

PRIMEQUAL 2 : Appel à propositions de recherche 2009

Qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments et des transports: Effets, causes, prévention et gestion

RAPPORT FINAL DU PROJET

"Les surfaces internes à l'habitat, une source probable d'acide nitreux" (SURFIN)

Coordinateur :

S. Gligorovski, Maître de Conférences

Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE, FRE 3416)

3 Place Victor Hugo (Case Courier 29)

13331 Marseille Cedex 03

Tel : 04 13 55 10 52 Fax : 04 13 55 10 60

E-mail : saso.gligorovski@univ-amu.fr

Partenaires :

H. Wortham Laboratoire de Chimie de l'environnement (LCE, FRE 3416)

C. George Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de
Lyon (IRCELYON, UMR 5256)

C. Schoemaeker Physicochimie des Processus de Combustion et de
l'Atmosphère (PC2A, UMR 8522)

J.F. Doussin Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques
(LISA, UMR 7583)

Octobre 2013

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
I. EXPERIENCES DE LABORATOIRE (IRCELYON ET LCE)	5
I.1. METHODOLOGIES EXPERIMENTALES.....	5
<i>I.1.1. Principes généraux</i>	5
<i>I.1.2. Présentation des analyseurs</i>	7
<i>I.1.3. Présentation des réacteurs</i>	9
<i>I.1.4. Traitement des données</i>	11
I.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	16
<i>I.2.1. Influence de la lumière</i>	16
<i>I.2.2. Influence de la concentration en NO₂</i>	18
<i>I.2.3. Influence de la surface</i>	19
<i>I.2.4. Influence de l'humidité</i>	23
II. EXPERIMENTATIONS DE TERRAIN	25
II.1. MATERIEL ET METHODE.....	25
II.2. RESULTATS.....	28
<i>II.2.1. Flux actinique dans la pièce expérimentale</i>	28
<i>II.2.2. Evolution des concentrations dans la pièce expérimentale</i>	29
<i>II.2.3. La photolyse de HONO, une source de OH</i>	32
II.3. IDENTIFICATION DES SOURCES MAJORITAIRES DE OH.....	33
II.4. CONCLUSION.....	36
III. REFERENCES	38
LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL.....	40
LISTE DES COMMUNICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL.....	40
ANNEXE II	41

INTRODUCTION

Au cours des deux dernières décennies, la conception des logements a été profondément modifiée afin d'accroître l'efficacité énergétique des bâtiments. Cependant, ces modifications ont conduit à un plus grand confinement des locaux. De plus, l'amélioration des technologies de construction a permis une large utilisation des matériaux synthétiques qui ont amélioré le confort et réduit les coûts d'entretien mais qui peuvent générer (par émission directe ou par réactivité) des contaminants à des concentrations parfois supérieures à ce qui est observé dans l'atmosphère extérieure. En parallèle, la communauté scientifique a porté un intérêt croissant à l'impact sanitaire induit par la qualité de l'air intérieur.

Il y a 12 ans Weschler et Shields (1997) disait : *"d'un point de vue chimique, l'environnement intérieur est un réacteur dans lequel des espèces chimiques entrent et sortent en continu. Certaines de ces espèces peuvent réagir avec d'autres (ou avec elle-même) générant des produits de réaction qui peuvent être absents de l'atmosphère extérieure. Beaucoup de produits de réaction sont plus réactifs, irritants et/ou toxiques que leurs précurseurs"*.

Les polluants intérieurs sont très divers (produits de combustion, solvants ménagés, solvants des peintures...) et peuvent provenir d'une multitude de sources (fumée de tabac, cuisson d'aliment, volatilisation depuis les matériaux de construction, produits secondaires...). Parmi ces composés, l'acide nitreux (HONO) est une espèce de première importance car il peut former par métabolisation des nitrosamines aux propriétés cancérogènes (Pitts et al, 1984) mais il a aussi une grande capacité à se photolyser dans le visible pour produire des radicaux hydroxyles (OH) qui ont un rôle clé dans les cycles de photo-oxydations.

Ainsi, l'évaluation de la qualité de l'air intérieur et la compréhension des mécanismes de transformation des polluants dans ces atmosphères passent par une connaissance précise des sources et des puits de HONO dans ces milieux confinés. Les concentrations de HONO mesurées en milieu intérieur sont bien plus importantes que celles des atmosphères extérieures, allant de 2 à 25 ppb et la connaissance actuelle de la dynamique de cette espèce réactive semble notoirement insuffisante pour comprendre et expliquer cette chimie. Quelques études récentes (Carslaw, 2007, Sarwar et al., 2002) dédiées à la chimie des atmosphères intérieures ont d'ailleurs montré un désaccord important entre les observations et la modélisation des concentrations absolues en HONO et en radicaux hydroxyle (OH) ainsi que dans leur variabilité temporelle.

