ⁻³
Hydroxyle	-OH	5,7 x 10 ⁻³
Peroxyacide	-C(O)OOH	3,2 x 10 ⁻³
Acyle peroxy-nitrate	-C(O)OONO ₂	2,7 x 10 ⁻³
Hydroperoxy	-OOH	2,5 x 10 ⁻³
Acide carboxylique	-C(O)OH	3,1 x 10 ⁻⁴

^a Facteur multiplicatif

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Schema simplifié de l'oxydation du methylstyrène



Espèces en phase particulaire

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

La qualité d'un COV à servir de précurseurs d'AOS dépend de 3 critères:

- Sa concentration
- Sa réactivité
- Les conditions extérieures (lumière, concentrations en oxydants..)



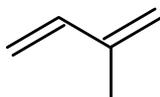
Deux types de COV précurseurs d'AOS

1. Les COV biogéniques (COVb): émis par la flore terrestre ou marine
2. Les COV anthropiques (COVa): émis en majorité par le trafic automobile (60%)

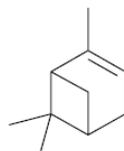
2.2.3 L'aérosol organique secondaire

1. Les précurseurs d'AOS biogéniques

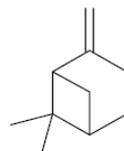
Isoprene (C_5H_8)



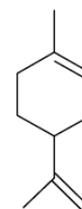
Monoterpenes ($C_{10}H_{16}$)
10-15% des COVb



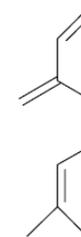
α-pinène



β-pinène

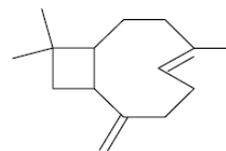


limonène

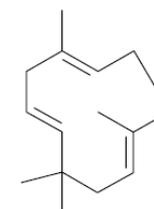


myrcène

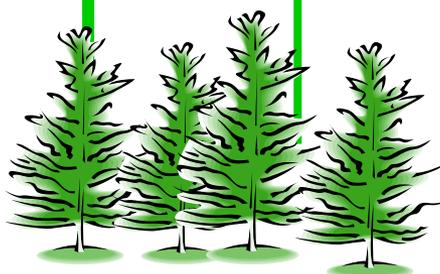
Sesquiterpenes ($C_{15}H_{24}$)
9% des COVb



β-carophyllène

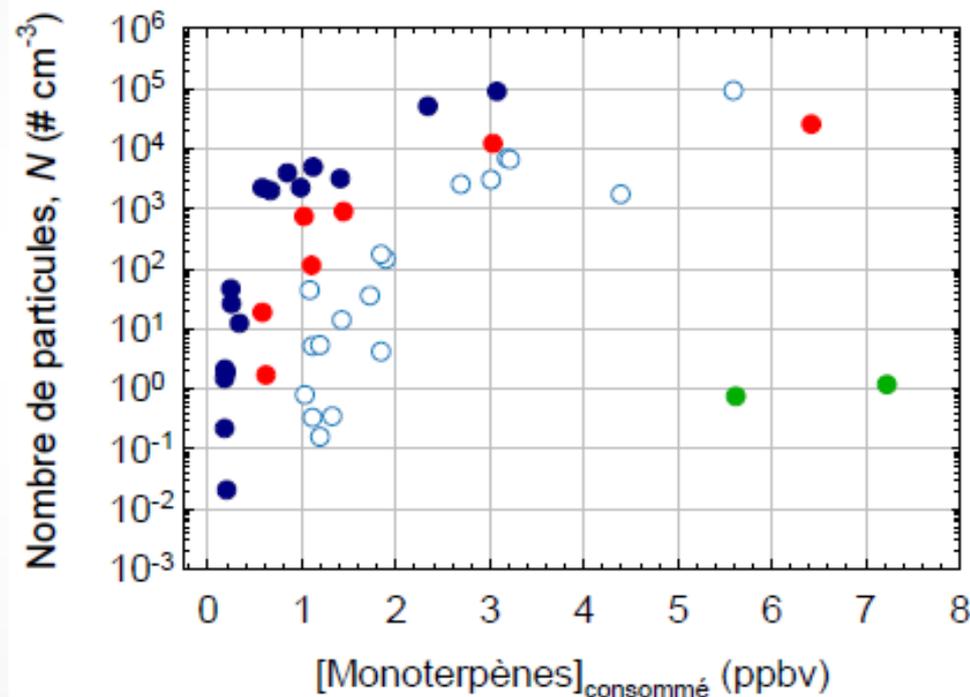


α-humulène



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

1. Les précurseurs d'AOS biogéniques



Monoterpènes	Seuil
 α -Pinène	$\sim 1,0$ ppb
 Sabinène	~ 200 ppt
 Myrcène	~ 600 ppt
 Linalool	~ 6 ppb

Sadeski et al, 2006, 2008

Détermination des concentrations limites permettant la formation d'AOS par ozonolyse de monoterpènes

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

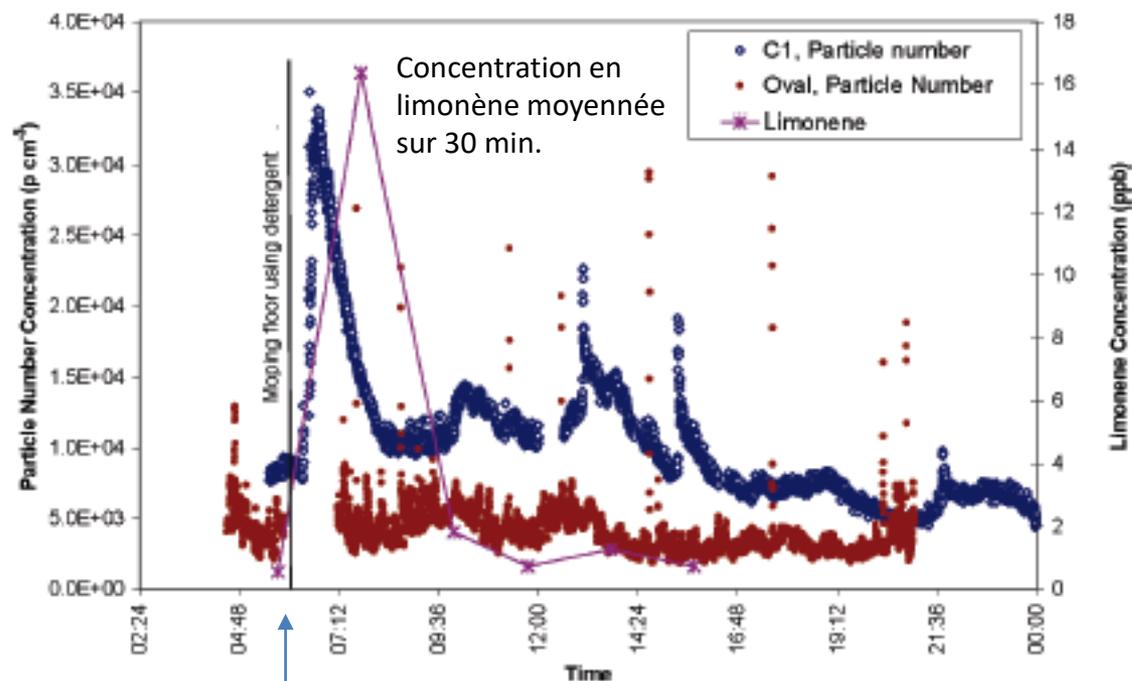
Les précurseurs d'AOS biogénique



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

La formation de l'AOS est aussi une problématique de pollution intérieure

Mesure de particules faites dans une classe d'école (Brisbane)

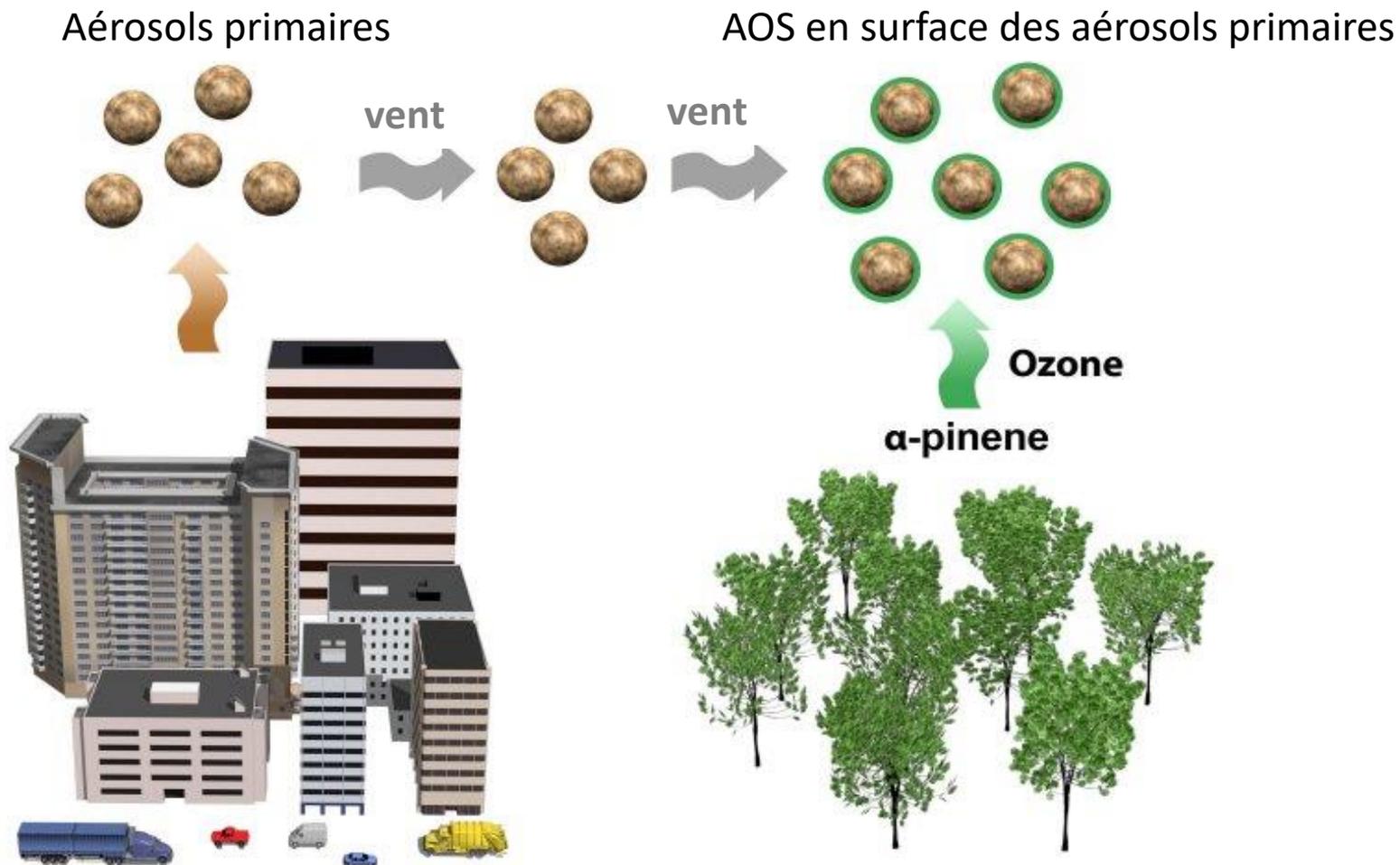


Utilisation d'un
détergent senteur citron

Morawska et al., 2009

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

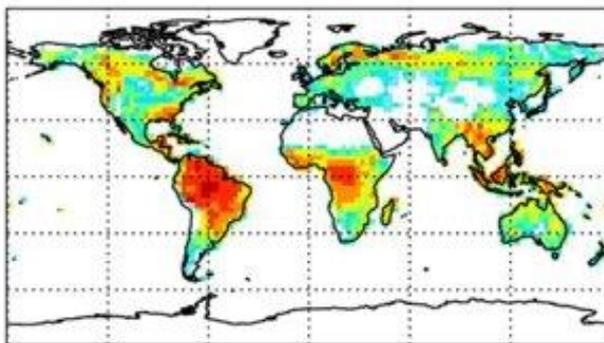
AOS biogénique souvent en « coating » (condensation sur particules pré-existantes)



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

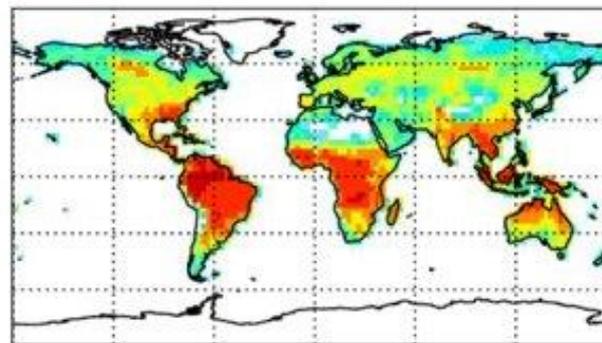
Les précurseurs d'AOS

(a) Monoterpene



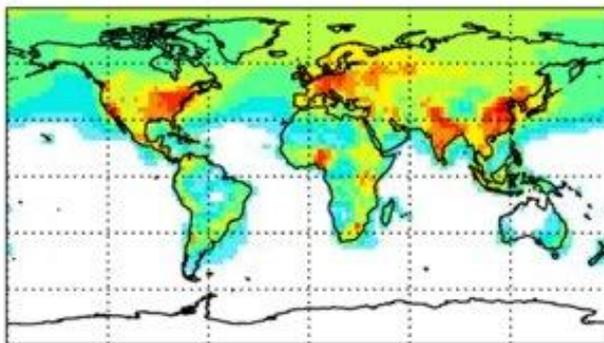
10 31 100 316 1000 pptv

(b) Isoprene



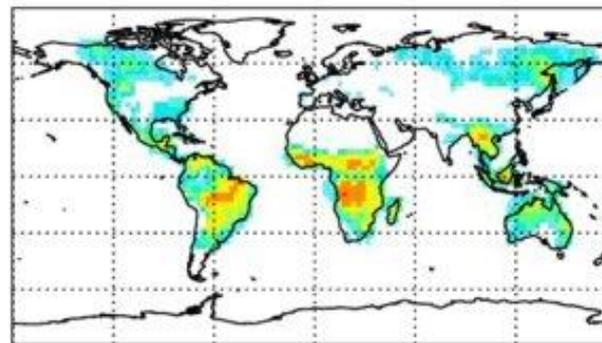
10 100 1000 10000 pptv

(c) VOC_A



10 100 1000 10000 pptv

(d) VOC_{BB}

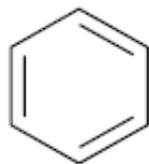


10 100 1000 10000 pptv

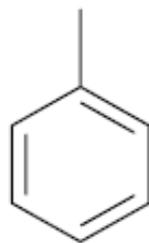
2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Les précurseurs d'AOS anthropiques

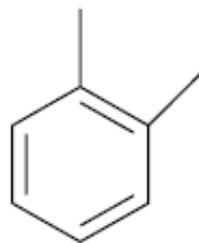
Les composés aromatiques



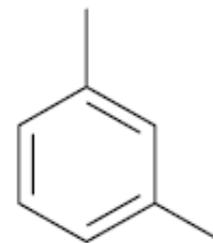
benzène



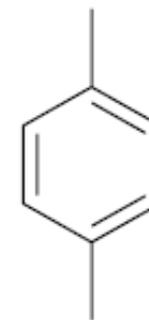
toluène



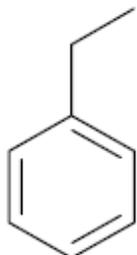
o-xylène



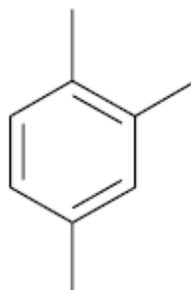
m-xylène



p-xylène



ethylbenzène



1,2,4-triméthylbenzène

~ 60 % des émissions
de COV du trafic « léger »

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS

Les COV sont oxydés en phase gazeuse par:

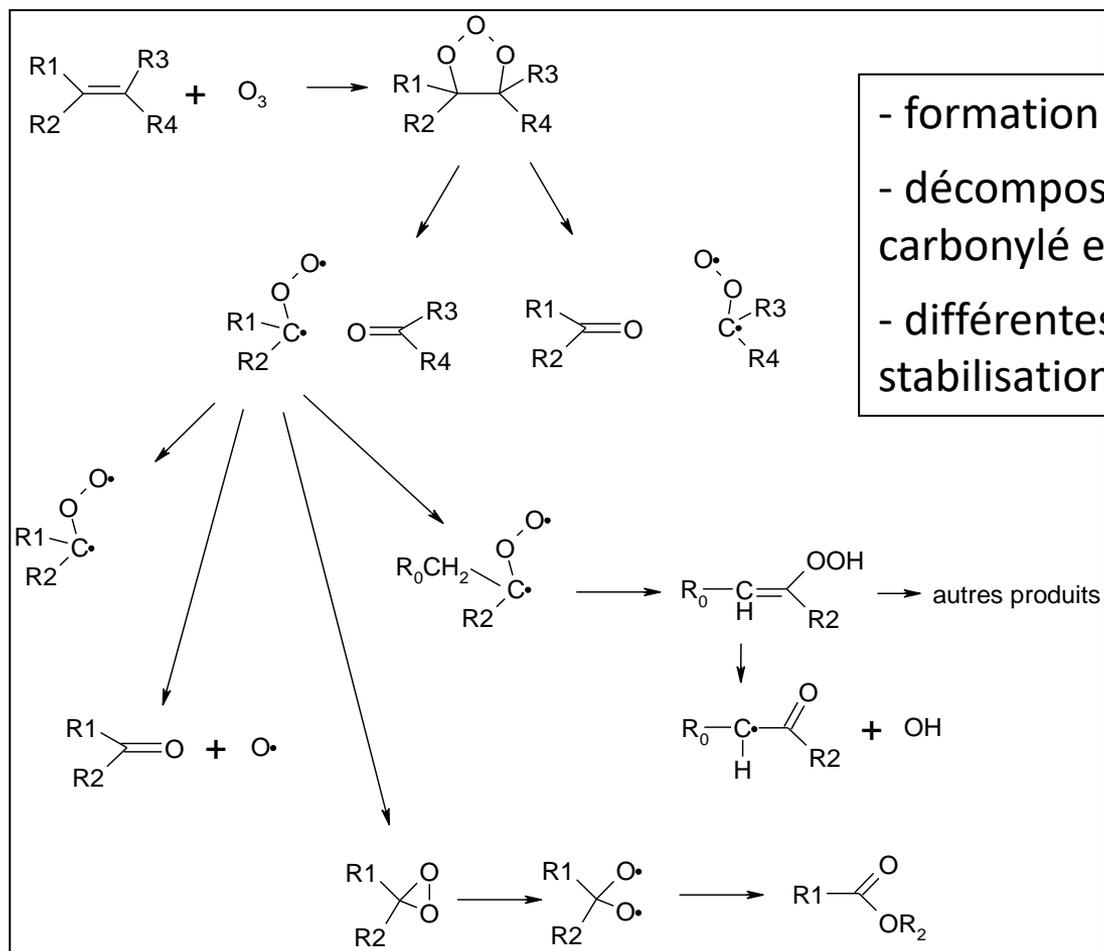
- l'ozone (O_3),
 - le radical hydroxyle (OH),
 - le radical nitrate (NO_3).
- } Dominant la journée
- } Domine la nuit

Leur oxydation en CO_2 est une oxydation progressive, passant par la formation d'un grand nombre d'intermédiaires organiques secondaires.

