



**HAL**  
open science

## Réactivité de COVB oxygénés avec deux oxydants atmosphériques : O<sub>3</sub> et Cl. Cinétiques, formation d'aérosols organiques secondaires et produits de réaction

Asma Grira, W. Ahmad, Faustine Kerfant, J. Poyuzan, Alexandre Tomas, Patrice Coddeville, André Canosa, Gisèle El Dib, Thomas Fagniez, Cecile Coeur, et al.

### ► To cite this version:

Asma Grira, W. Ahmad, Faustine Kerfant, J. Poyuzan, Alexandre Tomas, et al.. Réactivité de COVB oxygénés avec deux oxydants atmosphériques : O<sub>3</sub> et Cl. Cinétiques, formation d'aérosols organiques secondaires et produits de réaction. Colloque Francophone Combustion et Pollution Atmosphérique, Apr 2018, Ouarzazate, Morocco. hal-04250497

**HAL Id: hal-04250497**

**<https://hal.science/hal-04250497>**

Submitted on 20 Oct 2023

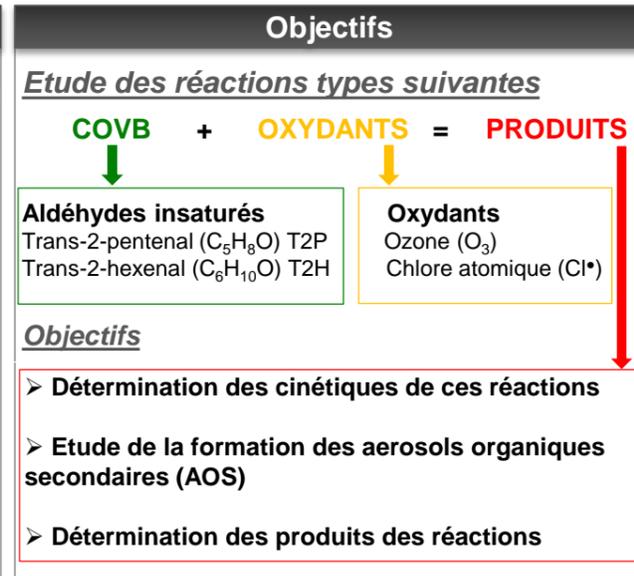
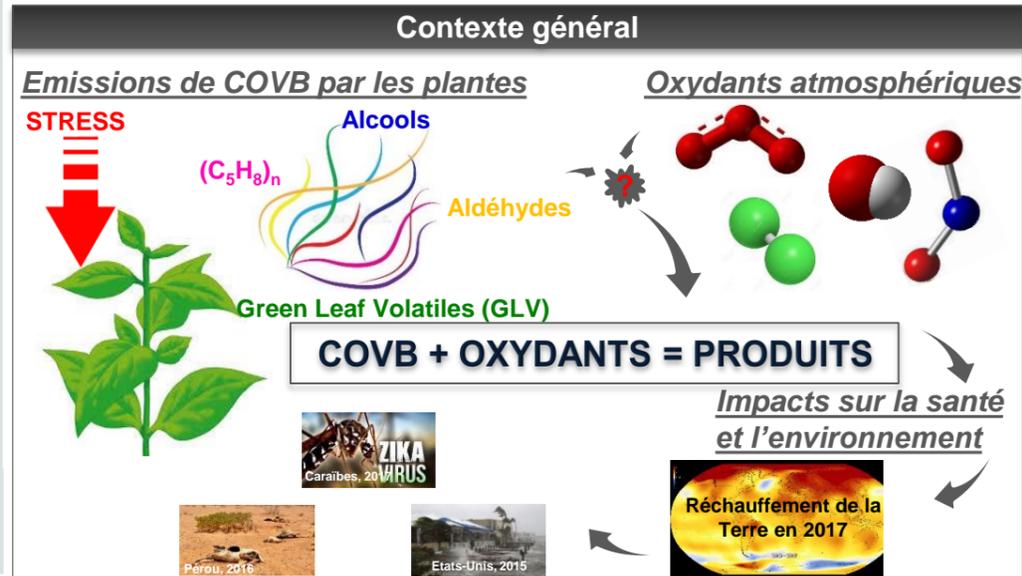
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

# Réactivité de COVB oxygénés avec deux oxydants atmosphériques : O<sub>3</sub> et Cl<sup>•</sup>

## Cinétiques, formation d'aérosols organiques secondaires et produits de réaction

<sup>1</sup> IMT Lille Douai, 59500 Douai, France  
<sup>2</sup> Institut de Physique de Rennes, 35042 Rennes Cedex, France  
<sup>3</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Atmosphérique (LPCA), 59140 Dunkerque, France  
<sup>4</sup> Physikalische und Theoretische Chemie, 42097 Wuppertal, Allemagne