L'objectif du projet est donc de caractériser les sources et les puits d'acide nitreux (HONO) et déterminer la fraction de OH produite par photolyse de cette molécule. Pour atteindre cet objectif deux types d'expérimentation ont été conduits :

- Des expérimentations de laboratoires qui ont permis de déterminer les vitesses de production de HONO dans des conditions représentatives des atmosphères intérieures et d'identifier les paramètres (luminosité, température, humidité...) susceptibles

d'influencer ces cinétiques. En l'absence de données précises dans la littérature, l'objectif était de travailler avec des surfaces de natures variées afin de tester les différences d'efficacité de ces surfaces pour la production de HONO et de tester l'influence des paramètres environnementaux (luminosité, température...) sur les taux de production de HONO.

- Des expérimentations de terrain qui ont permis de mesurer, pour la première fois dans une atmosphère intérieure, les taux de productions de HONO et OH. Les résultats de cette campagne ont été interprétés à l'aide d'un modèle 0D afin de quantifier l'origine des radicaux hydroxyles.

Ces deux phases de l'étude seront présentées successivement dans la suite du document.

I. EXPERIENCES DE LABORATOIRE (IRCELYON ET LCE)

I.1. Méthodologies expérimentales

I.1.1. Principes généraux

Les études de laboratoires ont été conduites à IRCELYON et au LCE en utilisant des méthodologies expérimentales similaires. Schématiquement ces dispositifs expérimentaux sont constitués de quatre éléments (Cf. Figure 1) tous les matériaux constitutifs du réacteur et susceptibles d'être en contact avec le NO_2 (tubulures, injecteur, photo-réacteur...) sont en téflon, en pyrex ou en quartz afin de limiter les artéfacts par réactivité sur ces parois.

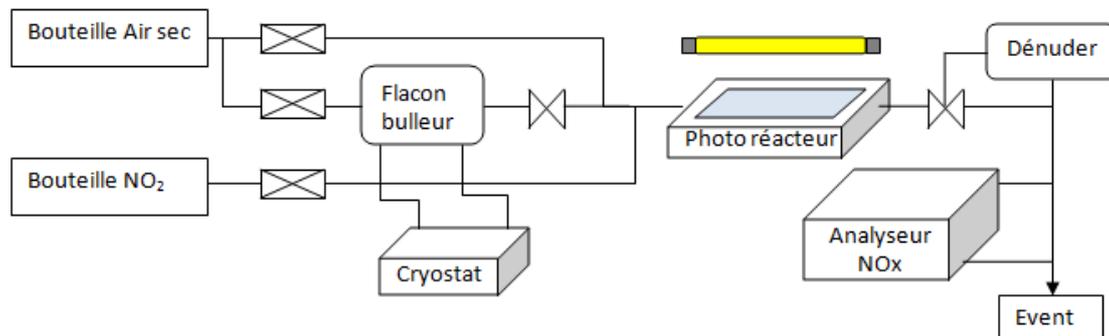


Figure 1 : Schéma de principe des dispositifs expérimentaux d'étude de la réactivité hétérogène de NO_2 .

- 1/ *Le dispositif de production du gaz réactif* : Le NO_2 gazeux est obtenu à partir d'une bouteille de NO_2 dilué dans un gaz inerte (azote ou hélium). Des concentrations variables de NO_2 sont obtenues en diluant le flux de NO_2 avec de l'air propre. Chacun des débits de gaz est contrôlé par un débitmètre à flux massique. Le flux de NO_2 résultant est injecté dans le photo-réacteur via un injecteur mobile.
- 2/ *Le dispositif de production du gaz vecteur à humidité contrôlée* : Un gaz vecteur (air synthétique) balaye en continu le photo-réacteur. Son rôle est à la fois de contrôler l'humidité dans le réacteur et d'éviter la rétrodiffusion du NO_2 en sortie d'injecteur. Le contrôle de l'humidité est obtenu en mélangeant à des taux variables un flux d'air sec avec un flux d'air proche de la saturation en eau. Chacun des débits (air sec et air proche de la saturation) est contrôlé par un débitmètre à flux massique et l'humidité relative résultante est mesurée par une sonde humidité/température en sortie de réacteur.
- 3/ *Le photo-réacteur* : Le photo-réacteur contient la surface d'intérêt sur laquelle s'effectue la réaction hétérogène avec le NO_2 gazeux. Sa géométrie est variable selon la rigidité des matériaux à étudier (forme plate pour les matériaux rigides et forme cylindrique pour les films souples). Cette géométrie a une incidence sur le mode de contrôle des