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS

- **ozonolyse** des alcènes pour la formation d'AOS



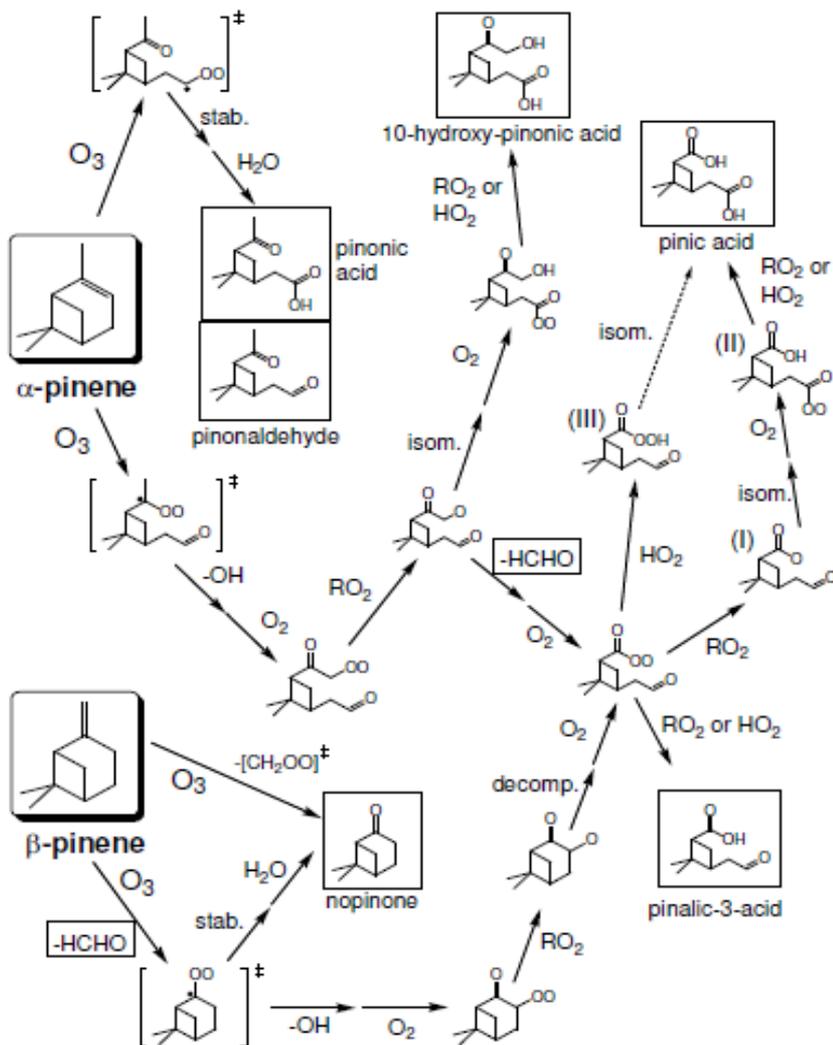
- formation de l'ozonide primaire
- décomposition de l'ozonide en composé carbonylé et radical de Criegee
- différentes voies de décompositions ou stabilisation du radical de Criegee

Ajout de
fonction
carbonyl et
carboxyl

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS

Cas de l'ozonolyse du pinene



Produits d'oxydation semi-volatiles qu'on retrouve en phase particulaire

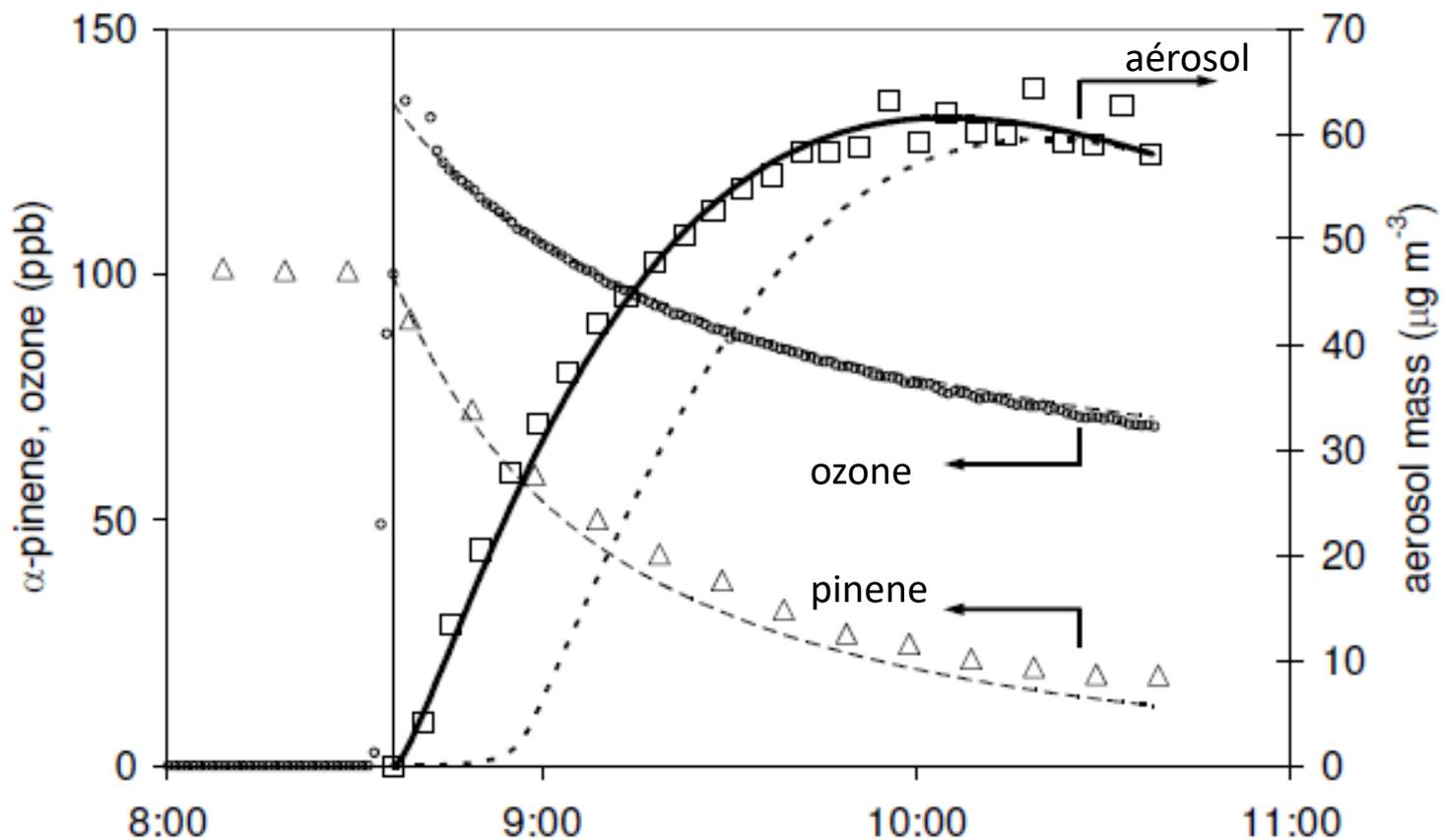


Très grande variété de composés formés

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS

Cas de l'ozonolyse du pinène



Processus très rapide

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

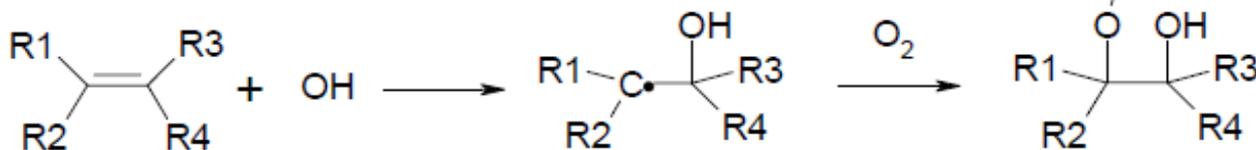
Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS

-Réaction avec le radical OH

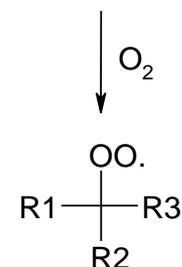
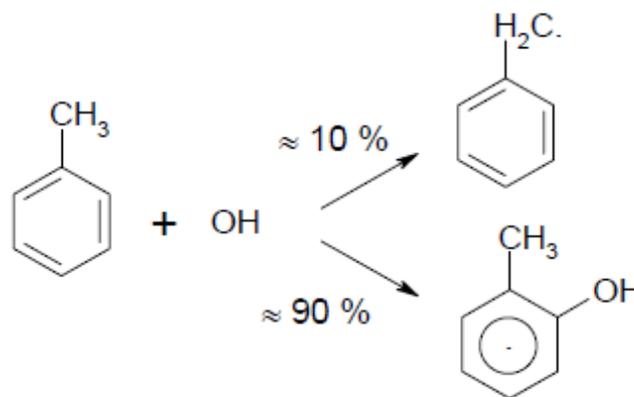
-1. alcane + OH (arrachement d'un H)



-2. alcène + OH (addition de OH)



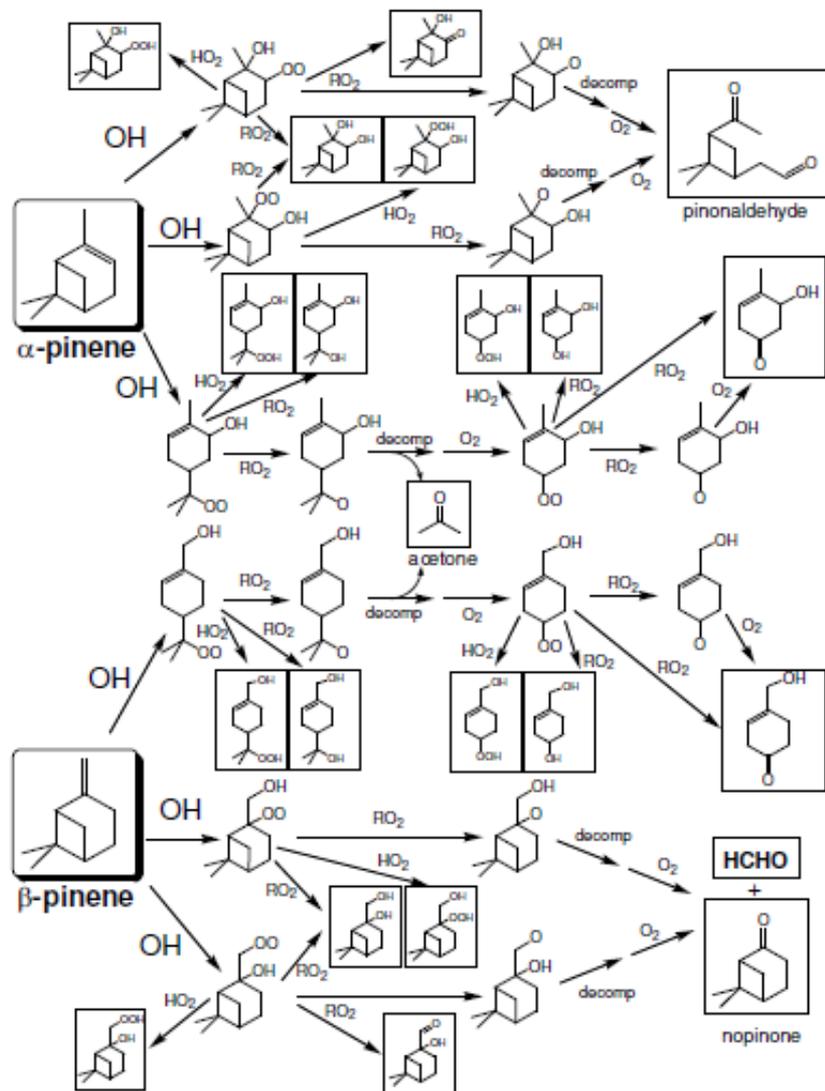
-3. aromatique + OH



Ajout de
fonction alcool

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS



Cas de l'oxydation du pinène par OH

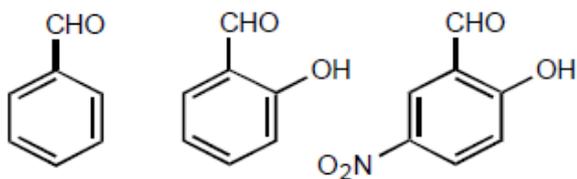
Produits d'oxydation semi-volatiles
qu'on retrouve en phase particulaire

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

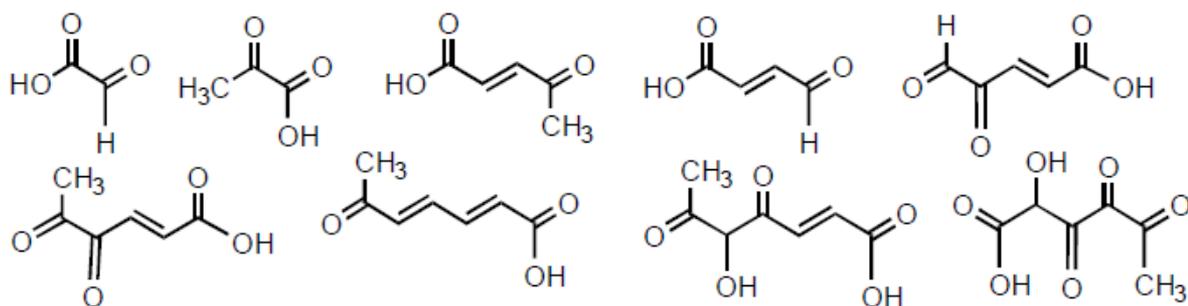
Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS

Cas de l'oxydation du toluène par OH en présence de NOx

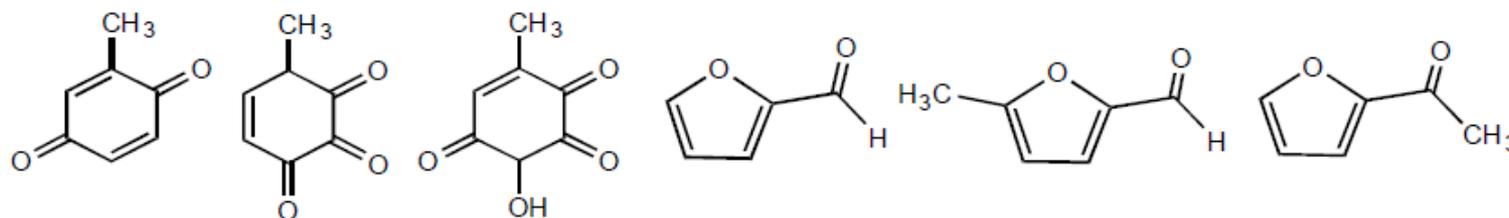
Aromatic aldehydes



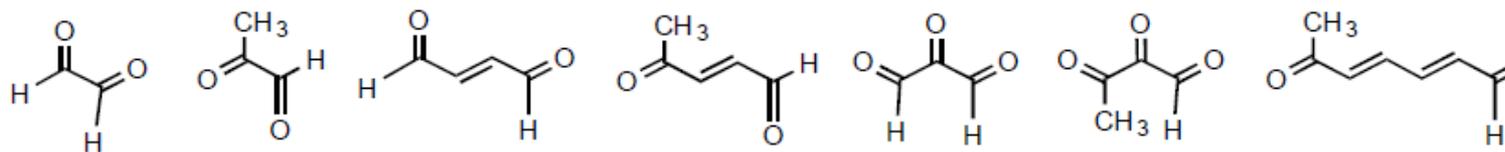
Ring-opening oxo-carboxylic acids



Ring-retaining carbonyls



Ring-opening carbonyls

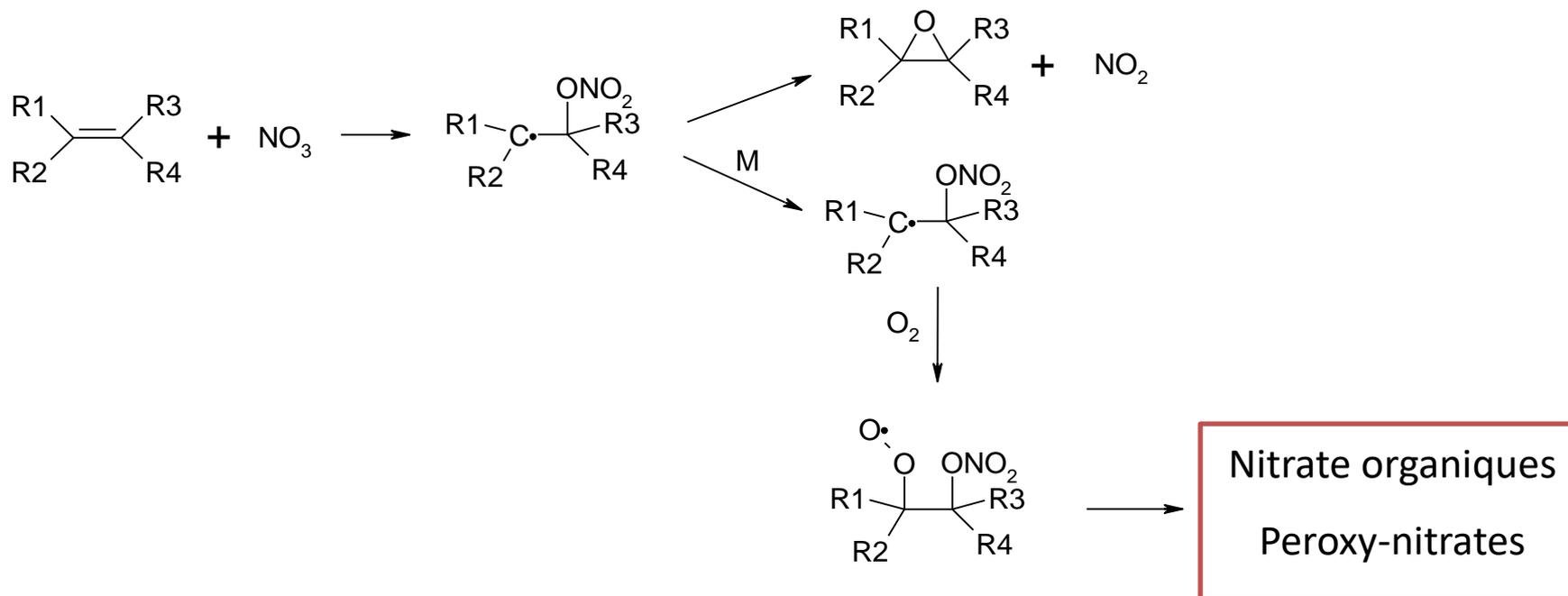


Composés identifiés en phase particulaire

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

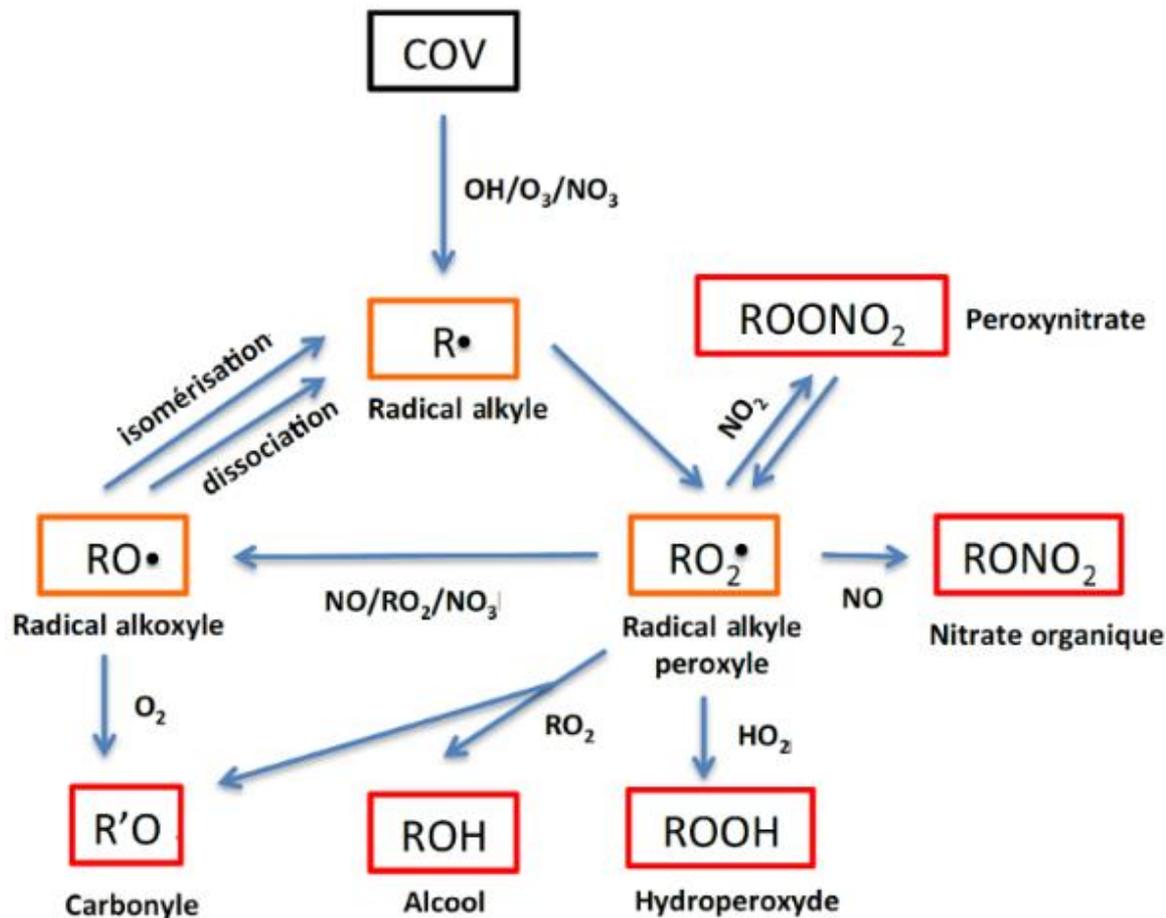
Les principales voies d'oxydation dans la formation d'AOS

-Réaction avec le radical NO_3 avec les alcènes



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Schéma simplifié d'oxydation en phase gazeuse d'un composé organique