### Auteurs

A. Grira<sup>1,2</sup> C. Canosa<sup>2</sup>  
W. Ahmad<sup>1</sup> G. El Dib<sup>2</sup>  
F. Kerfant<sup>1</sup> T. Fagniez<sup>3</sup>  
J. Poyuzan<sup>1</sup> C. Coeur<sup>3</sup>  
A. Tomas<sup>1</sup> P. Wiesen<sup>4</sup>  
P. Coddeville<sup>1</sup> I. Barnes<sup>4</sup>

### Dispositifs expérimentaux utilisés

#### Chambres de simulation atmosphérique & Réacteur à Ecoulement Laminaire (REL)

##### Téflon 300 L, Douai (CSA)



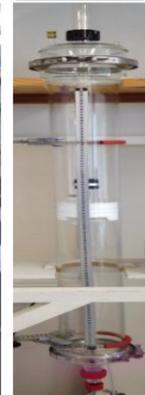
##### Inox 9 m<sup>3</sup>, Dunkerque (CHARME)



##### Quartz 980 L, Wuppertal (QUAREC)



##### Pyrex 7 L, Douai (REL)



#### Analyses des réactifs

➤ Analyses des COVB par Spectroscopie IRTF-Cellule White (CSA/QUAREC), PTR-ToF-MS IONICON 1000 (CHARME), PTR-ToF-MS Kore (CSA), GC-MS/FID (REL)

➤ Analyse de l'ozone par un analyseur Environnement SA 49C

#### Analyses des produits

➤ Analyses des AOS par SMPS-TSI

➤ Cartouches DNPH par HPLC-UV

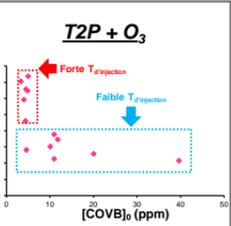
➤ Cartouches d'adsorbant Carbotrap-202 par TD-GC-MS/FID

### Résultats & discussion

#### Constantes cinétiques COVB + O<sub>3</sub>

##### En CSA :

$$\ln \left( \frac{[O_3]}{[O_3]_0} \right) = -k't \quad \text{avec} \quad k' = k * [COVB]_0 + k_{perte}$$

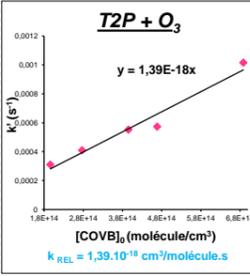


**Hypothèse :**  
Transformation du trans en cis, pour les deux composés ; l'isomère cis serait plus stable à haute température et plus réactif avec O<sub>3</sub>

##### En REL :

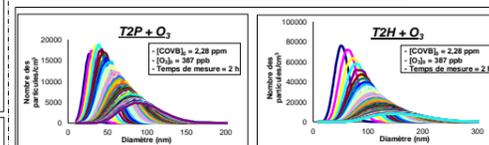
$$t_{cat} = \frac{V}{Q} \quad \text{et} \quad t_{mes} = \frac{t_{cat}}{0.97 + 0.18 * \exp \left( \frac{Re}{H} - 0.38 \right)}$$

$$\ln \left( \frac{[O_3]}{[O_3]_0} \right) = -k't_{mes} \quad \text{avec} \quad k' = k * [COVB]_0 + k_{perte}$$

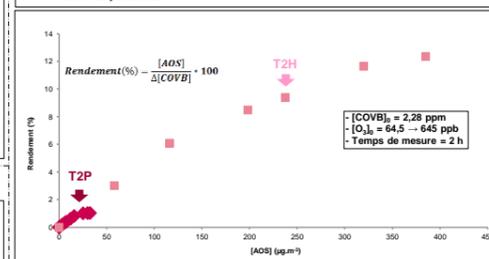


#### Comparaison entre la formation de d'AOS du T2P et du T2H

##### En CSA : Résultats préliminaires :



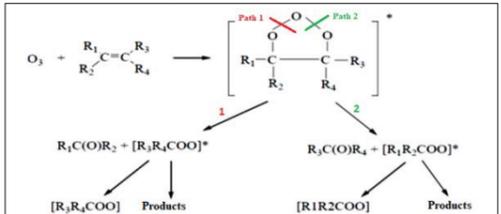
➤ L'ozonolyse du trans-2-hexenal forme un nombre de particules beaucoup plus important que le trans-2-pentenal.  
➤ A la fin de l'expérience, les particules produites par le trans-2-hexenal ont des diamètres environ 2 fois plus grands que celles produites par le trans-2-pentenal.



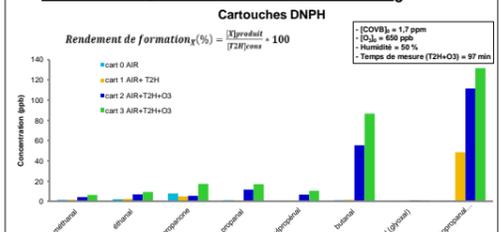
➤ Le rendement d'AOS pour le trans-2-hexenal est beaucoup plus important (~12%) que pour le trans-2-pentenal (~1-2%).  
➤ La formation des AOS pour ces deux composés semble très élevée par rapport à la longueur de leurs chaînes carbonées (max 6 atomes C).  
➤ De nouvelles expériences sont en cours de réalisation dans les chambres de simulation atmosphérique CSA à Douai et CHARME à Dunkerque afin de vérifier ces résultats préliminaires.