paramètres environnementaux (température, irradiation...), les deux réacteurs utilisés au cours de cette étude seront donc décrits en détail plus loin dans le document. Les points communs de ces deux réacteurs sont d'être équipés d'un injecteur mobile par lequel est introduit le gaz réactif (Cf. "1/ Le dispositif de production du gaz réactif), d'être balayés par un gaz vecteur (Cf. Le dispositif de production du gaz vecteur à humidité contrôlée) et d'être équipés de 4 à 8 lampes assurant une irradiation homogène et modulable de la surface. Les lampes utilisées sont des Philips Cleo 20W émettant dans un domaine de longueur d'onde comprise entre 300 et 420 nm. Leur spectre d'émission a été mesuré et comparé aux spectres solaires en atmosphère extérieure et intérieure. Ces spectres sont présentés sur la figure 2.

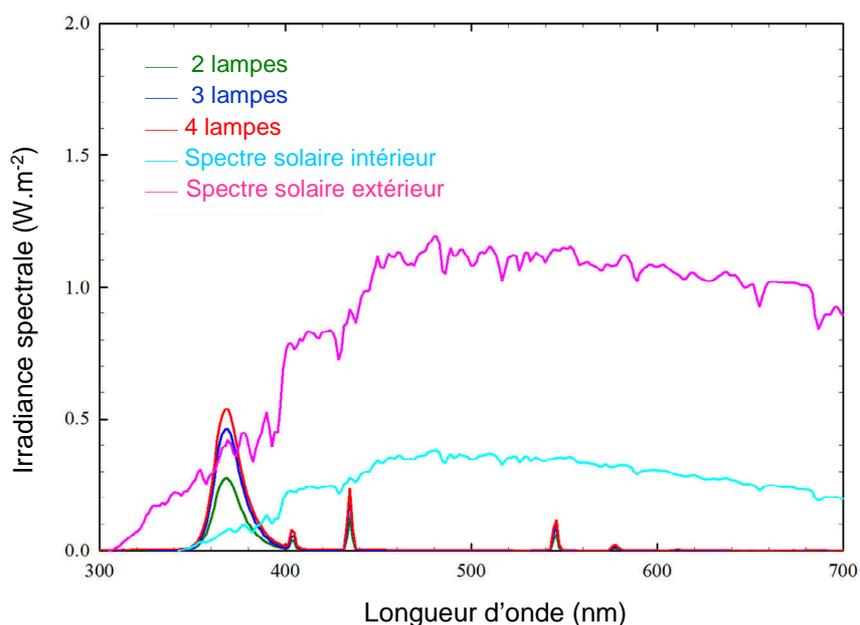


Figure 2 : Spectre d'émission de 2 à 4 lampes Philips Cleo 20W et spectre solaire en atmosphère extérieure et intérieure

On observe que le domaine d'émission majoritaire des lampes correspond aux plus basses longueurs d'onde mesurées dans les atmosphères intérieures. Par contre, les intensités lumineuses obtenues avec 2 lampes sont environ 3 fois supérieures à celles du spectre solaire intérieur. Les dispositifs d'irradiation mis en place simulent donc correctement les atmosphères intérieures mais amplifient les intensités lumineuses.

La mobilité de l'injecteur selon l'axe longitudinal de la surface d'intérêt permet de contrôler le temps de contact, et donc le temps de réaction, entre le gaz réactif et la surface solide. La géométrie des réacteurs (largeur ou diamètre) a été calculée de sorte que l'écoulement des flux de gaz soient laminaires et que les temps de diffusion des gaz réactifs jusqu'aux parois soient courts devant les cinétiques étudiées. Les débits de gaz dans l'injecteur et dans le photo-réacteur (gaz vecteur) sont ajustés de sorte que les temps de séjour des gaz dans le photo-réacteur et dans le l'injecteur soient identiques.