Kroll and Seinfeld, 2008

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS

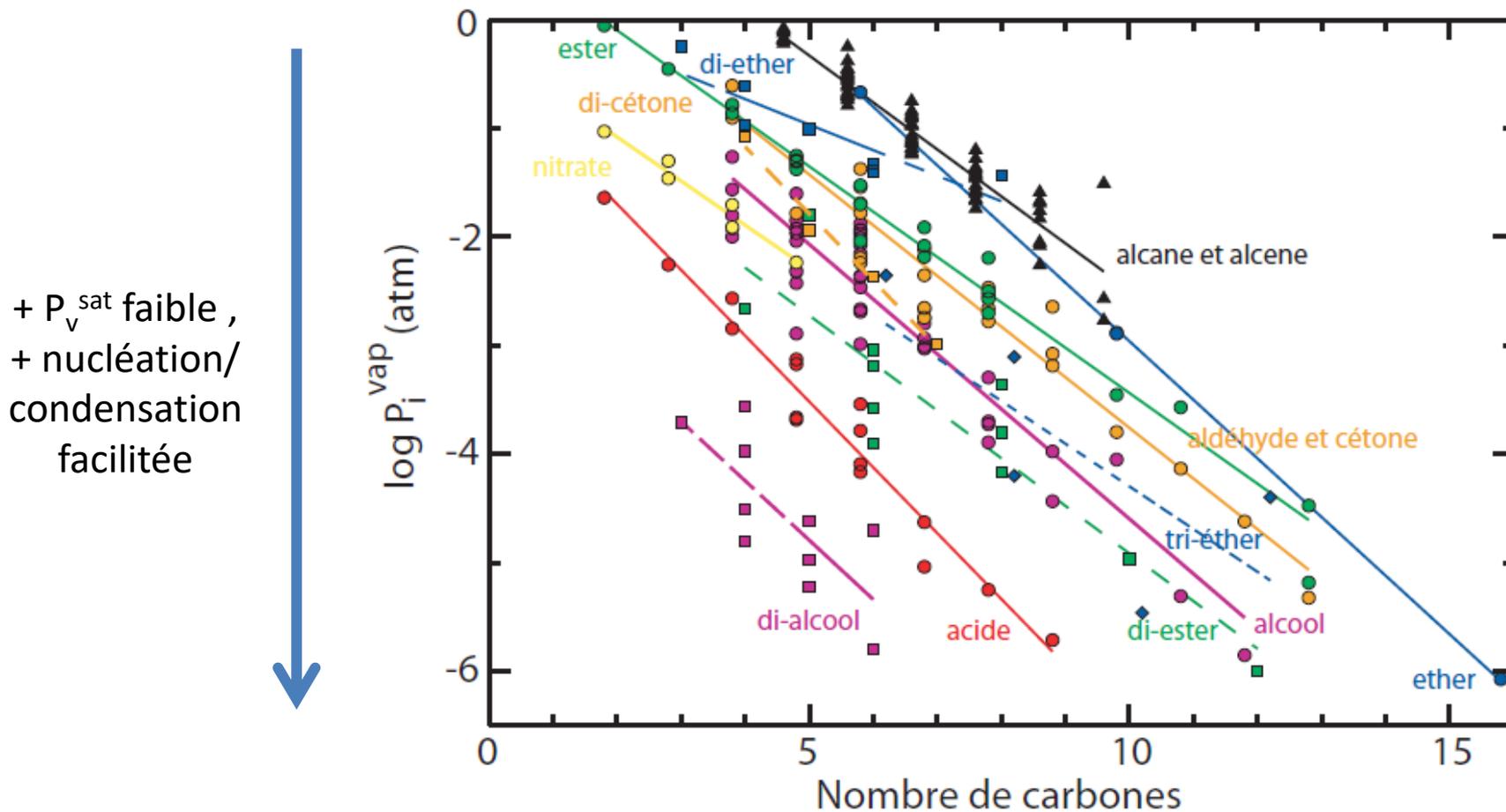
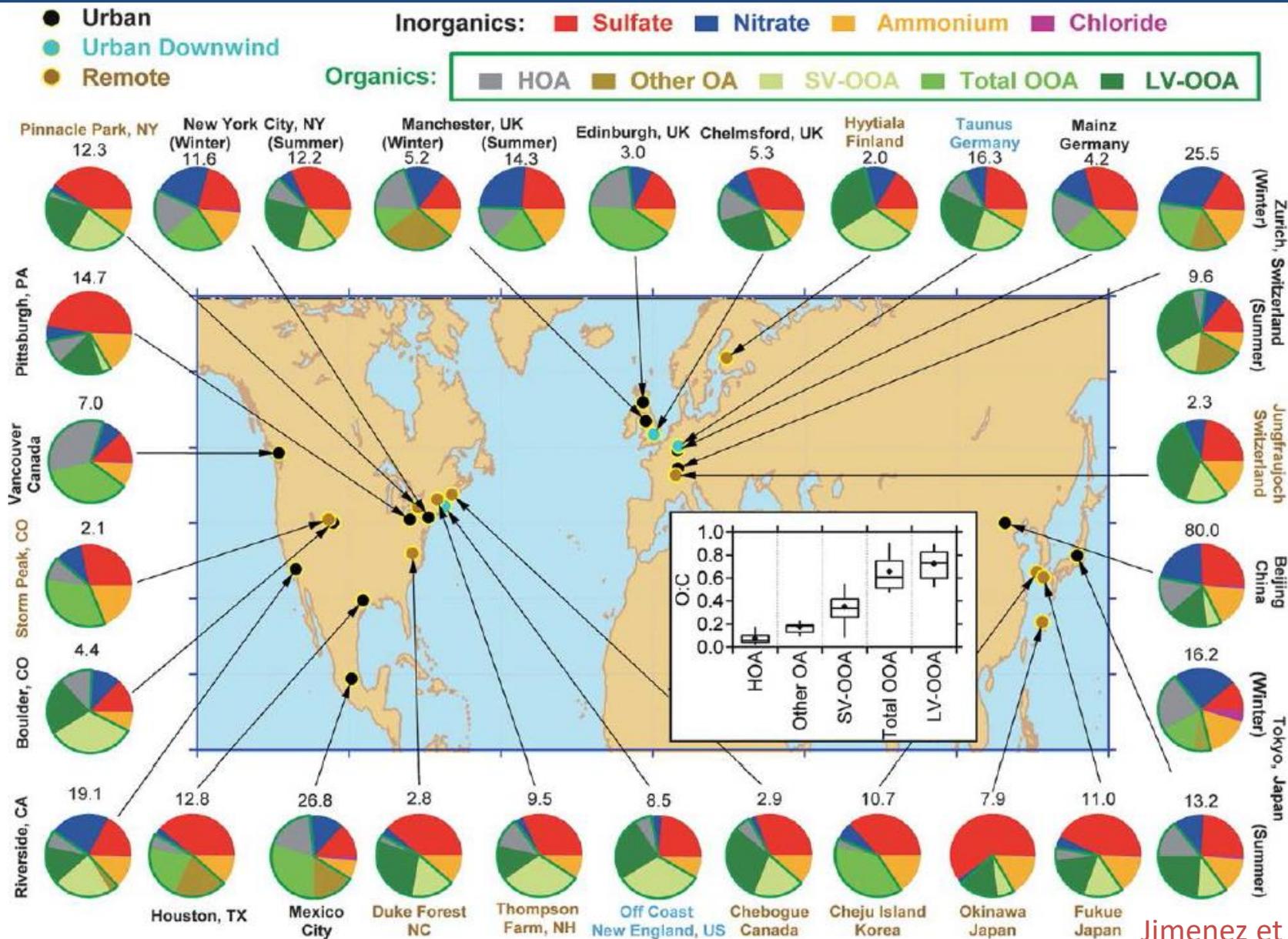


Figure I.3.: Evolution du logarithme de la pression de vapeur saturante expérimentale à 298K pour un jeu d'espèces d'intérêt pour la formation des AOS en fonction du nombre de carbones, du type et nombre de fonctions présents dans la molécule.

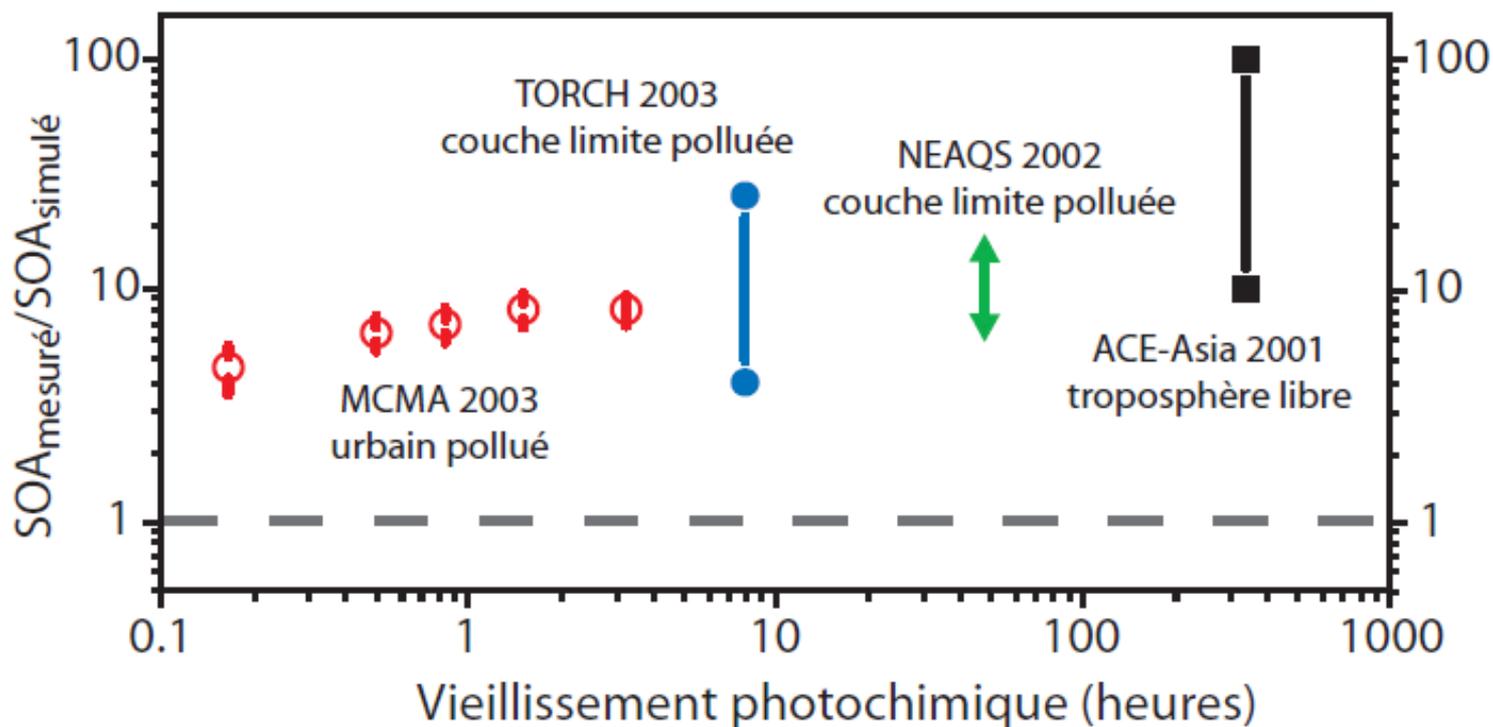
2.2.3 L'aérosol organique secondaire



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS

Masse d'AOS mesuré par rapport à la masse simulé en fonction du vieillissement photochimique de la masse d'air

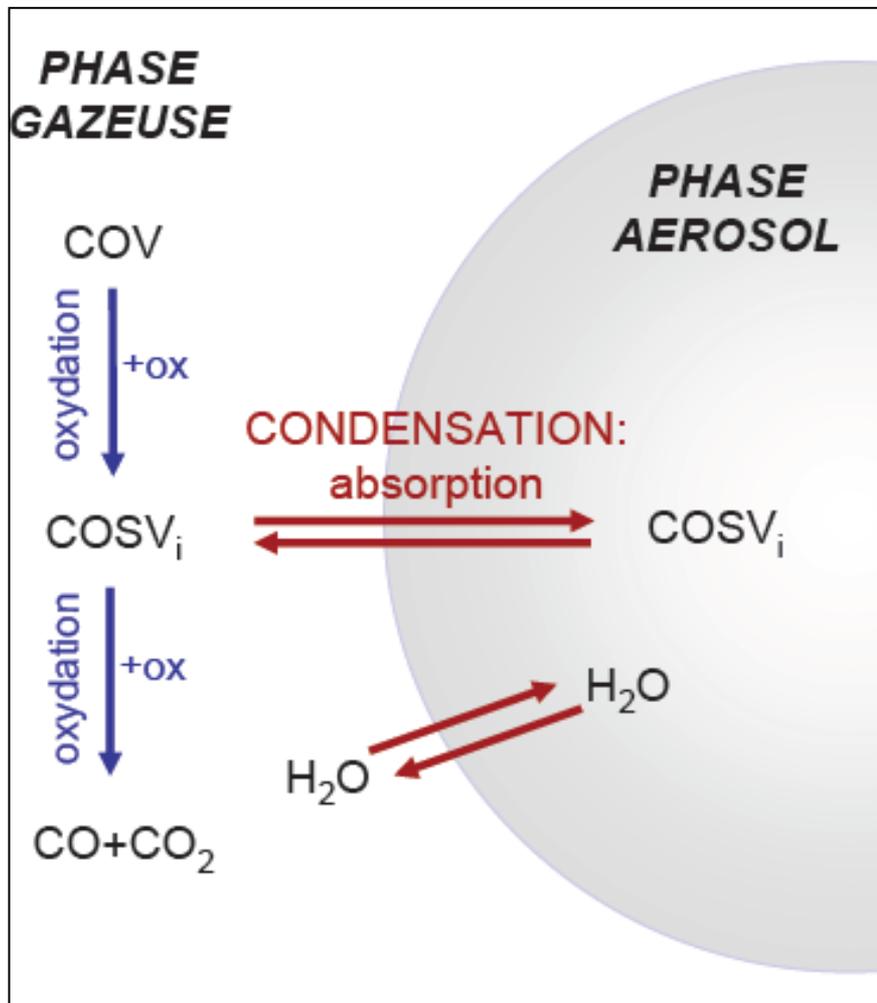


- Autres voies de formation ? Vieillessement ?

Volkammer et al., 2006

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

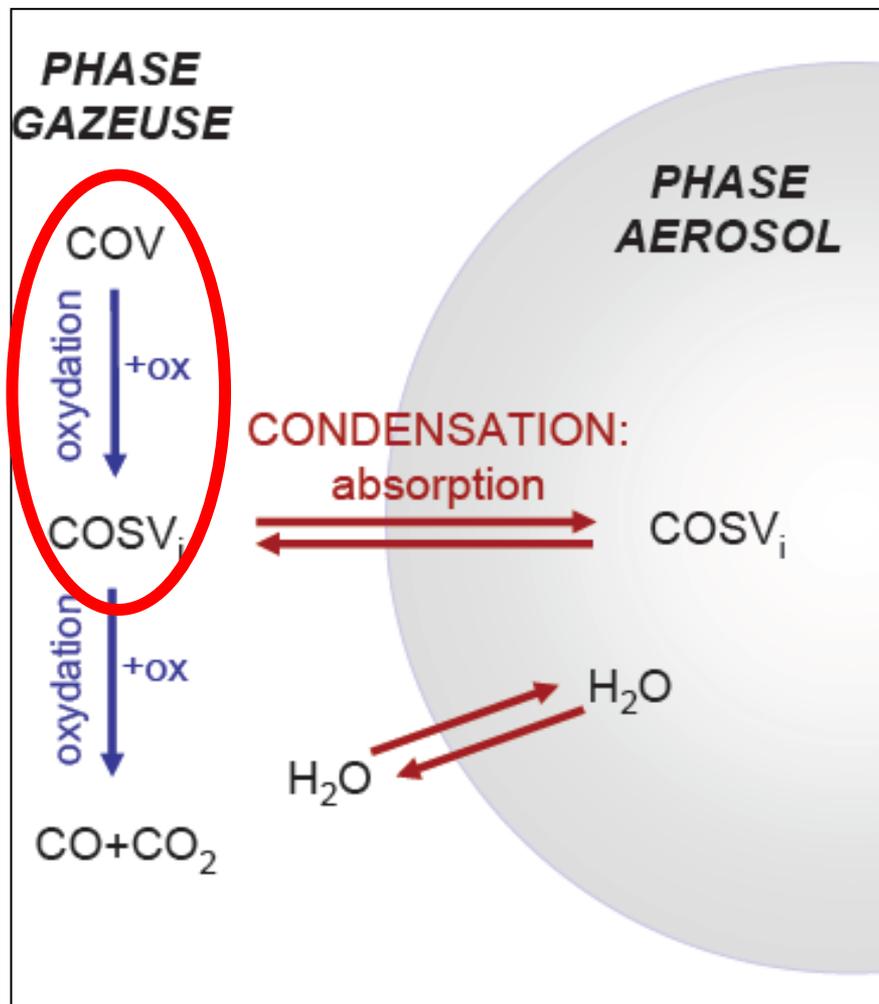
Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...

Hypothèse 1:
Tous les COV à l'origine
des COVS sont-ils
considérés?



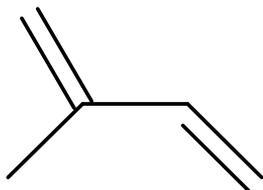
2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...

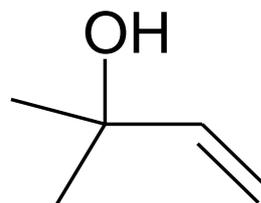
Hypothèse 1: **Précurseurs de petites masses moléculaires?**

→ hémiterpènes (biogéniques)

Cas de l'isoprène ou du 2-méthylbut-3-èn-2-ol (MBO)



isoprène

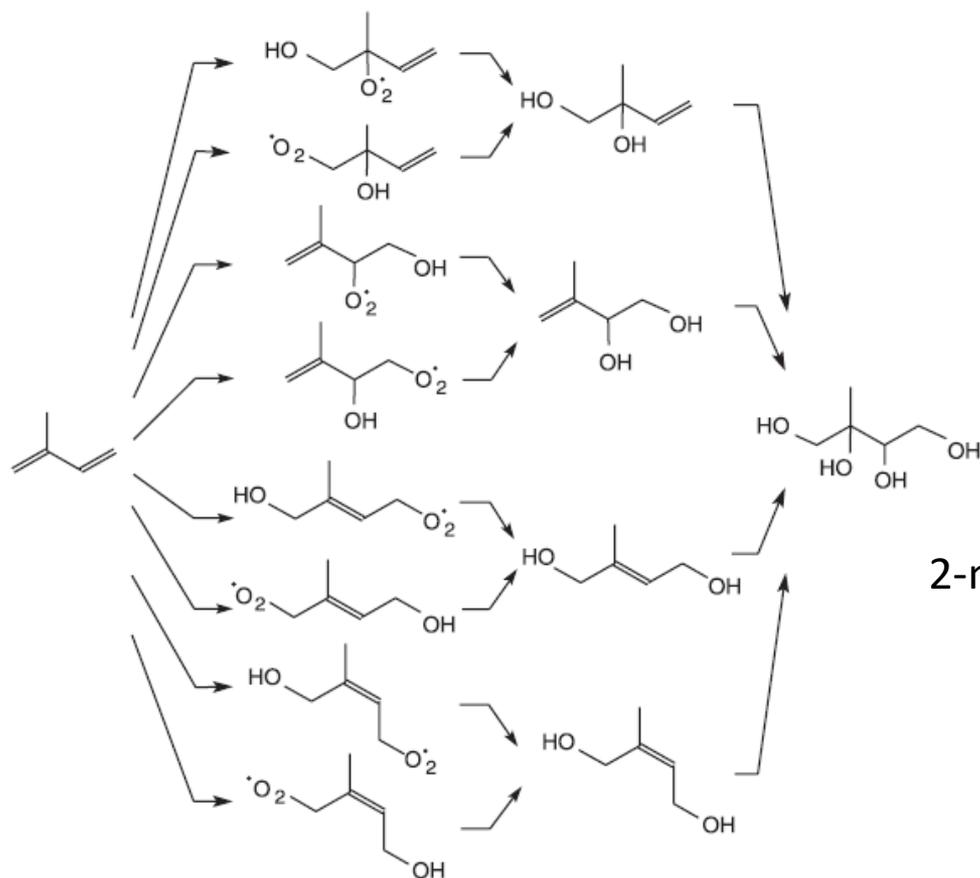


MBO

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...

Précurseurs de petites masses moléculaires?

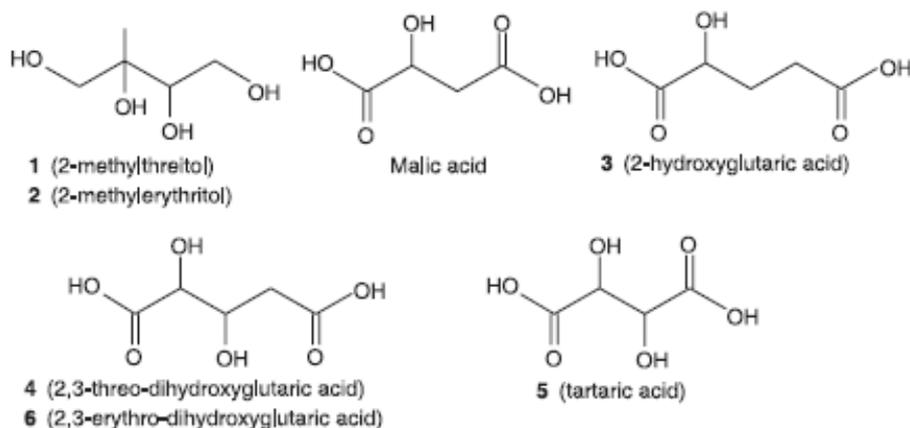
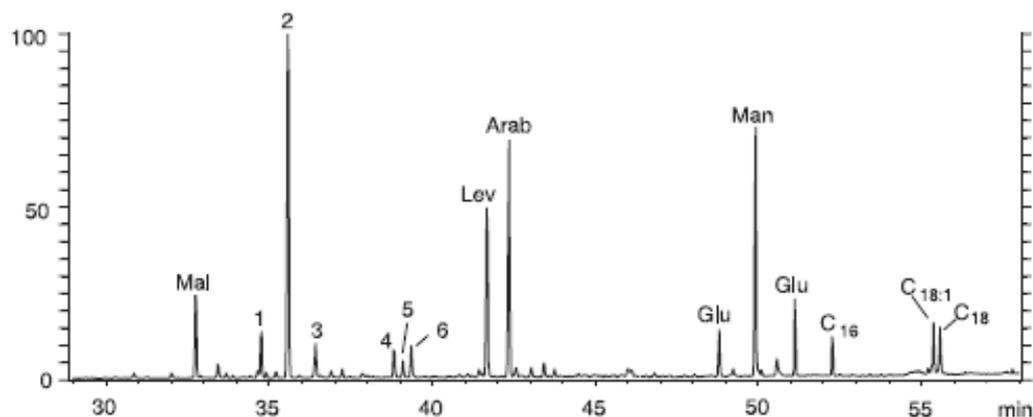


Mise en évidence par expérience en chambre de simulation de voies de formation à partir d'isoprène de composés semi-volatiles : les methyl-tretols

2-methyltetrol

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...