#### Etude des produits des réactions dans CSA et QUAREC

##### Mécanisme général de la réaction :



##### Résultats préliminaires : T2H + O<sub>3</sub>



➤ Le méthylglyoxal (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et le butanal (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) sont les deux composés majoritairement formés avec deux rendements de formation de l'ordre de 9,96 % et 6,65 % respectivement.  
➤ D'autres produits qui apparaissent comme : le méthanal, l'éthanal, le propanone et le 2-méthylpropanal avec des concentrations ≤ 10 ppb

#### Constantes cinétiques COVB + Cl<sup>•</sup>

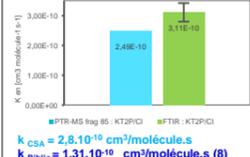
##### En CSA :

$$\ln \left( \frac{[COVB]}{[COVB]_0} \right) = \ln \left( \frac{[R_{\text{é}f}]}{[R_{\text{é}f}]_0} \right) + k' \quad \text{avec} \quad k' = \frac{k_{COVB/Cl}}{k_{R_{\text{é}f}/Cl}}$$

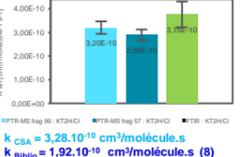
➤ Deux références sont utilisées l'hexanal (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O) et l'isoprène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) :

$k_{\text{isoprène}/Cl} = (4,45 \pm 0,7) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$  (5, 6)  
 $k_{\text{hexanal}/Cl} = (2,72 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$  (7, 8)

##### T2P + Cl<sup>•</sup>



##### T2H + Cl<sup>•</sup>



### Conclusions

- Les valeurs des constantes cinétiques des réactions COVB/O<sub>3</sub> sont en bon accord avec la littérature alors que celles pour les réactions COVB/Chlore sont plus élevées (facteur 2) que la seule valeur trouvée dans la littérature.
- La formation d'AOS est beaucoup plus importante pour le T2H que pour le T2P et elle dépend dans les deux cas des concentrations initiales des réactifs mais surtout de celle de l'ozone. La granulométrie des AOS et leur rendement sont influencés par la structure des COVB.
- Les produits majoritairement formés par la réaction T2H/O<sub>3</sub> sont le méthylglyoxal et le butanal mais d'autres produits apparaissent comme : le méthanal, l'éthanal, l'acétone et le 2-méthylpropanal qui sont 10 fois moins que le méthylglyoxal.

### Perspectives

- D'autres expériences de cinétique T2P/Cl dans la CSA à Douai sont planifiées pour s'assurer des résultats trouvés.
- Des expériences complémentaires d'ozonolyse de T2P et T2H sont en cours de réalisation afin de voir l'impact du rapport surface/volume du réacteur sur la formation d'AOS.
- Pour l'étude des produits COVB/O<sub>3</sub> une série d'expériences vient d'être réalisée à QUAREC (Wuppertal) avec des analyses par IRTF, GC-MS et HPLC. Les résultats sont en cours d'exploitation. Le programme Eurochamp2020 est remercié pour son soutien financier.

### Références

(1) Sato, K., Klotz, B., Taketsugu, T., & Takayanagi, T. (2004). Kinetic measurements for the reactions of ozone with crotonaldehyde and its methyl derivatives and calculations of transition-state theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(15), 3909-3976.  
(2) Atkinson, R., Arey, J., Aschmann, S. M., Corchnoy, S. B., & Shiu, Y. (1995). Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-Hexen-1-ol, cis-3-Hexenylacetate, trans-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> at 296±2 K, and OH radical formation yields from the O<sub>3</sub> reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 27(10), 941-955.  
(3) Grosjean, E., Grosjean, D., & Seinfeld, J. H. (1996). Gas-phase reaction of ozone with trans-2-hexenal, trans-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(5), 373-382.  
(4) Duncianu, M. (2012). Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils (Doctoral dissertation, Lille 1).  
(5) Oriando, J. J., Tyndall, G. S., Apel, E. C., Riemer, D. D., & Paulson, S. E. (2003). Rate coefficients and mechanisms of the reaction of Cl atoms with a series of unsaturated hydrocarbons under atmospheric conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 35(8), 334-353.  
(6) Rogains, M. L., & Finlayson-Pitts, B. J. (1997). Kinetics and mechanism of the reaction of Cl atoms with 2-methyl-1, 3-butadiene (isoprene) at 298 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(8), 1509-1517.  
(7) Cuevas, C. A., Notario, A., Martínez, E., & Albaladejo, J. (2006). Temperature-dependence study of the gas-phase reactions of atmospheric Cl atoms with a series of aliphatic aldehydes. *Atmospheric Environment*, 40(21), 3845-3854.  
(8) Rodriguez, D., Rodriguez, A., Notario, A., Aranda, A., Diaz-de-Mera, Y., & Martinez, E. (2005). Kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with a series of aldehydes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(12), 3433-3440.