Cette condition est essentielle car une fraction du NO₂ se photolyse lors du séjour de ce dernier dans le photo-réacteur et/ou dans l'injecteur. Puisque l'objectif de l'étude est d'observer l'évolution des concentrations de NO₂ en fonction de la position de l'injecteur dans le photo-réacteur (qui contrôle le temps de contact avec la surface d'intérêt), il est impératif que les variations de concentrations ne puissent être induites que par la réactivité hétérogène et non pas par la photolyse. Il faut donc que cette dernière reste constante pour toutes les positions de l'injecteur. Cette condition n'est satisfaite que pour des temps de séjour identiques pour les gaz dans l'injecteur et dans le photo-réacteur.

4/ *Suivi du signal* : L'état d'avancement de la réaction est suivi en couplant le réacteur à des analyseurs permettant une mesure en continu du gaz réactif (NO₂) ou des produits de réactions (NO et HONO). Les différents détecteurs utilisés sont décrits ci-dessous.

I.1.2. Présentation des analyseurs

I.1.2.a. Analyse de NO₂ par chimiluminescence

L'analyse du NO₂ est réalisée à l'aide d'un appareil ECO PHYSICS CLD 88. Il permet de suivre en continu plusieurs espèces azotées : NO, NO_x, NO₂, NH₃. Le principe de la mesure repose sur la méthode de chimiluminescence qui offre la meilleure sensibilité (0,05 ppbv). Elle consiste à exciter la molécule d'intérêt par réaction chimique. Lors de sa relaxation, cette molécule émet un signal lumineux qui est détecté photo électriquement et qui est proportionnel à la concentration de NO. Pour l'analyse de NO, la réaction de chimiluminescence est obtenue par réaction avec l'ozone selon les réactions R1 à R4.

Schéma réactionnel de la chimiluminescence de NO en présence d'ozone :



Pour mesurer le NO₂ celui-ci doit être préalablement réduit en NO. On analyse alors les NO_x (NO₂ + NO) et la concentration de NO₂ est obtenue par soustraction du signal de NO à celui des NO_x. La conversion de NO₂ en NO est obtenue classiquement par réduction sur catalyseur de molybdène chauffé à 573°K. Cette technique présente l'inconvénient de ne pas être spécifique au NO₂ mais également de réduire HONO. Le signal obtenu est alors la somme : NO₂ + NO + HONO ce qui permet d'étudier dans le réacteur les coefficients de capture de NO₂ mais ne permet pas de suivre la réaction hétérogène de transformation de NO₂ en HONO. Pour contourner cette difficulté, il est nécessaire de placer un "dénudeur" spécifique à HONO en amont de l'analyseur. Ce dénudeur est un piège constitué de 1,5 g d'un mélange commercial de carbonate de potassium et de carbonate de sodium (K₂CO₃/Na₂CO₃) placé dans un tube en téflon obturé par du coton. Un système de vanne permet de faire passer

le flux de gaz issu du réacteur, soit par le piège, soit directement vers l'analyseur. La différence de signal obtenue dans ces deux configurations permet de quantifier le HONO présent.

Il a été observé que des humidités relatives supérieures à 50-60% pouvaient modifier l'efficacité de piégeage de HONO dans le dénudeur. En effet, au-delà de 50 à 60% d'humidité, de l'eau s'adsorbe sur la surface du dénudeur et modifie la surface d'adsorption de HONO. Pour travailler avec des humidités élevées, il a donc été nécessaire d'installer un asséchant (membrane Nafion®) entre la sortie du réacteur et le dénudeur. Avec ce dispositif, les molécules d'eau traversent la membrane de manière sélective et sont entraînées dans un flux d'air à haut débit. Avant utilisation, ce dispositif a été validé afin de vérifier notamment que la membrane était imperméable aux différents gaz d'intérêts et qu'elle n'influe pas sur leurs concentrations. Il a été établi que, dans nos conditions de travail, la membrane Nafion permettait de réduire une humidité relative de 70% en sortie de réacteur en une humidité relative d'environ 40-45% en aval de la membrane Nafion. Cette efficacité était suffisante pour préserver l'intégrité du dénudeur. Ce dispositif expérimental était disponible à l'IRCE-Lyon.