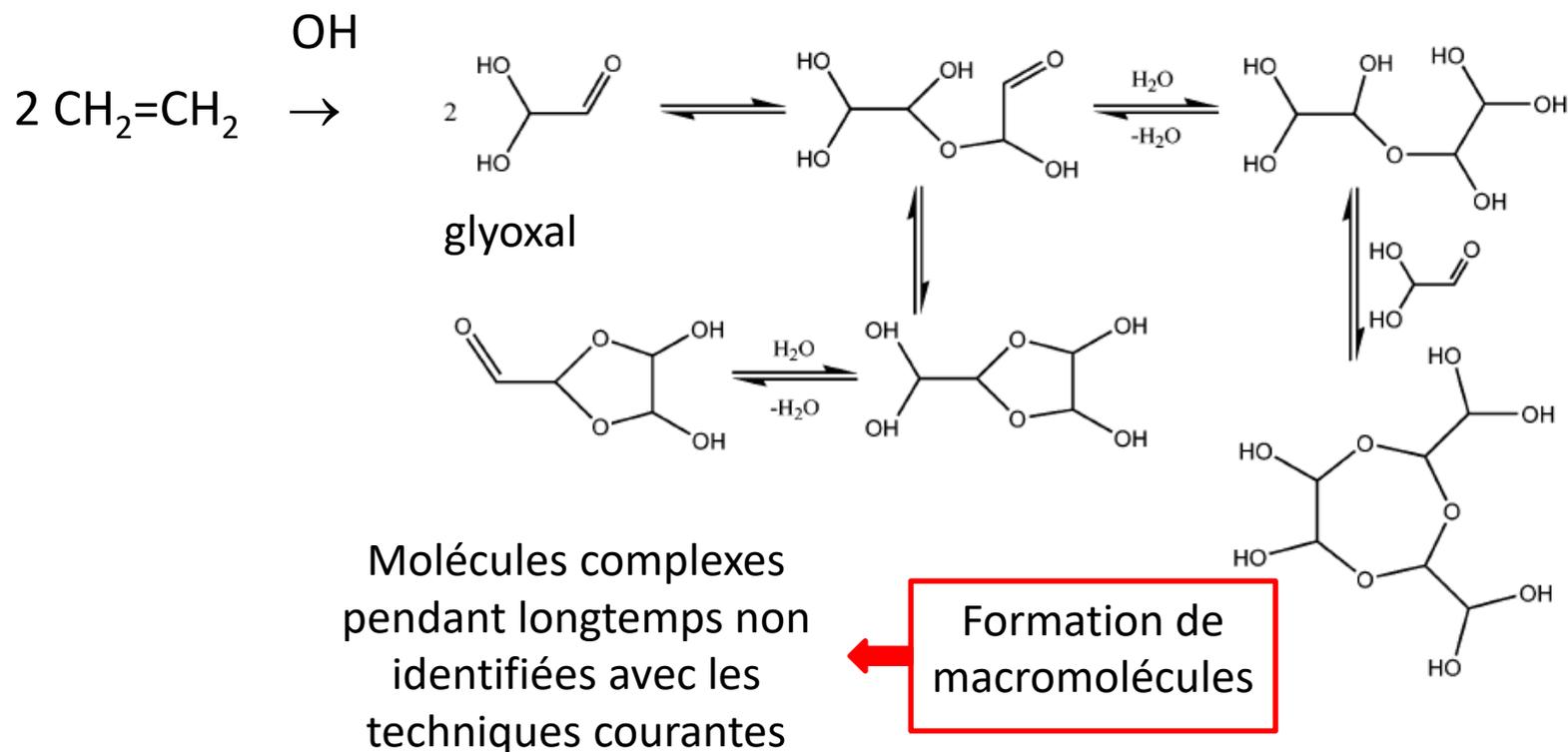
Détection des tétrols formés par oxydation de l'isoprène dans des aérosols prélevés en forêt amazonienne

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...

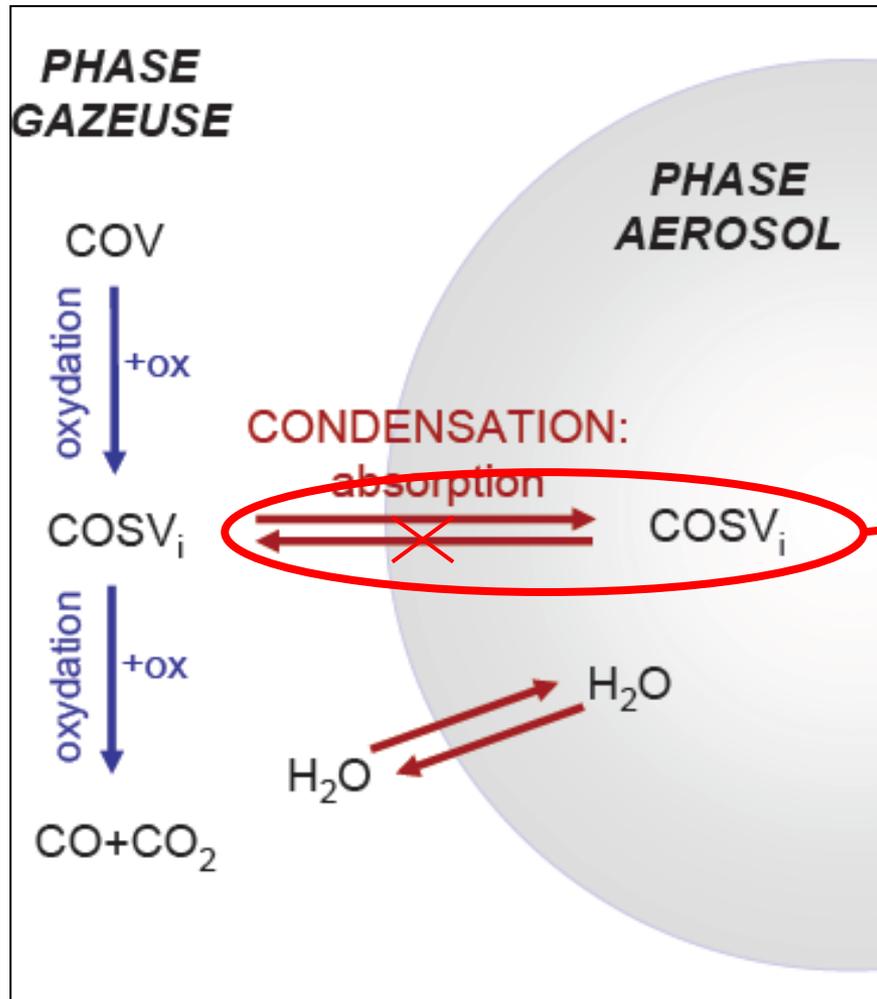
Hypothèse 1: Précurseurs de petites masses moléculaires?

- Acétylène (Volkamer et al., 2009)



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...



Hypothèse 2:

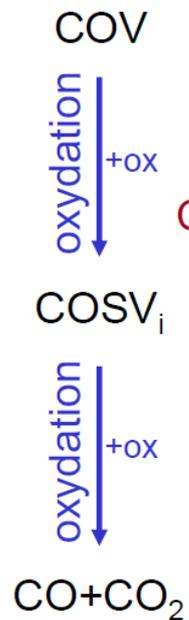
Les COSV_i sont stabilisés en phase particulaire ?

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS: les nouvelles pistes...

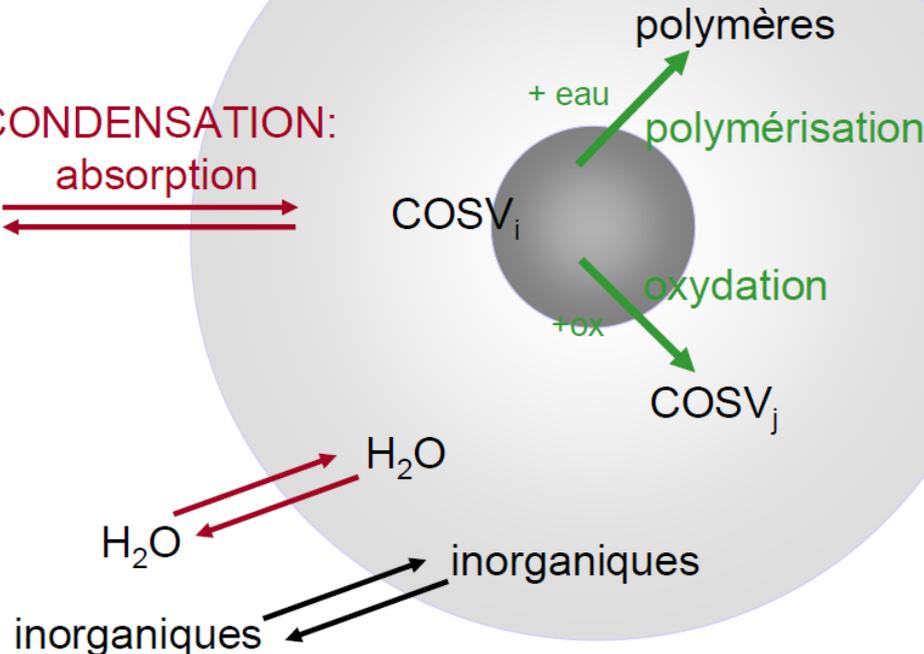
Au sein de la phase condensée, la matière organique est vraisemblablement oxydée et/ou polymérisée déplaçant ainsi les équilibres d'évaporation/condensation des COSV dans le sens de la condensation.

PHASE GAZEUSE



CONDENSATION:
absorption

PHASE AEROSOL



= Vieillissement
de l'aérosol

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Evolution de l'AOS après formation

A. L'oxydation en phase condensée:

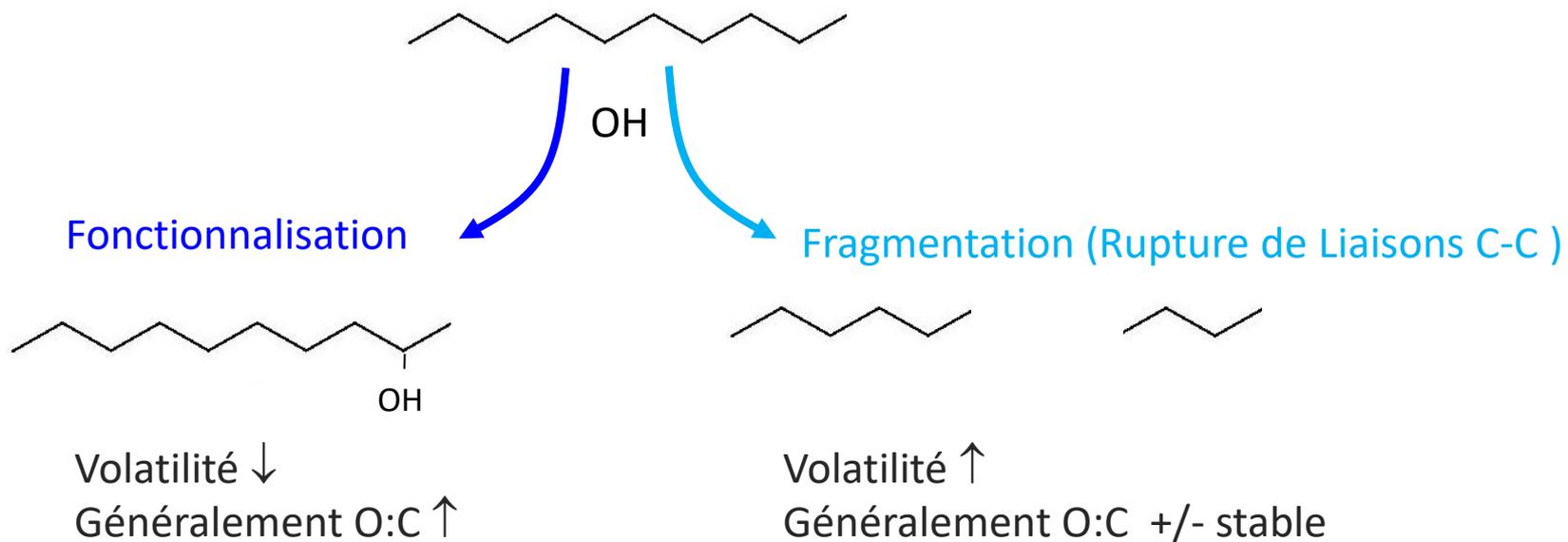
Principalement de l'oxydation par OH en phase particulaire = oxydation hétérogène

B. La polymérisation/oligomérisation en phase condensée

- Observation en phase particulaire de composés de fort poids moléculaire ayant la structure d'oligomères (tels que les dimères, trimères, tétramères...).
- aussi bien lors de l'oxydation d'espèces biogéniques qu'anthropiques.

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

A. Oxydation de l'AOS après formation

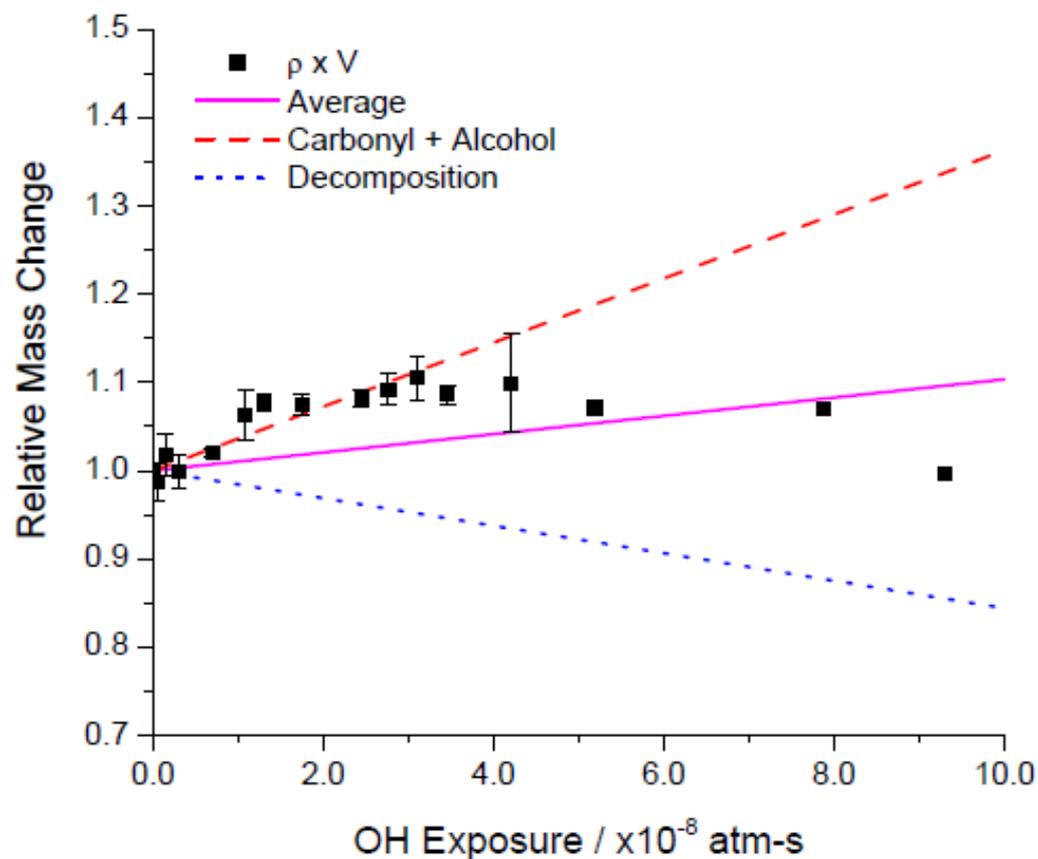


La composition chimique des AOS est dynamique

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

A. Oxydation de l'AOS après formation

Cas de l'oxydation de l'AOS formé à partir du Bis(2-ethylhexyl) sebacate

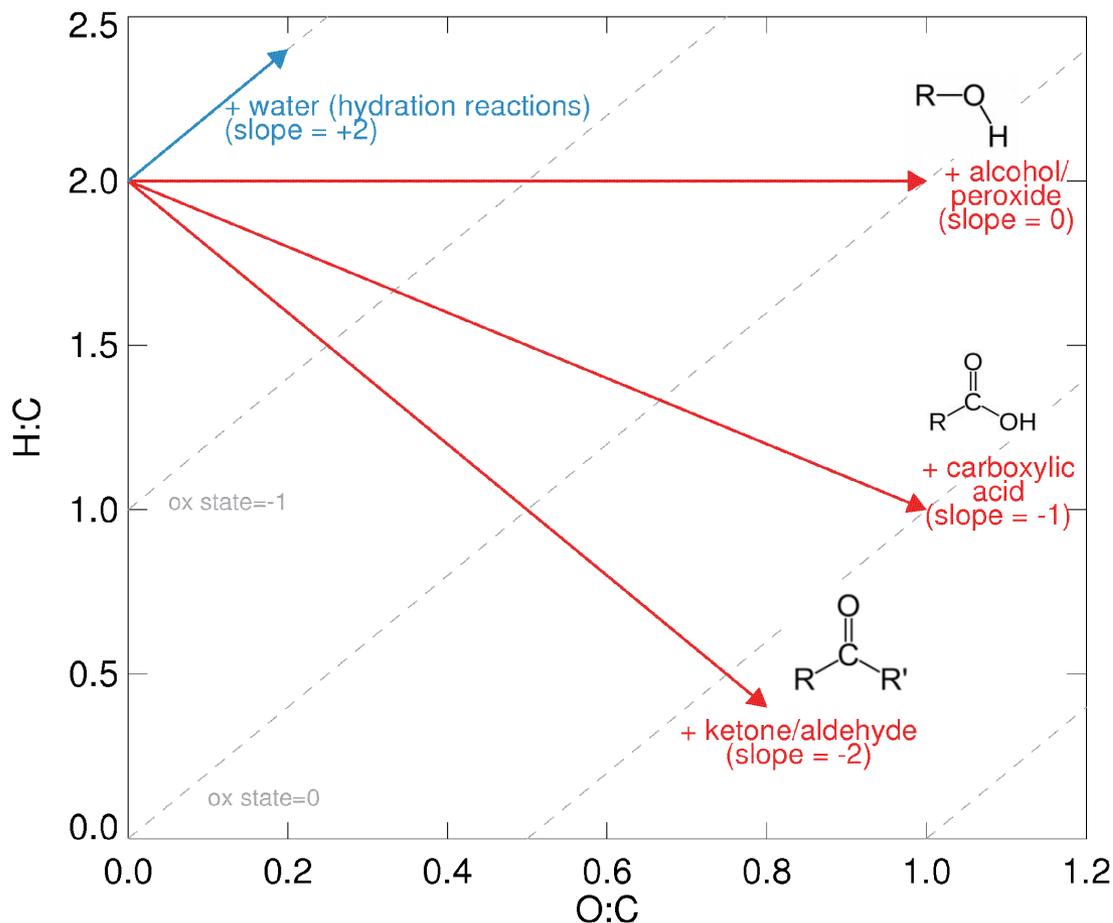


Fonctionnalisation
ou fragmentation
va dépendre de la
teneur en OH

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

A. Oxydation de l'AOS après formation: Comment la fonctionnalisation modifie composition de l'AOS?

Si on remplace un carbone aliphatique ($-CH_2-$) par un groupement fonctionnel, la composition chimique change comme suit:



Par Exemple:

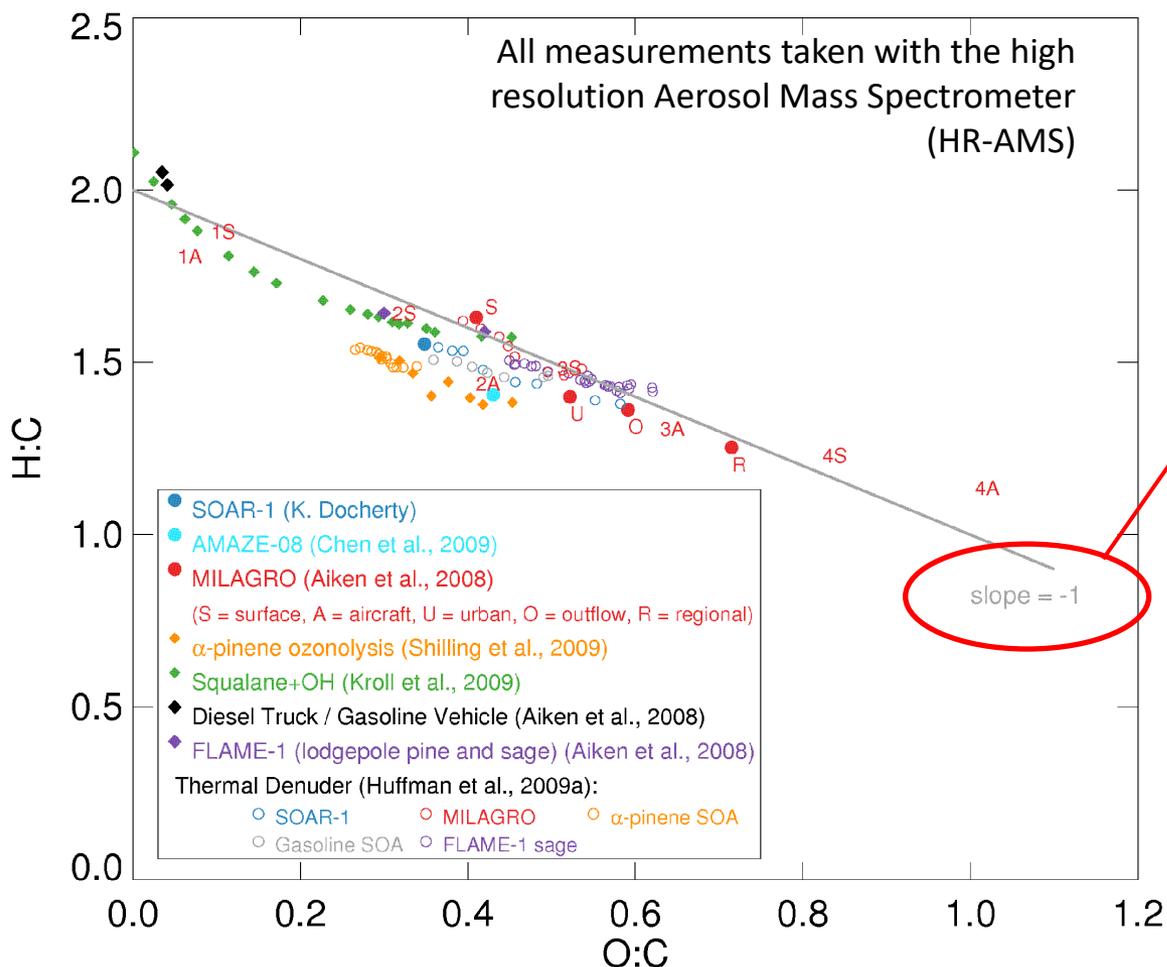
Si on remplace $-CH_2-$ avec un groupement carbonyle $-C(=O)-$

→ Ajout d'1O, perte de 2H, d'où pente=-2

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

A. Oxydation de l'AOS après formation: Comment la fonctionnalisation modifie composition de l'AOS?

Synthèse des mesures de terrain et en laboratoire



Malgré la complexité des réactions possibles, le vieillissement de l'aérosols tend systématiquement à favoriser la carboxylation (COOH)

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Evolution de l'AOS après formation

A. L'oxydation en phase condensée:

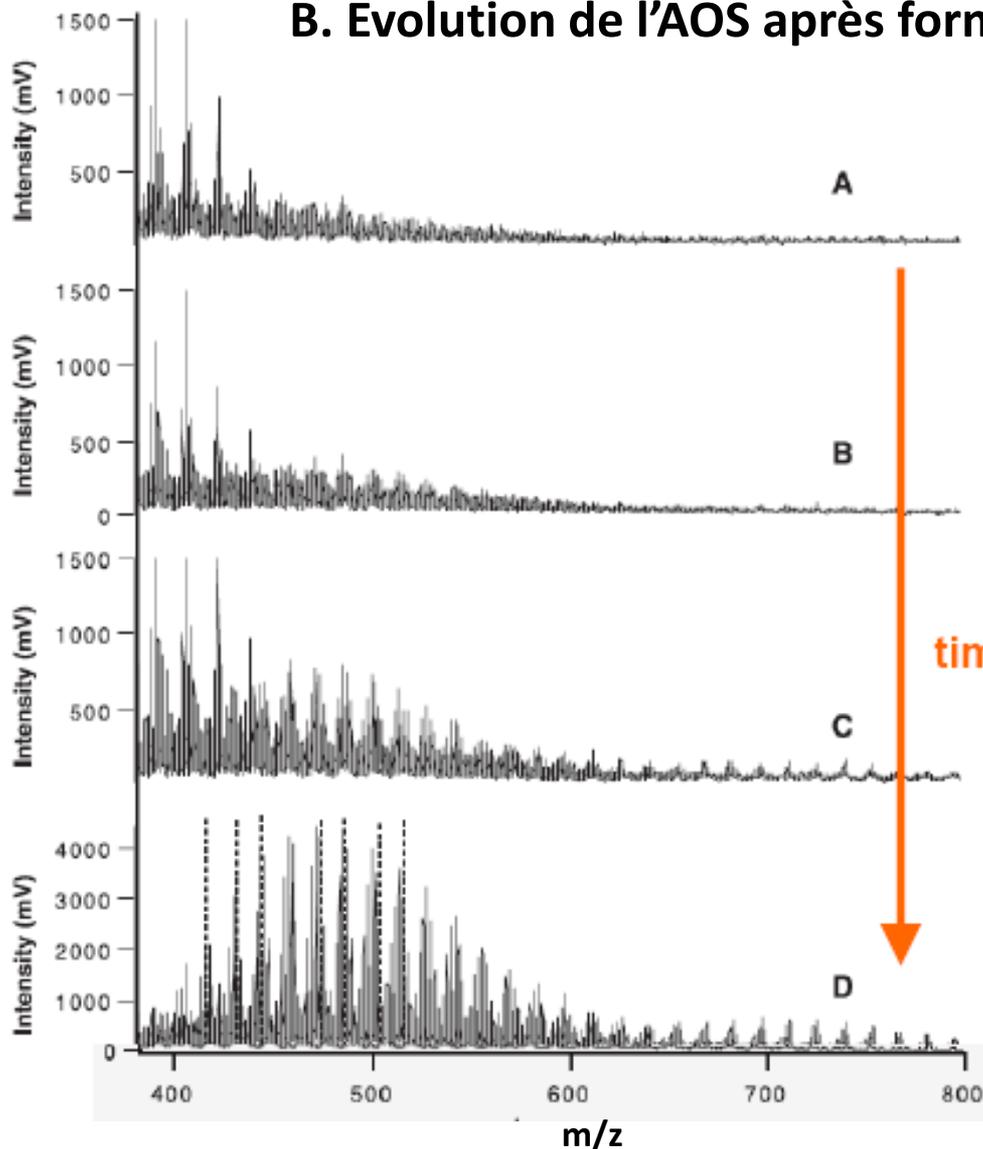
Principalement de l'oxydation par OH en phase particulaire = oxydation hétérogène

B. La polymérisation/oligomérisation en phase condensée

- Observation en phase particulaire de composés de fort poids moléculaire ayant la structure d'oligomères (tels que les dimères, trimères, tétramères...).
- aussi bien lors de l'oxydation d'espèces biogéniques qu'anthropiques.

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

B. Evolution de l'AOS après formation: la polymérisation



Observation de la formation de macromolécules au laboratoire (= poids moléculaire > 500 Da)

Ex : composition chimique d'AOS - photooxydation du triméthylbenzène

après 20 h de réaction, 50 % de la masse d'AOS est constituée de macromolécules

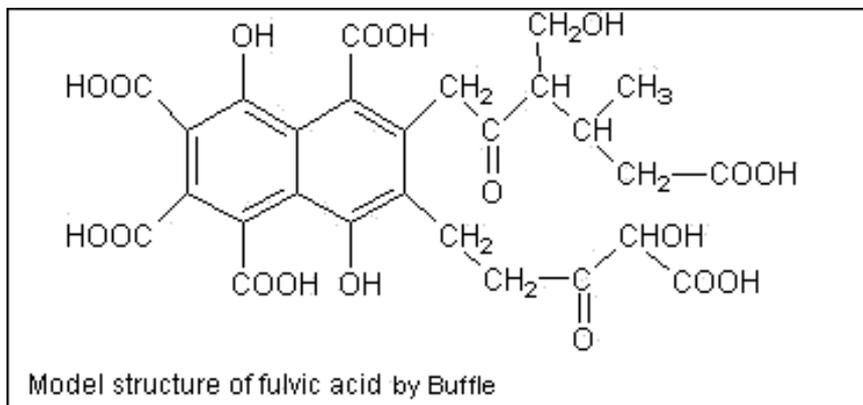
Kalberer et al. (2004)
Science

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

B. Evolution de l'AOS après formation: la polymérisation

Ces macromolécules = très bons candidats pour la stabilisation de l'AOS car l'augmentation de la taille des espèces chimiques = diminution de la volatilité

- Similarité avec les substances humiques = HULIS (Humic Like Substances)



- Différents mécanismes proposés pour leur formation:
 - réactions successives de molécules polyfonctionnelles (acétalisation, estérification...) ? Favorisée en milieu acide?
 - réactions catalysées en phase aqueuse?

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

B. Evolution de l'AOS après formation: la polymérisation

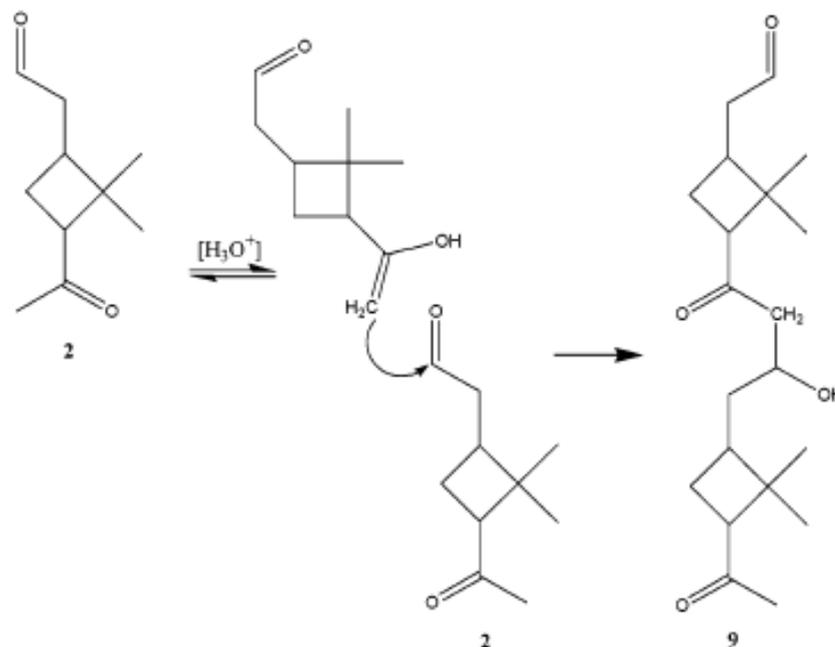
Mécanismes proposés pour la formation de macromolécules :

1. Réactions hétérogènes de composés carbonylés catalysées par H^+

Ex : analyse de l'extrait d'AOS formé par réaction : α -pinène + O_3 en présence de particules d'ensemencement acides (H_2SO_4)



FIGURE 2. Product ion spectrum of the 359 m/z precursor. Hydrogen rearrangements and/or dehydrogenation reactions that accompany many of these fragmentations are not shown in the inset.



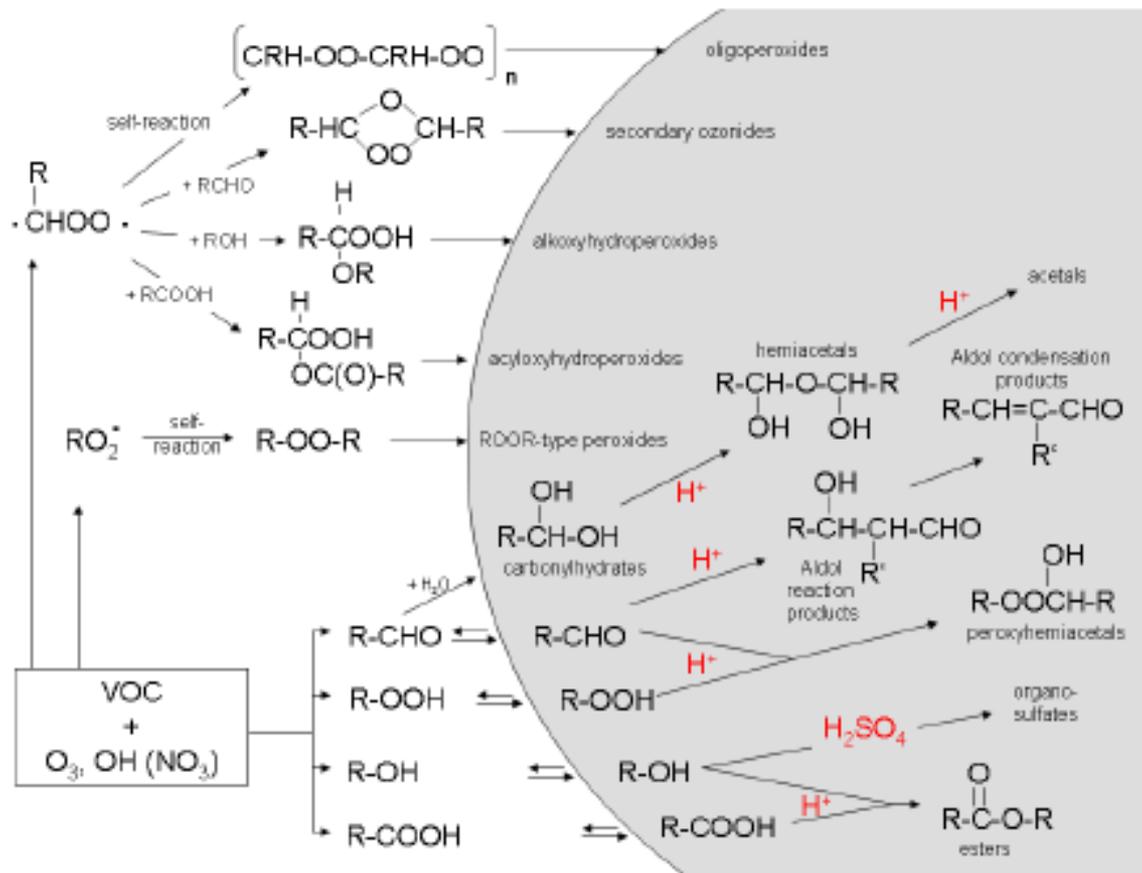
2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Evolution de l'AOS après formation: la polymérisation

Mécanismes proposés pour la formation de ces macromolécules :

1. Réactions hétérogènes de composés carbonylés catalysées par H^+

Ex : Formation d'oligomères = stabilisation des composés en phase condensée

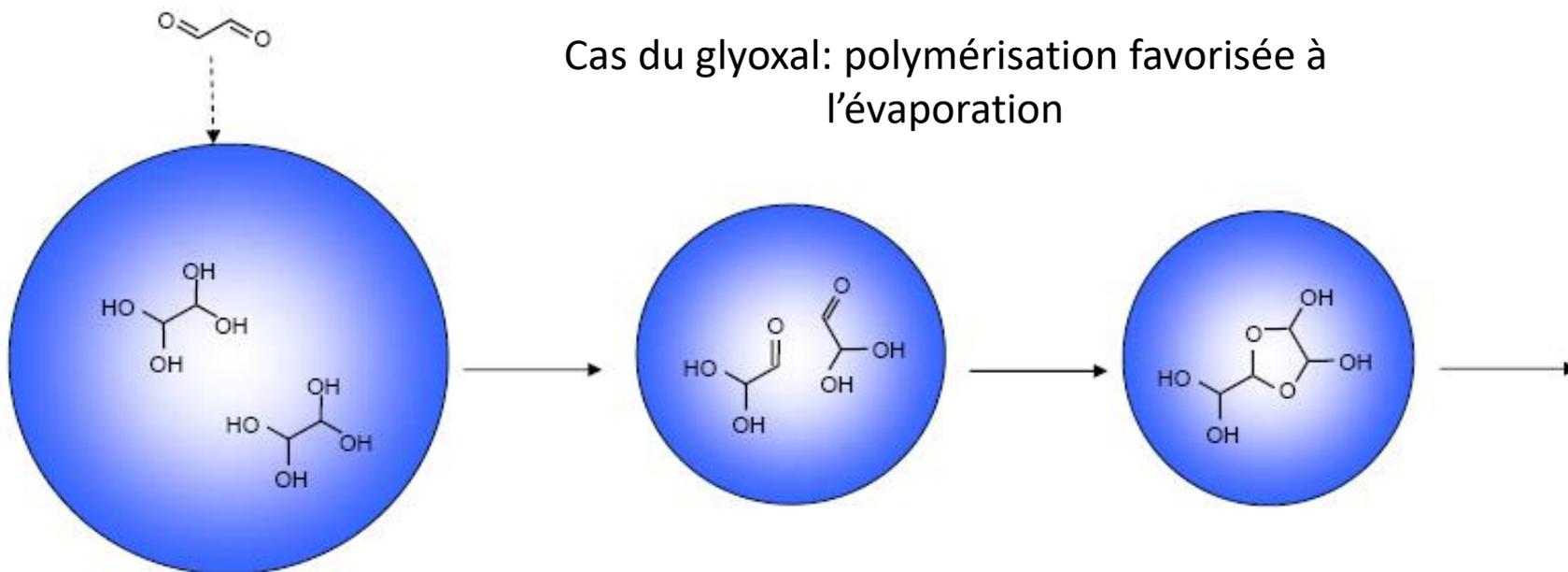


2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Evolution de l'AOS après formation: la polymérisation

Mécanismes proposés pour la formation de ces macromolécules :

2. Réactivité en phase aqueuse et rôle des cycles d'évapocondensation



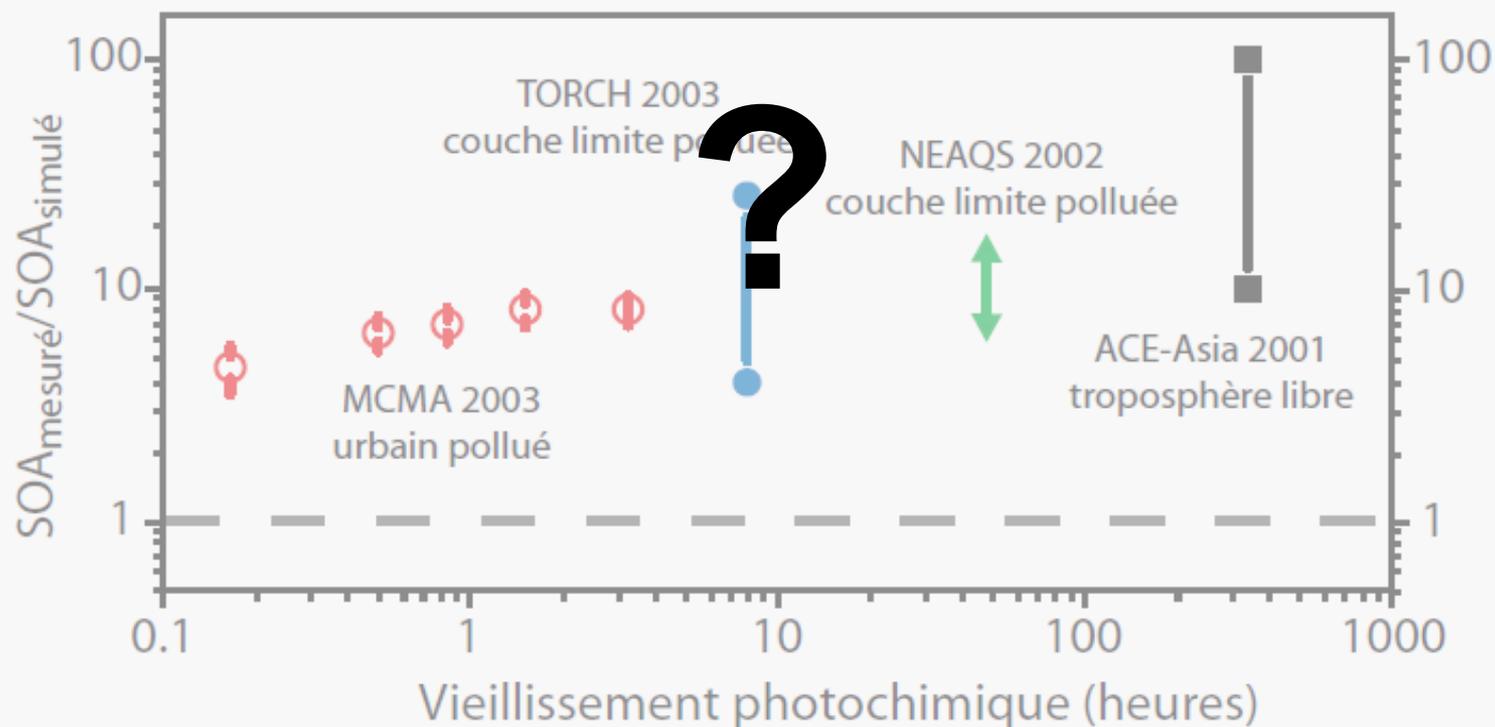
Kalberer et al. (2004)
Science

Loeffler et al. (2006) ¹⁵⁴ *ES&T*

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS

Masse d'AOS mesuré par rapport à la masse simulé en fonction du vieillissement photochimique de la masse d'air



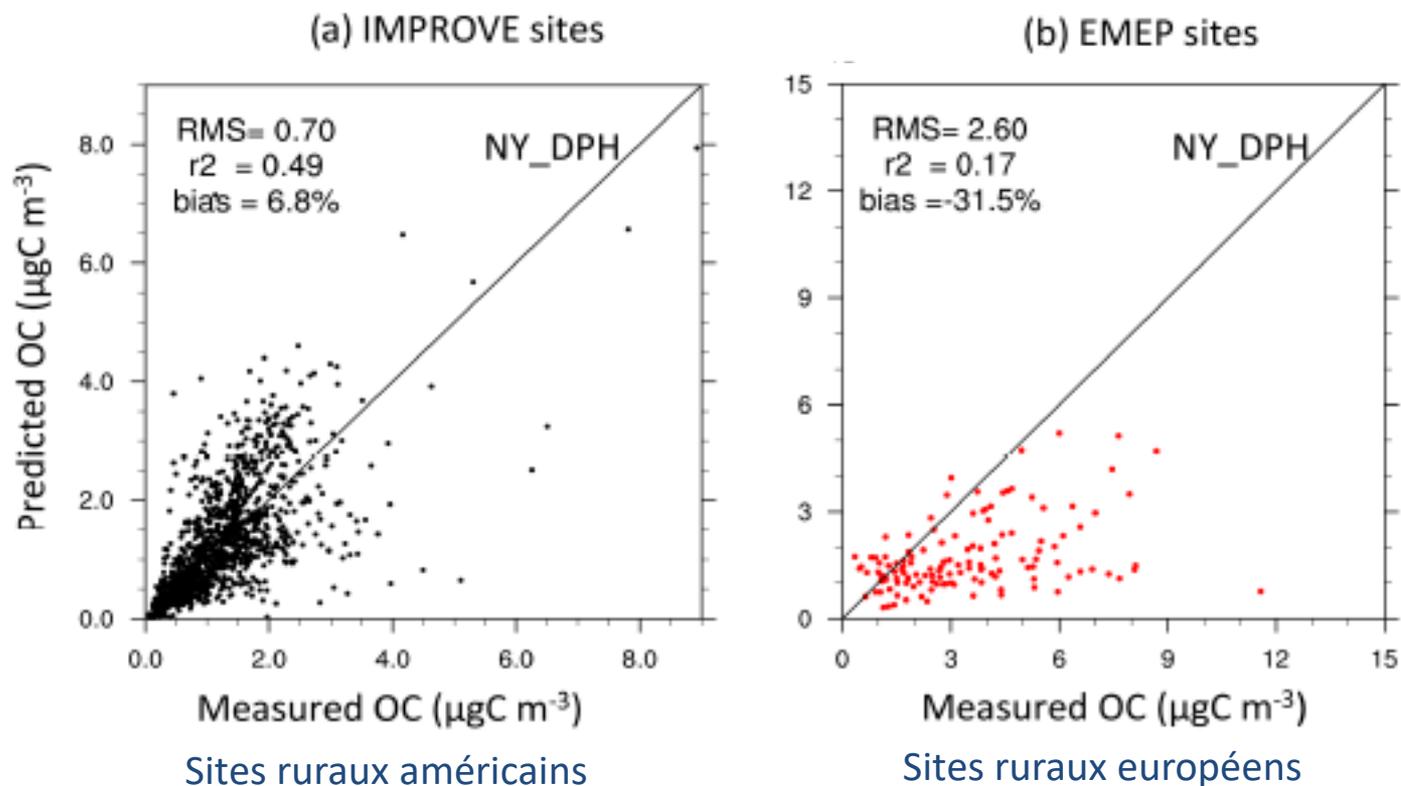
- Autres voies de formation ? Vieillissement ?

Volkammer et al., 2006

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS

Masse d'AOS mesuré in-situ par rapport à la masse simulée par modélisation



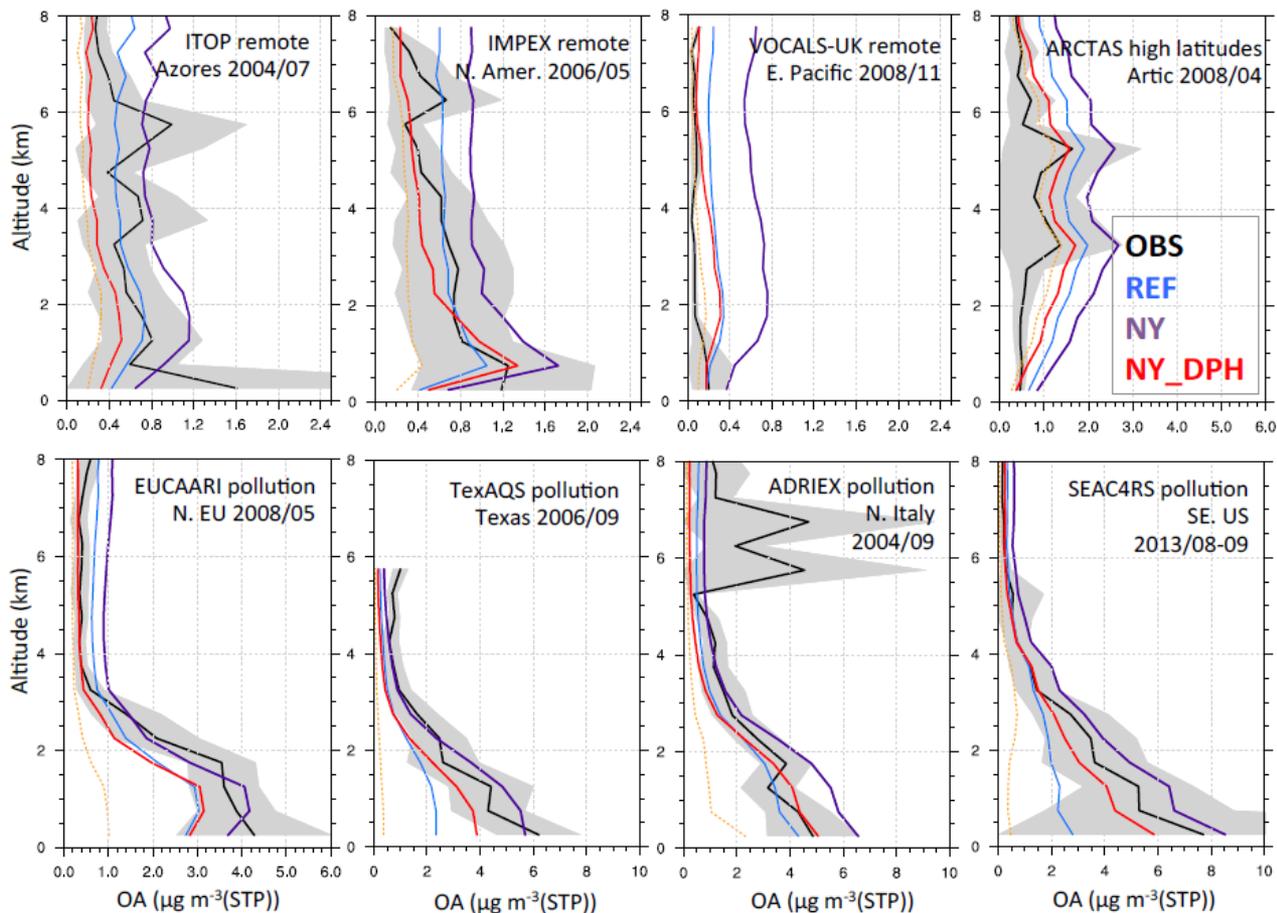
- Sous-estimation améliorée mais persistante!

Hodzic et al., 2016

2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS

Masse d'AOS mesuré en avion par rapport à la masse simulé par modélisation

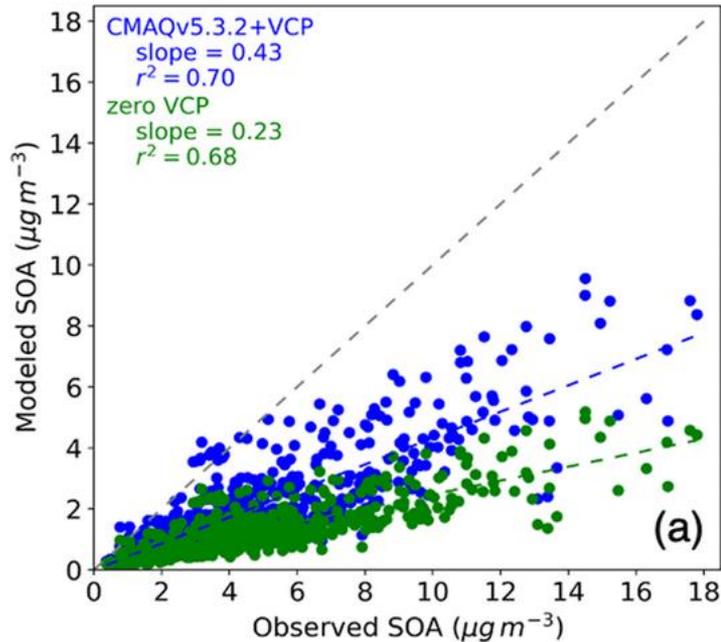


- Mauvaise estimation de la distribution verticale de l'AOS.

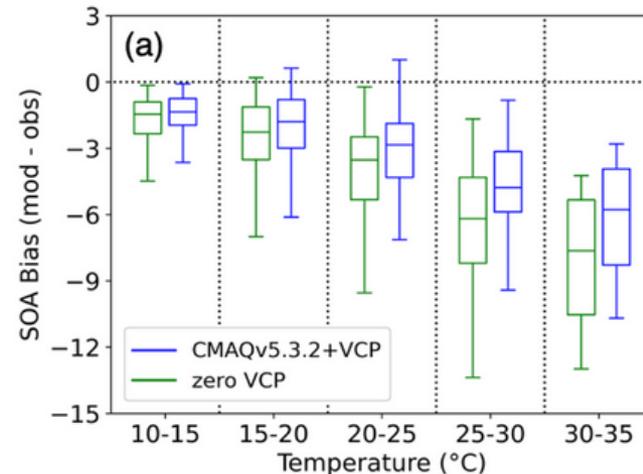
2.2.3 L'aérosol organique secondaire

Nucléation/Condensation des AOS

Masse d'AOS mesuré in-situ par rapport à la masse simulée par modélisation



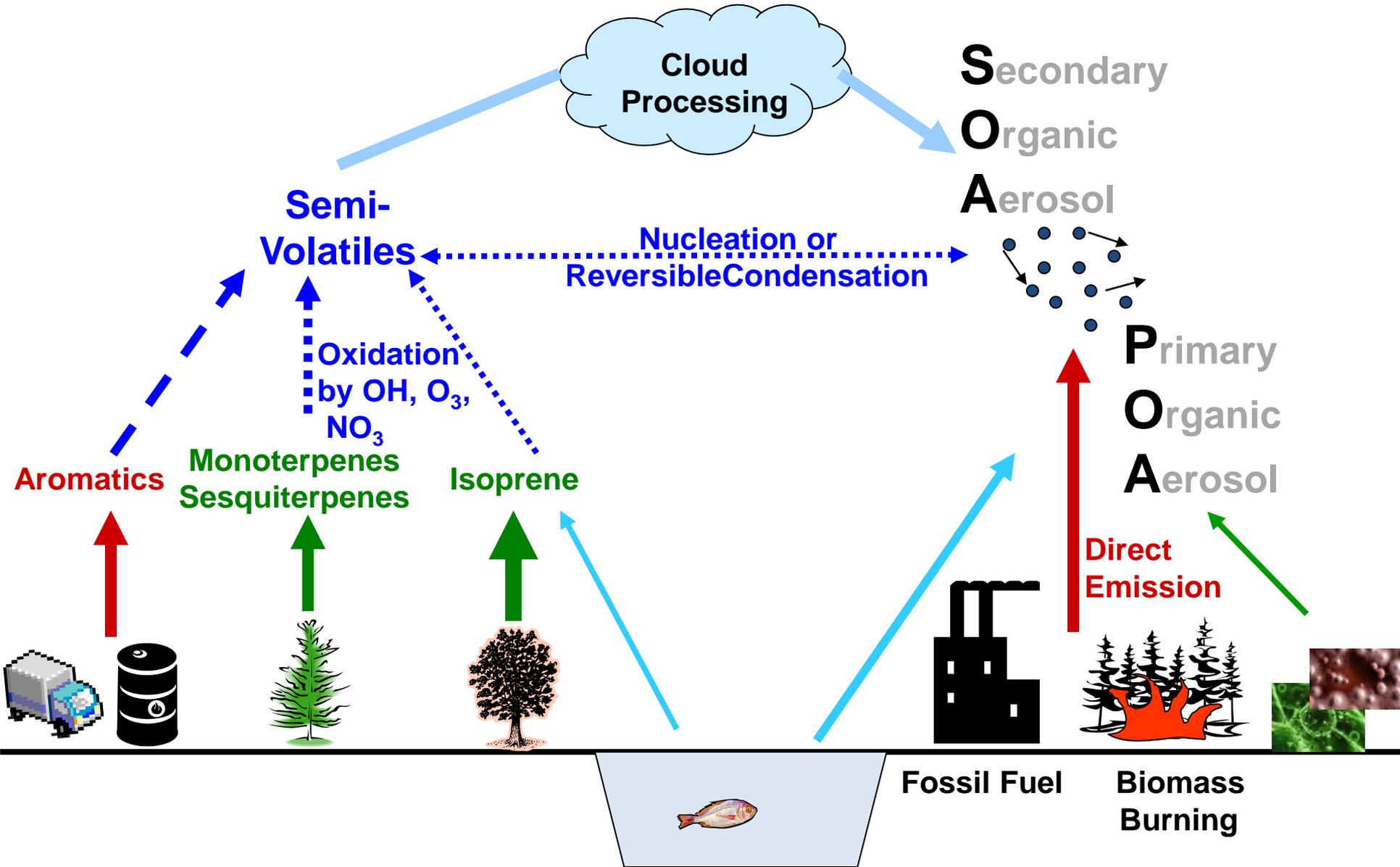
- Très forte sous-estimation en zone urbaine
→ une voie manquante serait les VCP (Produits chimiques volatiles) ? → Mais toujours sous-estimation → problème de connaissance des processus? (ex: visible ici avec effet de la température)



2.2.3 L'aérosol organique secondaire

- Evaluation des différents impacts de la fraction organique de l'aérosol en cours
- Recherche sur les AOS en plein développement (voies de formation et de vieillissement)
- Nombreuses difficultés !
 - composition chimique extrêmement complexe
 - modification de la composition chimique dans le temps
 - interactions des espèces chimiques entre les différentes phases
- Utilisation de la spéciation chimique à des niveaux complémentaires (EC/OC, fonctions chimiques, rapport isotopique, échelle moléculaire...) pour répondre à ces questions.

2.3 L'aérosol organique

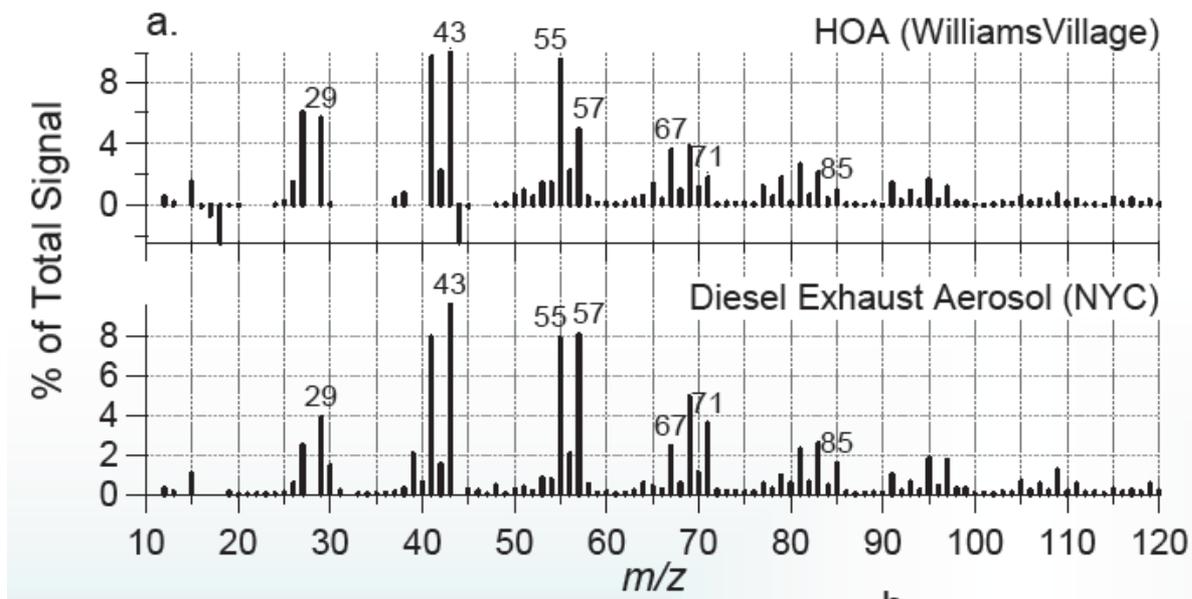


2.3 L'aérosol organique

En pratique, on distingue deux types d'aérosols organiques:

- **Hydrocarbon like organic aerosol (HOA) <-> POA**

- Identifié dans les particules fraîchement émises
- Forte contribution en alcane et alcène
- Structure moléculaire proche des molécules de diesel
- Proxy de l'aérosol organique primaire



m/z 43 et 57:
marqueurs de POA

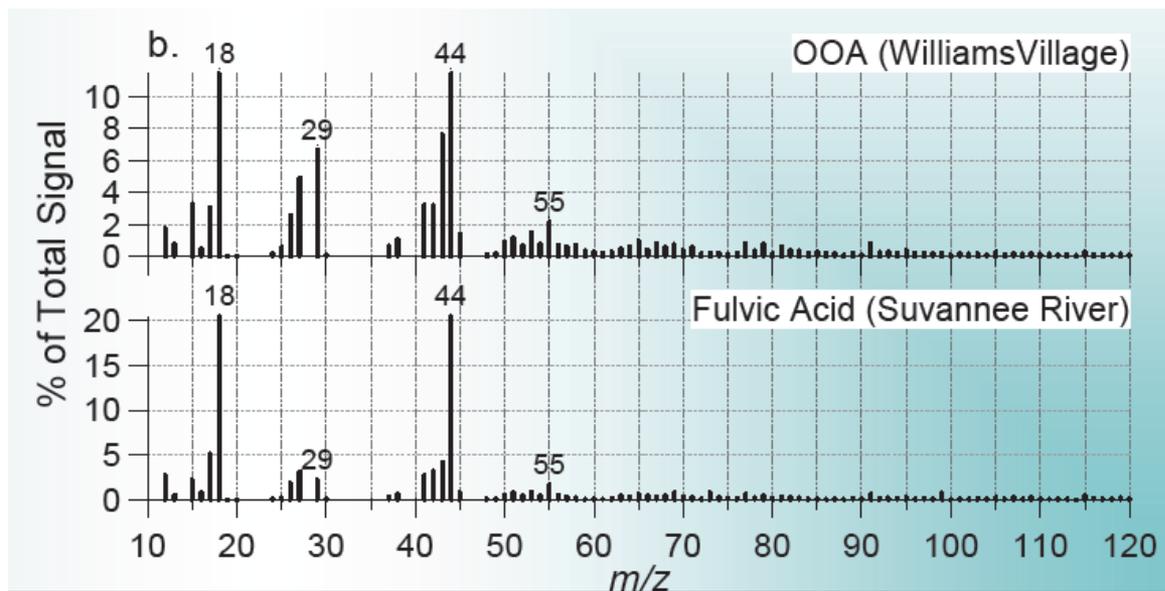
2.3 L'aérosol organique

En pratique , on distingue deux types d'aérosols organiques:

- **Hydrocarbon like organic aerosol (HOA)**

- **Oxygenated organic aerosol (OOA)**

- Forte teneur en O (mesuré par $m/z(44) = \text{CO}_2^+$) → + $m/z44$ est intense, + AO oxydé
- Structure proche de celle de l'acide fulvique
- Proxy de l'aérosol organique secondaire



$m/z 44$: marqueurs de
OOA

2.3 L'aérosol organique

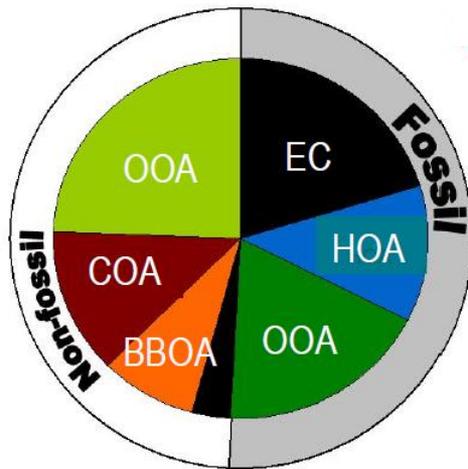
B. Evolution de l'AOS après formation: la polymérisation

En pratique , on distingue deux types d'aérosols organiques:

- **Hydrocarbon like organic aerosol (HOA)**

- **Oxygenated organic aerosol (OOA)**

Les composés secondaires peuvent également être distingués selon leur volatilité ou leur source:



PM1: Elemental Carbon (**EC**), Organic aerosol **OA**: Hydrocarbon like (**HOA**) **Primary**, Oxygenated (**OOA**) **Secondary**, Biomass burning (**BBOA**), Cooking (**COA**)

- HOA (hydrocarbon-like organic aerosol)
- SV-OOA (semi-volatile oxidized organic aerosol)
- LV-OOA (low volatility oxidized organic aerosol)
- COA (cooking organic aerosol)
- NOA (nitrogen-enriched organic aerosol)

- BBOA (biomass burning OA)
- MSA (or MOA) (marine related OA, also methane sulfonic acid)

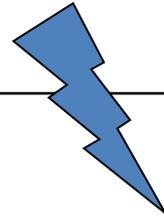
Quelques cas d'étude...