La conversion de NO_2 en NO avant analyse par chimiluminescence peut également être obtenue par conversion photolytique par irradiation du gaz dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm. Cette méthodologie est particulièrement intéressante pour notre étude de production hétérogène de HONO car elle permet une réduction sélective de NO_2 . En effet, dans la gamme de longueur d'onde de travail du convertisseur (320-400), la constante de photolyse de HONO est d'un ordre de grandeur plus basse que celle de NO_2 . L'acide nitreux n'est donc que partiellement réduit dans le convertisseur et HONO ne perturbe donc pas la mesure de NO_2 . L'utilisation d'un dénudeur devient donc inutile avec ce type de convertisseur. Ce type d'équipement était disponible au LCE.

1.1.2.b. Analyse de HONO par chimiluminescence

En parallèle de l'analyseur de NO_2 , un analyseur de HONO a été couplé au réacteur afin de quantifier la production de HONO. Un nombre limité d'expérience a pu être conduite avec cet analyseur qui nous a été prêté par un laboratoire allemand. L'outil utilisé est un "Long Path Absorption Photometer" (LOPAP), qui a le double avantage d'être très spécifique à l'acide nitreux et d'avoir une très basse sensibilité. Dans nos conditions de travail (fréquence d'analyse de 4 min^{-1}), la limite de détection était de 2 à 3 pptv pour une incertitude de $\pm 10\%$ ce qui permettait de travailler avec des concentrations atmosphériquement réalistes de HONO (quelques dizaines de ppbv).

Schématiquement, l'acide nitreux présent dans le flux de gaz est piégé dans une solution aqueuse à l'aide d'un tube à écoulement où il est dérivé pour former un colorant azoté. Après

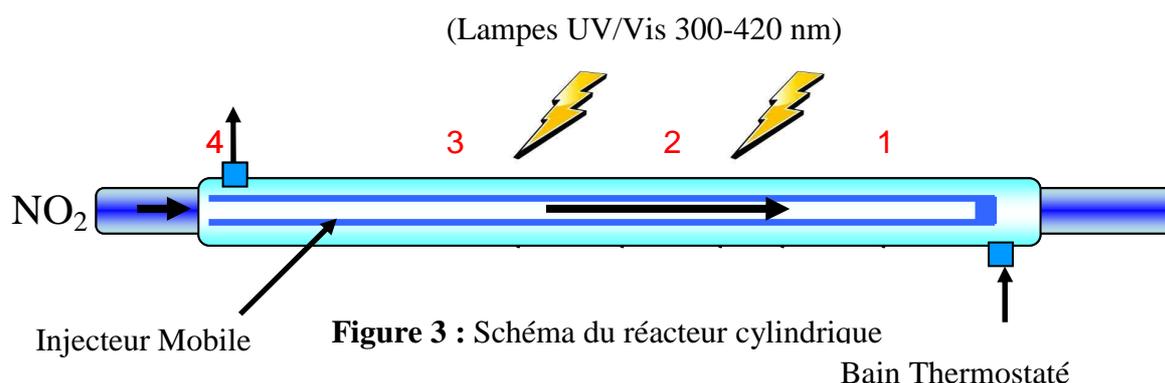
un temps de concentration suffisant (30 s dans nos conditions expérimentales), l'échantillon est injecté dans un spectrophotomètre où un tube téflon (AF2400) est utilisé comme cellule à long trajet optique afin de suivre l'absorption dans le visible du produit de transformation de HONO. Une description détaillée de cet instrument et de son mode opératoire est disponible dans la littérature (Kleffmann *et al.*, 2002; Kleffmann *et al.*, 2008).

I.1.3. Présentation des réacteurs

Deux géométries de réacteur ont été utilisées au cours de la présente étude afin de pouvoir travailler sur tous les matériaux quelque soit leur rigidité. Cette géométrie a une incidence sur le mode de contrôle des paramètres environnementaux (température, irradiation...) et ces réacteurs sont donc décrits ici individuellement.

I.1.3.a. Réacteur cylindrique

Le premier réacteur utilisé a une forme tubulaire classiquement utilisée pour les tubes à écoulement (Cf. Figure 3). Entièrement conçu en pyrex, il a une longueur de 29 cm et 1,6 cm de diamètre interne. La phase solide est déposée sur les parois du tube et le gaz réactif est injecté le long de l'axe central à l'aide d'un injecteur mobile. En raison de cette géométrie, seules les surfaces souples ou les films (peintures, détergents...) peuvent être étudiés avec ce réacteur. Afin de permettre une irradiation homogène de la surface solide celles-ci ne sont appliquées que sur le demi-cylindre inférieur avec des lampes placées au-dessus du réacteur. Enfin, la température est contrôlée à l'aide d'un fluide thermostaté circulant dans la double paroi du réacteur. Les temps de contact entre le gaz réactif et la surface d'intérêt est présenté dans le tableau 1.



I.1.3.b. Réacteur plan

Le réacteur plan a été plus spécifiquement conçu pour l'étude des surfaces rigides. Il permet de déposer ces surfaces à plat tout en conservant les caractéristiques d'un tube à écoulement. Il est schématisé et photographié sur la figure ci-dessous (Figure 4).

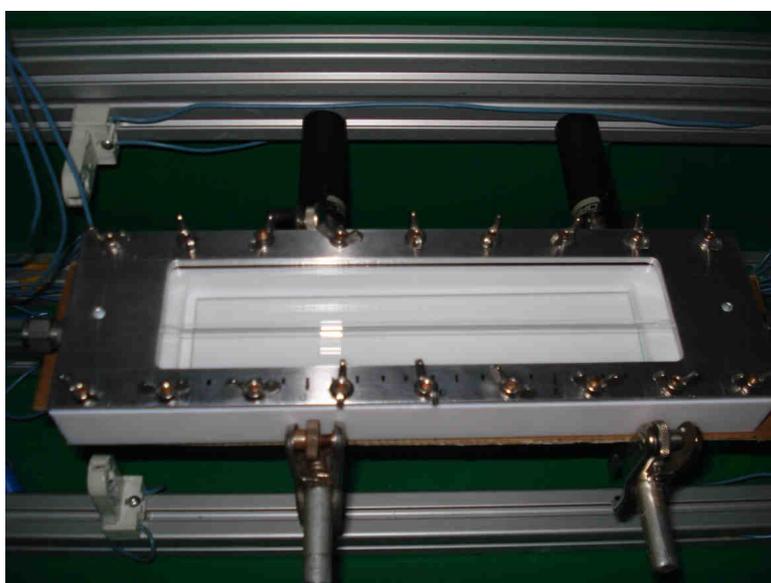
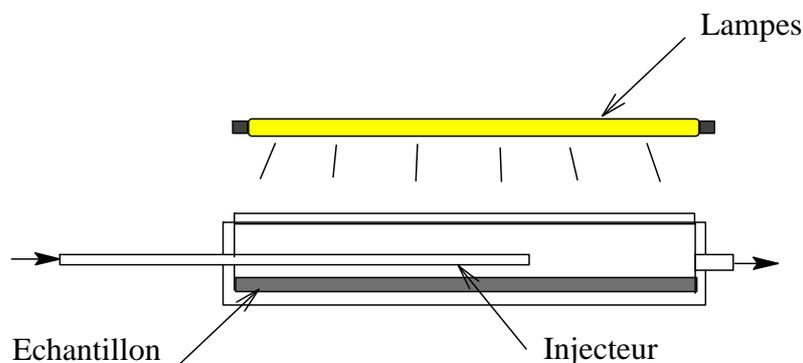


Figure 4 : Schéma et photographie du réacteur plan.

Le réacteur réalisé en téflon a une forme rectangulaire. Il possède un emplacement de 168 cm^2 ($20 \text{ cm} \times 5,6 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$), pour déposer la surface solide d'intérêt. Sa face supérieure est fermée par une vitre afin de permettre l'irradiation de la surface par les lampes placées juste au-dessus. La vitre peut être en pyrex ou en quartz afin de faire varier le domaine de longueur d'onde d'irradiation. L'étanchéité est assurée par un joint placé entre le téflon et la vitre, le tout maintenu par une plaque métallique maintenue par 18 écrous. Compte tenu de sa géométrie, le réacteur n'est pas thermostaté et les expériences sont donc effectuées à température ambiante. Le gaz réactif est introduit par un injecteur mobile, permettant de faire varier le temps de résidence des polluants au contact de l'échantillon.

Le tableau ci-dessous présente les temps de contact des molécules de NO_2 avec les surfaces d'intérêts en fonction de la position de l'injecteur pour les deux réacteurs. On peut noter,

qu'avec le réacteur plan, le temps de séjour varie légèrement pour une même position de l'injecteur. Cette variation est liée à l'épaisseur de la surface qui modifie légèrement le volume de gaz présent dans le réacteur et par voie de conséquence, le temps de séjour de ce gaz pour un débit fixe.