Précurseur TMB + NOx



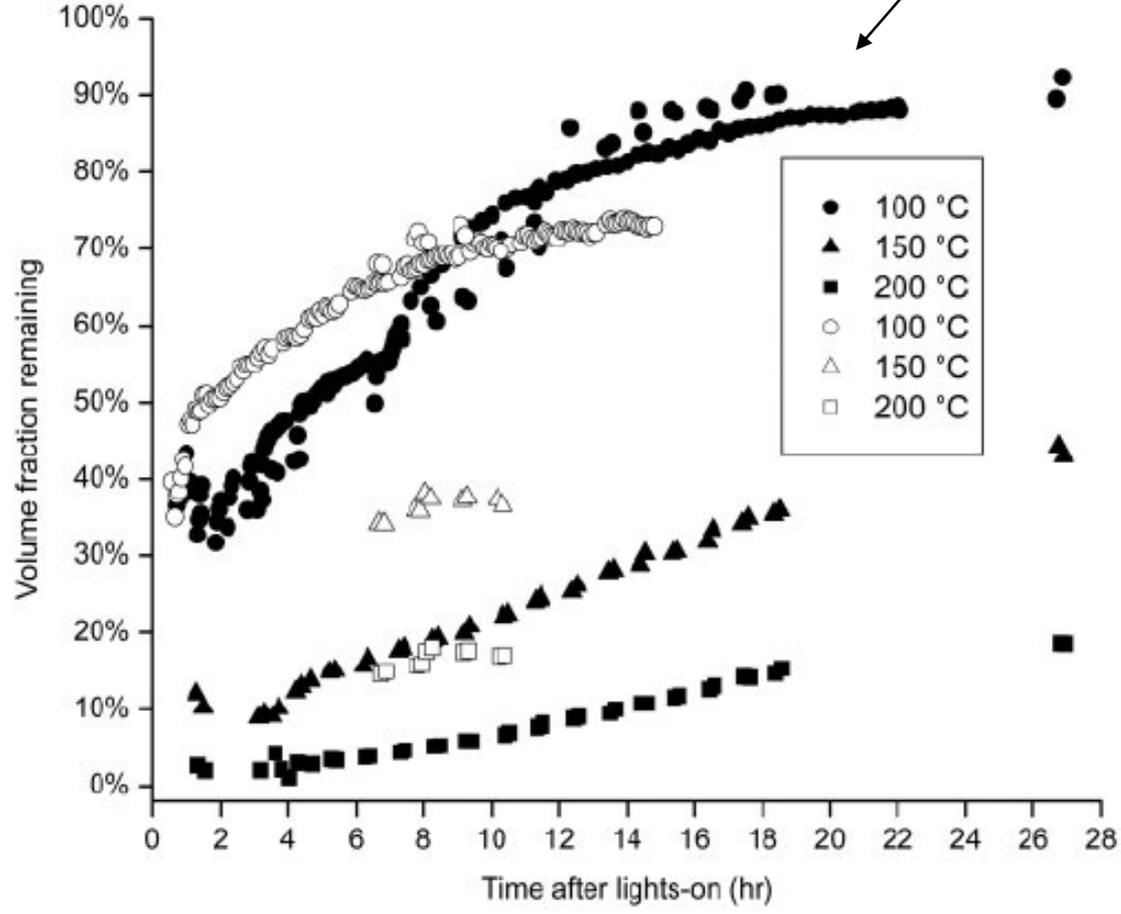
AOS (V_1)

chauffage



AOS ($V_2 = V_1 - \text{ce qui est dégradé}$)

Quel processus met en évidence cette expérience?



Rendement global de formation d'AOS (Y)

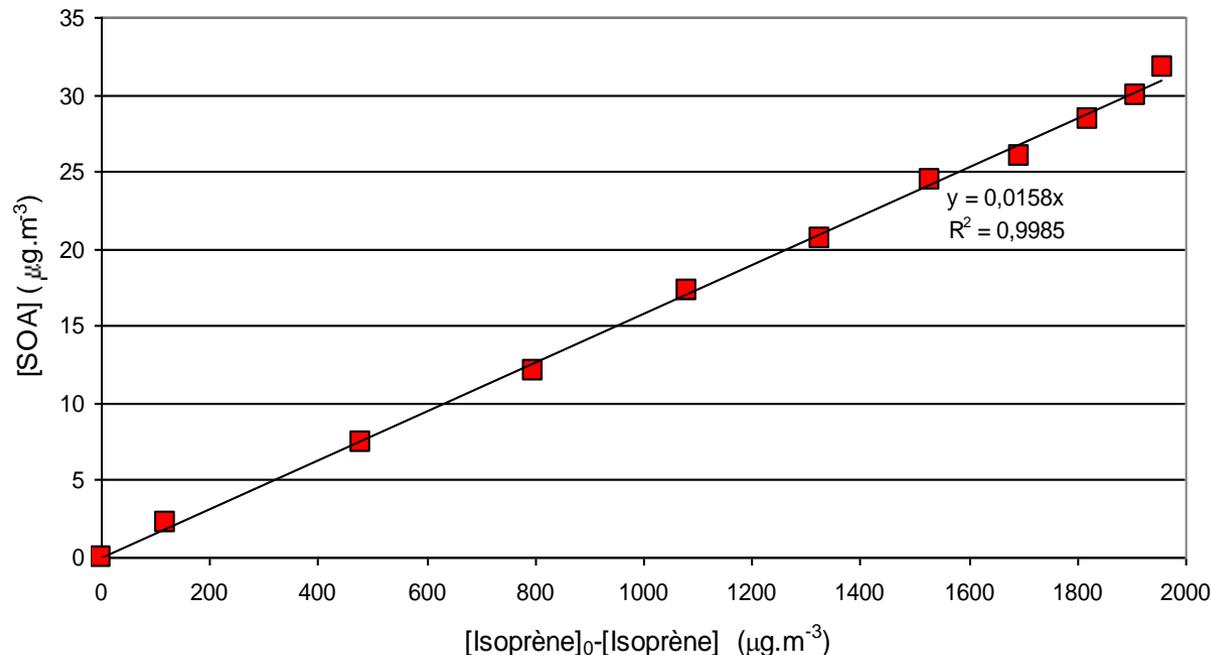
$$Y = \Delta M_o / \Delta [\text{COV précurseur}]$$

avec ΔM_o la masse finale d'aérosol formé

$\Delta [\text{COV précurseur}]$ la concentration en précurseur ayant réagi

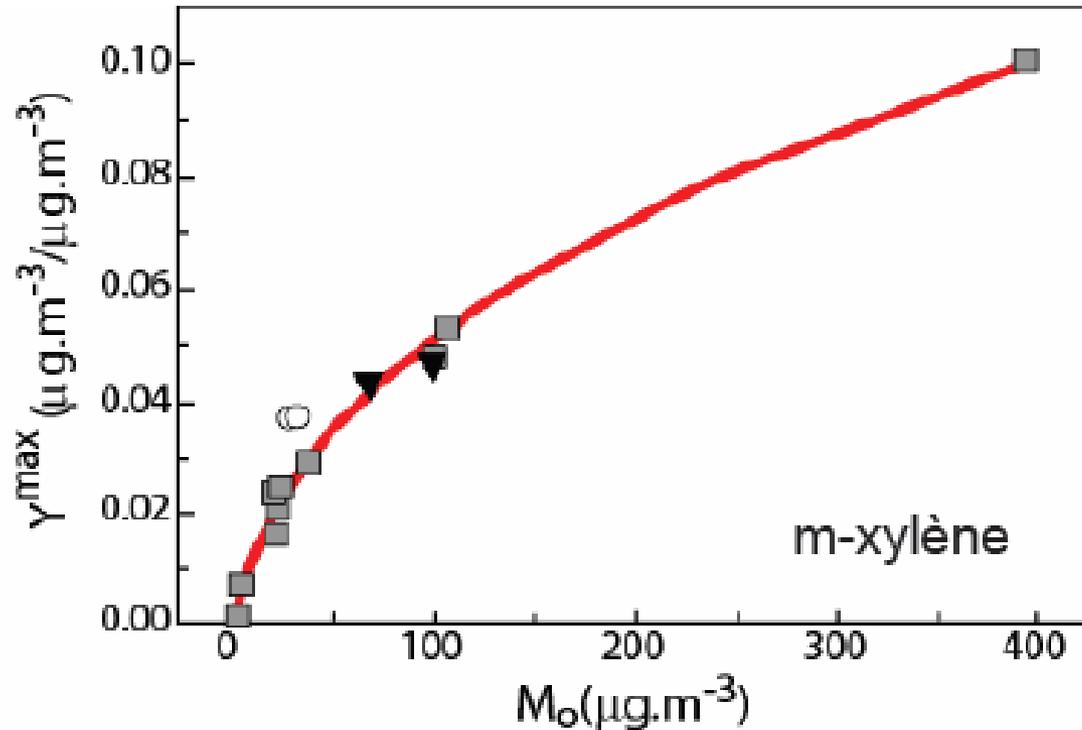
Très utilisé pour traiter des données de chambres de simulations atmosphériques

Rendement de production d'AOS pour la réaction d'ozonolyse de l'isoprène



Que vous apprennent ces résultats sur les processus à l'origine de la formation de l'AOS?

Rendement de formation d'AOS par ozonolyse du xylène

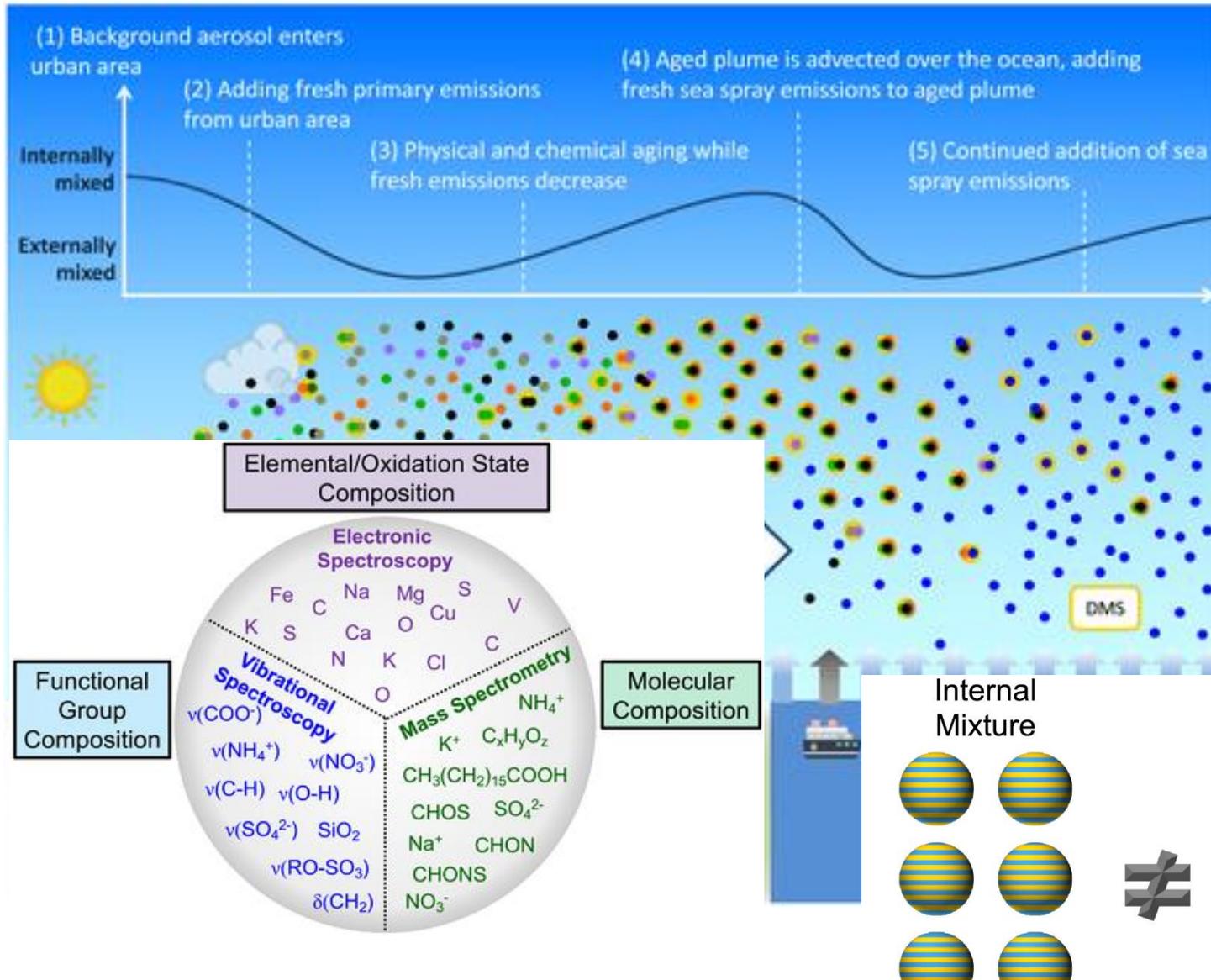


M_0 représente la masse d'aérosol initialement introduit dans la chambre de simulation

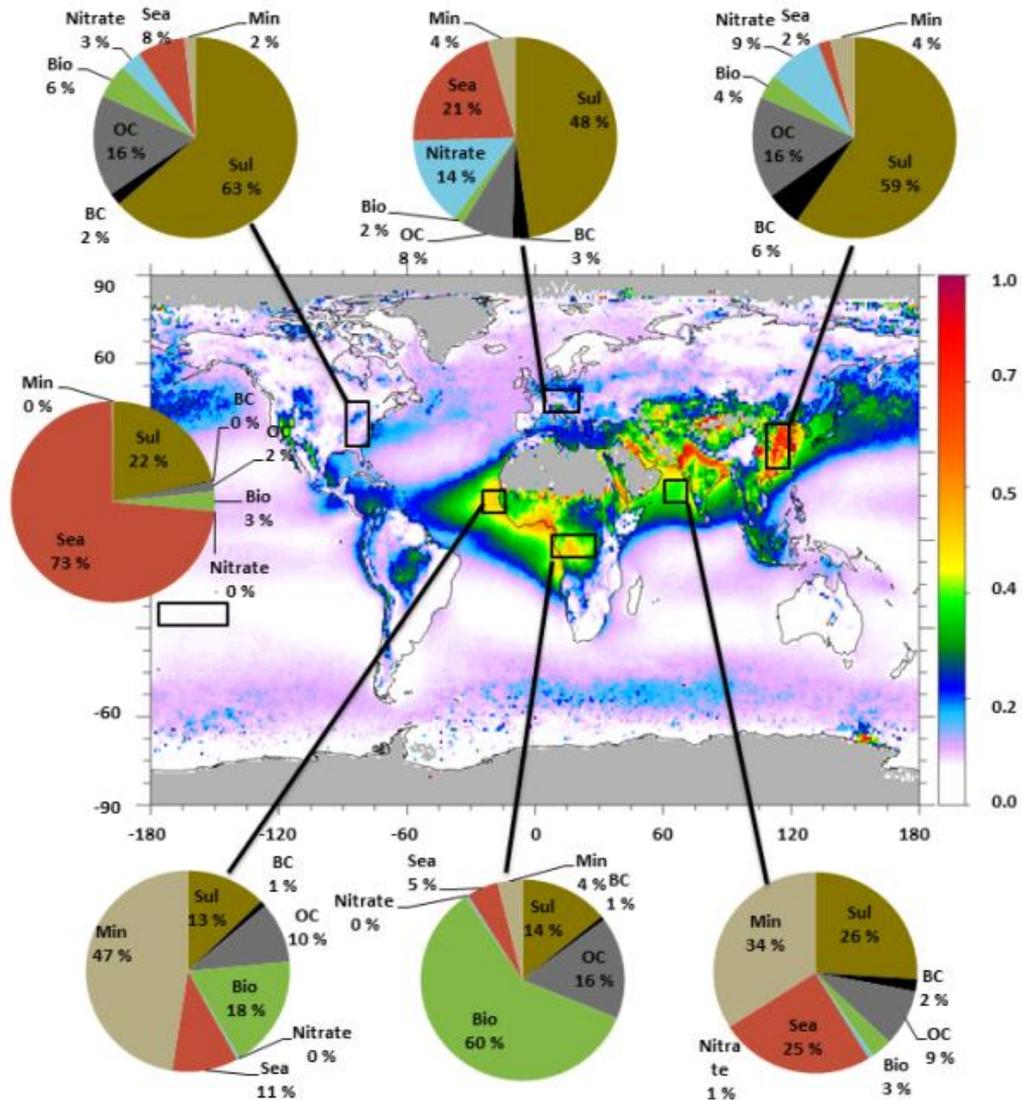
Plan du cours

- 1. Aérosols produits par processus mécaniques**
- 2. Aérosols produits par processus chimiques**
- 3. Processus de mélange**

Processus de mélange



3. Les processus de mélange

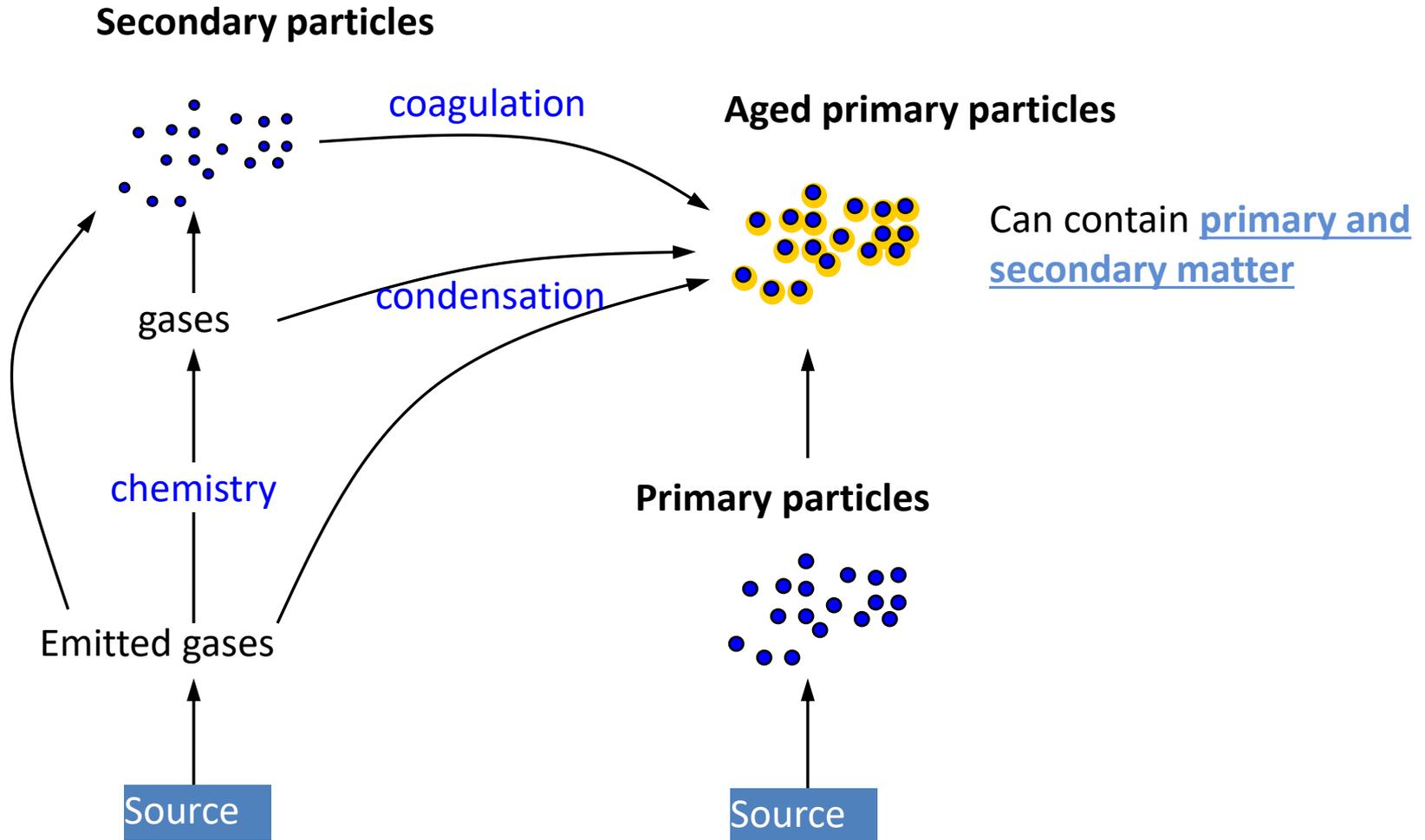


Distribution des différents types d'aérosols à l'échelle mondiale (Myrrhe et al., 2013)