Tableau 1 : Temps de séjour de NO₂ dans les réacteurs en fonction de la position de l'injecteur

Position (cm)	Temps de résidence R (s)		
	Réacteur plat		Réacteur tubulaire
	Pyrex	Béton	Pyrex/Peinture/verni
3	3,276	3,024	-
7	7,644	7,056	-
7,25	-	-	1,04
11	12,012	11,088	-
14,5	-	-	2,08
15	16,38	15,12	-
19	20,748	19,152	-
21,75	-	-	3,16
29	-	-	4,24

I.1.4. Traitement des données

I.1.4.a. Traitement mathématique

Le coefficient de capture est un observable qui permet de caractériser l'interaction gaz/solide. Il correspond à la probabilité qu'a une molécule de frapper la surface et d'y rester adsorbée. On le définit par :

$$\gamma_{net} = \frac{\text{Nombre de molécule A adsorbée à la surface par unité de temps}}{\text{Nombre total de choc de A à la surface par unité de temps}} \quad (E1)$$

En considérant quelques approximations, le nombre de choc (μ) reçu par une surface au contact d'un gaz A est donné par la relation de KNUDSEN :

$$\mu = \frac{Pa \times S}{(2\pi MkT)^{1/2}} \quad (\text{choc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (E2)$$

Où Pa (en Pa) est la pression du gaz A, S (m²) la surface de la phase condensée, M la masse moléculaire du composé gazeux A et T (K) la température. Si on assimile un choc à une molécule A qui peut s'adsorber à la surface on obtient la vitesse de disparition de la molécule A dans la phase gaz, ou flux effectif de molécules adsorbées :

$$\frac{d[A]_g}{dt} = -\gamma_{net} * \mu = -\gamma_{net} * \frac{Pa}{(2\pi m T)^{1/2}} * \frac{S}{V}$$

$$\frac{d[A]_g}{dt} = -\gamma_{\text{net}} * \frac{\langle c \rangle}{4} * \frac{S}{V} * [A]_g \quad \text{avec} \quad \langle c \rangle = \left(\frac{8 R T}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (\text{E3})$$

où $\langle c \rangle$ est la vitesse moléculaire de A, $[A]_g$ la concentration de A en phase gaz et V le volume du réacteur. Cette approche permet de relier, les processus à l'interface avec la phase gazeuse par une loi simple d'ordre 1 par rapport à l'espèce A.

En appliquant ces équations à nos conditions expérimentales des réacteurs plan et cylindrique et après intégration, on obtient :

$$\ln \frac{C_0}{C_x} = \gamma * \frac{1}{4} * \langle c \rangle * \frac{1}{h} * t \quad \text{avec} \quad \frac{S}{V} = \frac{1}{h} \quad (\text{E4})$$

Le temps de séjour des molécules de gaz est donné par $t = x/v$, où x est la longueur d'exposition et v la vitesse du gaz donnée par $v = \emptyset / s$ où \emptyset est le flux du gaz dans le réacteur et s la section du réacteur.

En traçant, $\ln \frac{C_0}{C_x}$ en fonction du temps de séjour dans le réacteur, il est possible de déterminer la pente de la fonction linéaire obtenue qui représente la constante cinétique ce qui donne accès à la valeur du coefficient de capture grâce à l'équation suivante :

$$k = \frac{1}{4 * h} * \gamma * \langle c \rangle \quad (\text{E5})$$

Nous avons calculé, pour chaque coefficient de capture, l'erreur expérimentale selon la méthode des dérivées. On définit alors l'erreur de γ :

$$\gamma_{\text{erreur}} = \frac{d\lambda}{dk} * \Delta k + \frac{d\gamma}{dh} * \Delta h + \frac{d\gamma}{dT} * \Delta T \quad (\text{E6})$$

L'erreur expérimentale est très sensible aux coefficients de corrélation (R^2) des différentes régressions linéaires donnant la pente k.

1.1.4.b. Traitement expérimental

Le changement de position de l'injecteur mobile dans le réacteur fait varier le temps de contact, et donc le temps de réaction, entre le gaz d'intérêt et la surface solide. La mesure en continu des NO_2 , NO et NO_x en aval du réacteur permet d'enregistrer l'évolution des concentrations de ces gaz en fonction de la position de l'injecteur. La figure 5 ci-dessous présente les courbes caractéristiques de capture du NO_2 par la surface.

Au temps 0 : l'injecteur est au fond du réacteur, les concentrations d'oxydes d'azote (NO, NO₂ et NO_x) mesurées constituent les niveaux de base.