3. Les processus de mélange

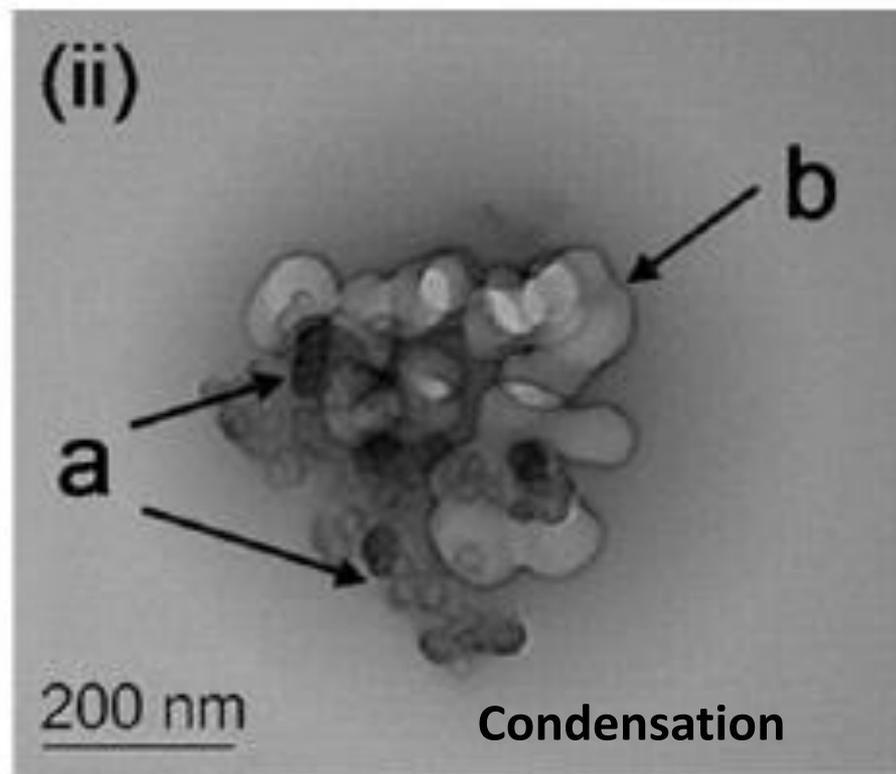
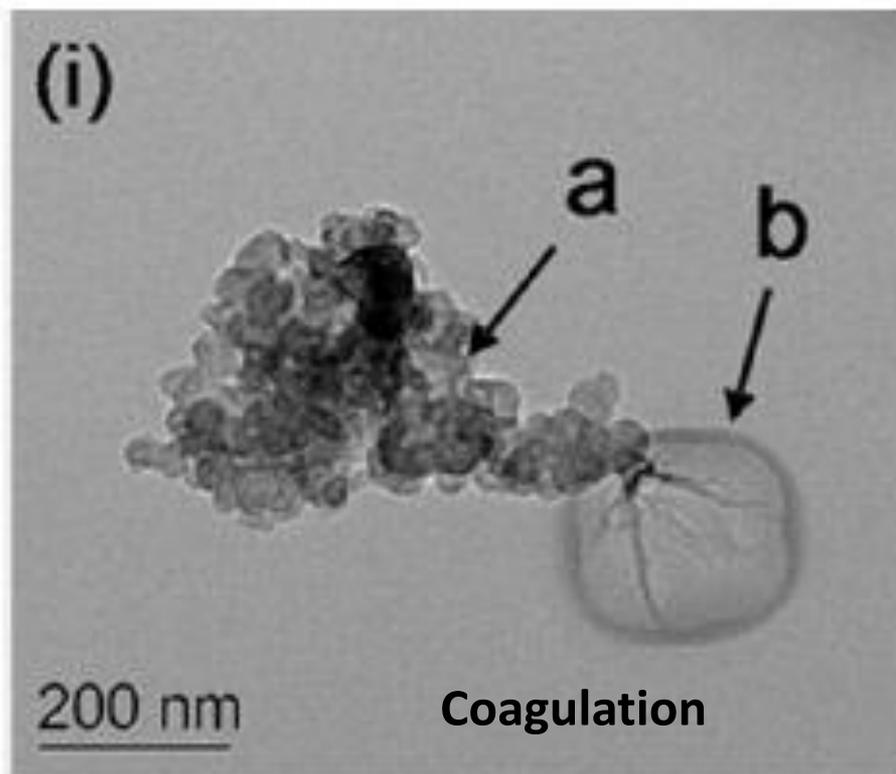
- Mélange externe:
 - les particules de sources différentes restent séparées dans une même masse d'air
- Mélange interne (core shell):
 - les différents composés sont mélangés dans une même particule. Plus la particule est vieille, plus l'état de mélange augmente
 - Processus de condensation ou de coagulation essentiellement
 - Une part importante de ce mélange est lié aux cycles nuageux

3. Les processus de mélange



2.1. Les suies: chimie après transport

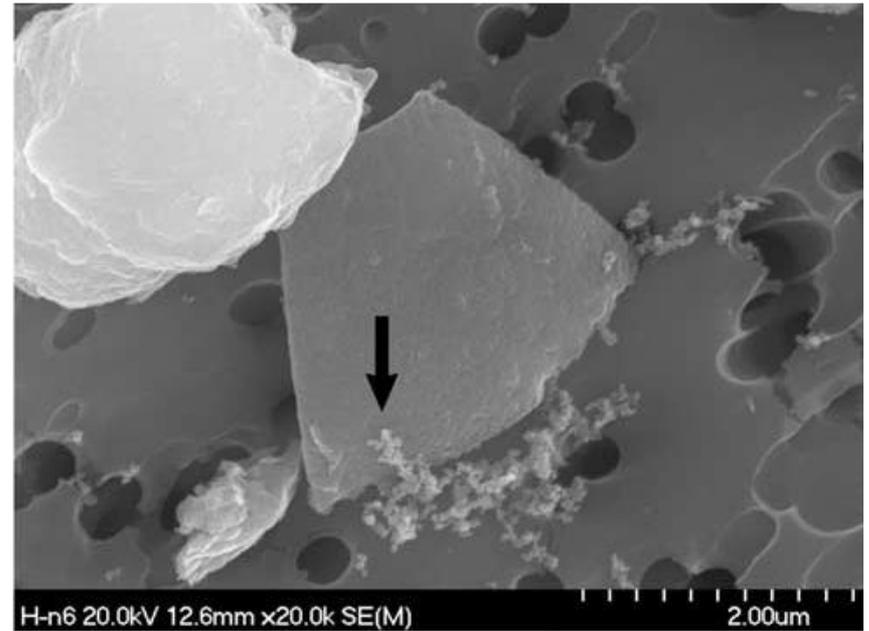
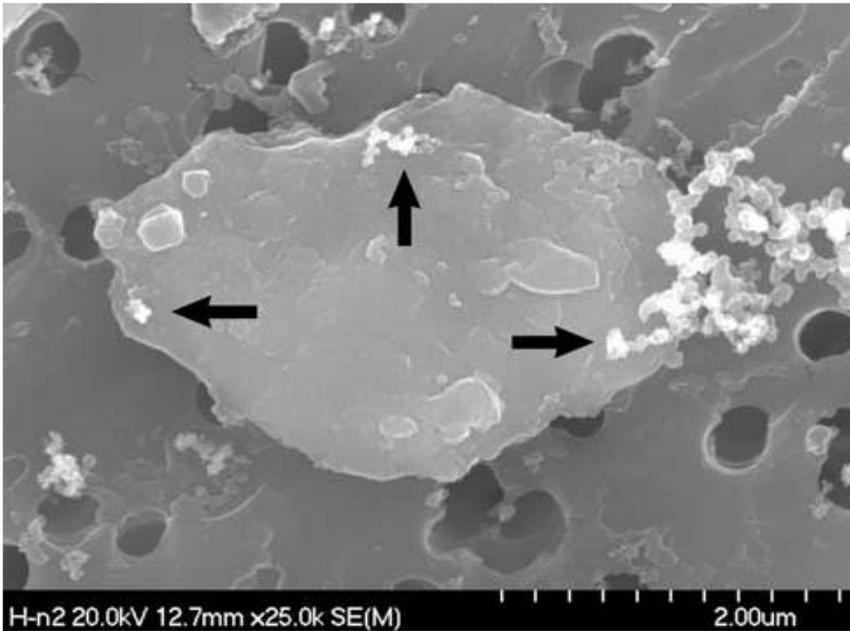
Le vieillissement des suies ne se fait pas que par recouvrement (=condensation) mais également par des processus de coagulation avec des aérosols nitrate/sulfate



(Reimer et al., 2003 + Johnson et al., 2005)

3. Les processus de mélange

Cas de mélange par coagulation

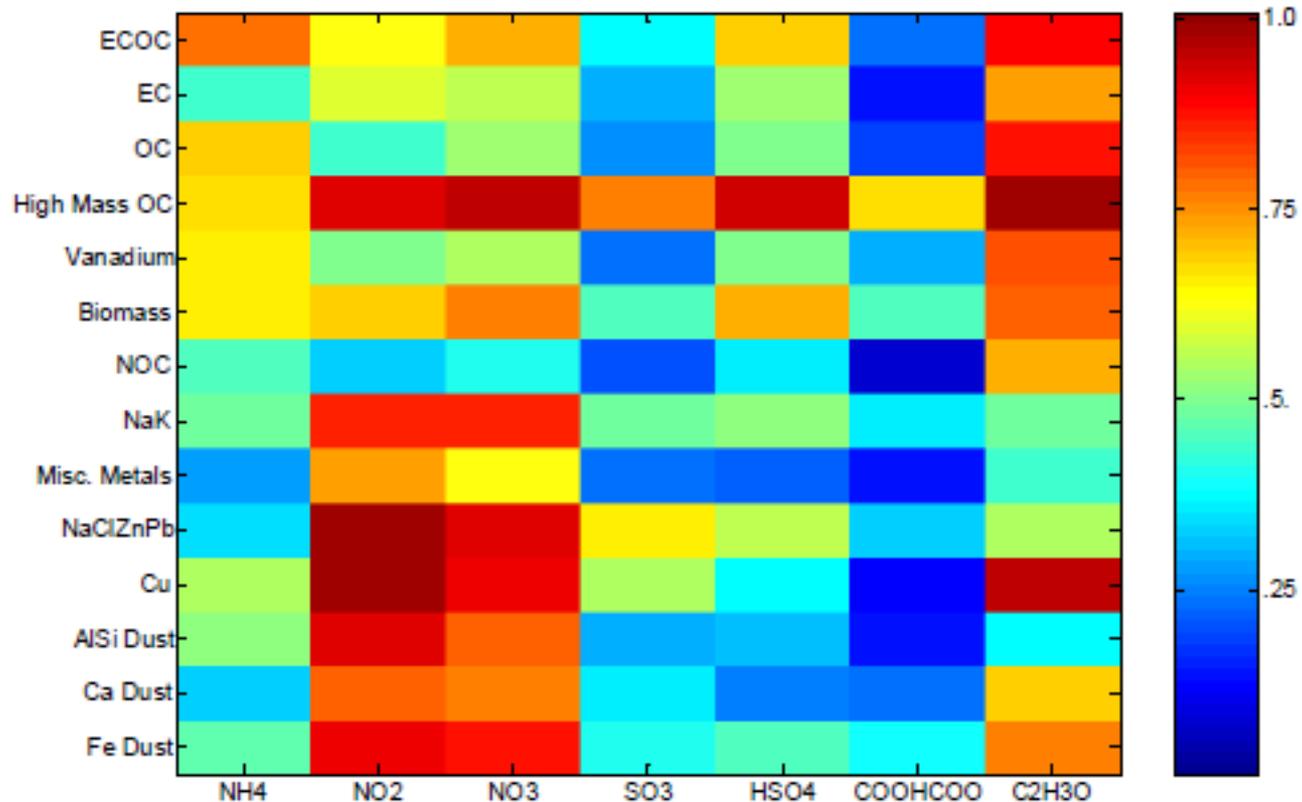


Kim et al., 2004

3. Les processus de mélange

Etat de mélange entre les espèces secondaires et différents types de particules

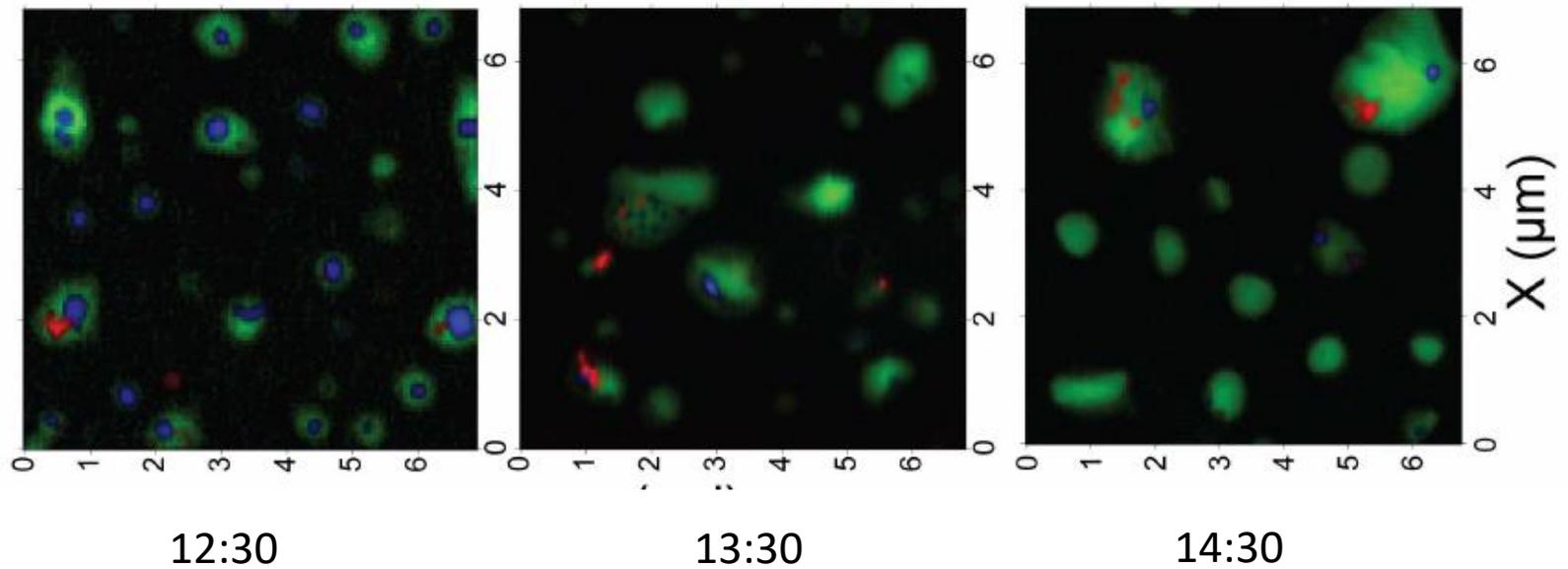
Mesures faites à Mexico



➔ Le mélange interne est très commun en zone urbaine

3. Les processus de mélange

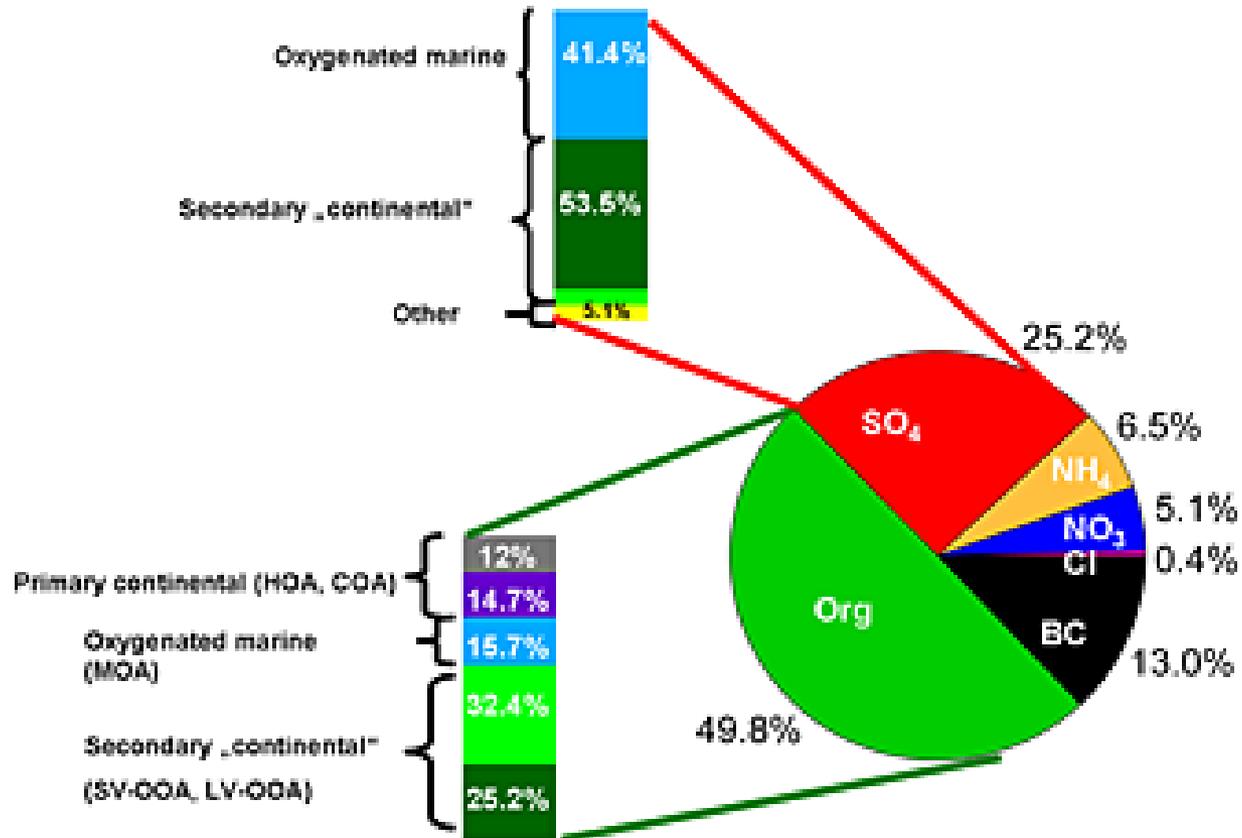
Cas de mélange par condensation



- Carbone élémentaire
- Carbone organique
- Phase inorganique

3. Les processus de mélange

Mesure de la fraction particulaire PM1 à Paris (Juillet 2009) → rôle de la source marine



3. Les processus de mélange

Tendance 2001-2010 sur la composition chimique des aérosols via les mesure d'AOD (Pozer et al., ACP, 2014)

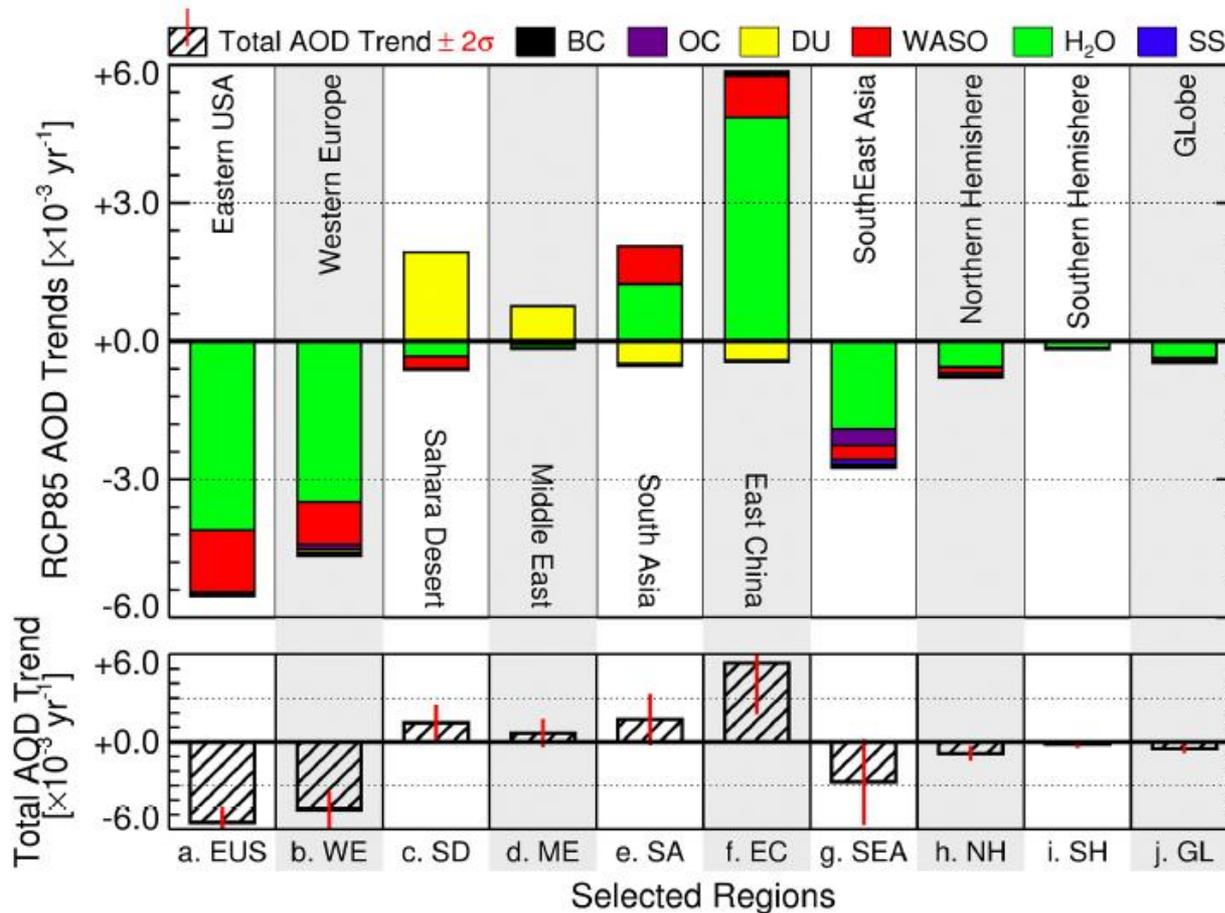


Table 1. Regional trend estimates of RCP85-based AODs, i.e. total, black carbon (BC), organic carbon (OC), dust (DU), water soluble (WASO), H₂O, and sea salt AODs, in 10⁻³ year⁻¹. The 1 SD is also shown. Bold type indicates the significant trend within 95 % of confidence levels.