A 500 s : l'injecteur est tiré (ici de 10 cm). Il y a alors réaction entre la surface et le NO₂ ce qui se traduit par une baisse du signal de NO₂ et de NO_x. L'absence d'évolution du signal de NO permet d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'une réduction de NO₂ en NO. La stabilité du signal de NO₂ et de NO_x à un niveau inférieur de la concentration initiale permet d'affirmer que le phénomène observé n'est pas une adsorption car on observerait alors une remontée progressive du signal vers son niveau initial en raison de la saturation progressive de la surface.

A 1000 s : L'injecteur reste en place mais les lumières sont allumées. Ce flux lumineux favorise les interactions gaz – solide et on observe une baisse supplémentaire du signal de NO₂. Il ne semble pas s'agir d'une photolyse de NO₂ puisque le signal de NO reste nul tandis que celui de NO_x subit une baisse équivalente à celle de NO₂.

A 1750 s : le passage du flux gazeux par le denuder permet de soustraire le signal induit par le HONO présent.

De 2250 s à 2750 s : le by-pass du denuder, l'extinction des lampes puis le repositionnement de l'injecteur au fond du réacteur permet au signal de revenir par étape à son niveau initial.

Comme pour NO₂ et NO_x, on observe des variations par palier du signal obtenu avec l'analyseur de HONO (LOPAP) (Cf. Figure 6). Lorsque l'injecteur est poussé au fond du réacteur (phase A sur la figure 6) on observe que le signal n'est pas nul mais correspond à des niveaux de concentrations compris entre 0,02 et 1,2 ppbv. La linéarité entre les concentrations de travail en NO₂ et le bruit de fond de HONO (Cf. figure 7) laisse à penser que ce bruit de fond en HONO est le résultat d'une hydrolyse hétérogène de NO₂ sur les parois de l'injecteur en verres et/ou des tubulures téflon du dispositif expérimental. Cette hypothèse a été validée en réduisant la longueur des tubulures téflon ce qui a permis d'abaisser le niveau du bruit de fond.

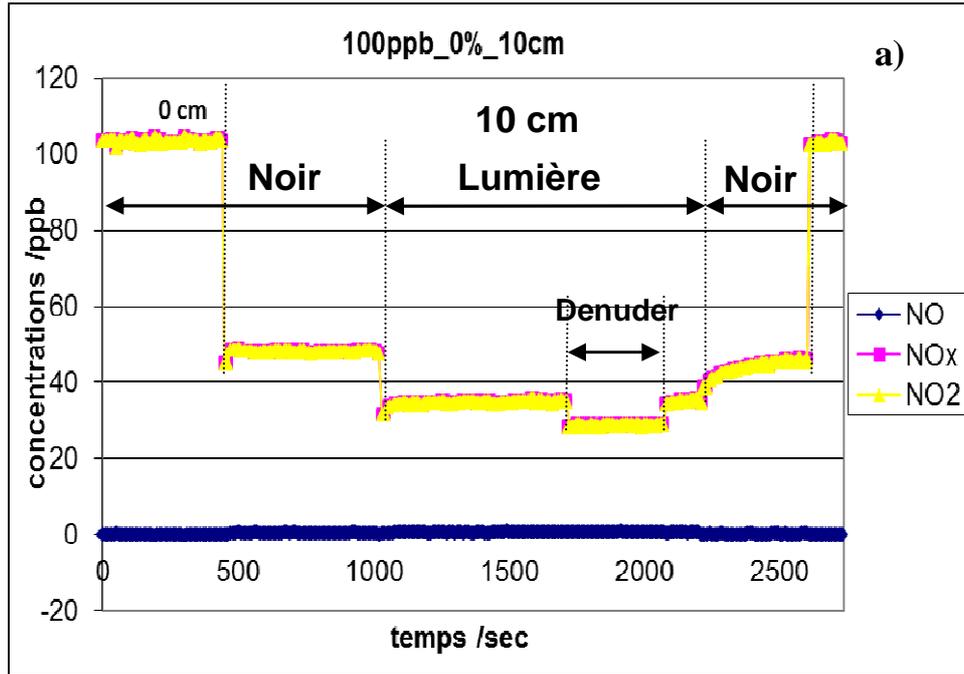


Figure 5 : Données brutes d'évolution du signal en fonction des conditions expérimentales. Conditions expérimentales fixes : $[\text{NO}_2] = 100 \text{ ppmv}$;
Durée d'exposition = 0 s et 11,08 s ; surface = béton ; HR = 0%

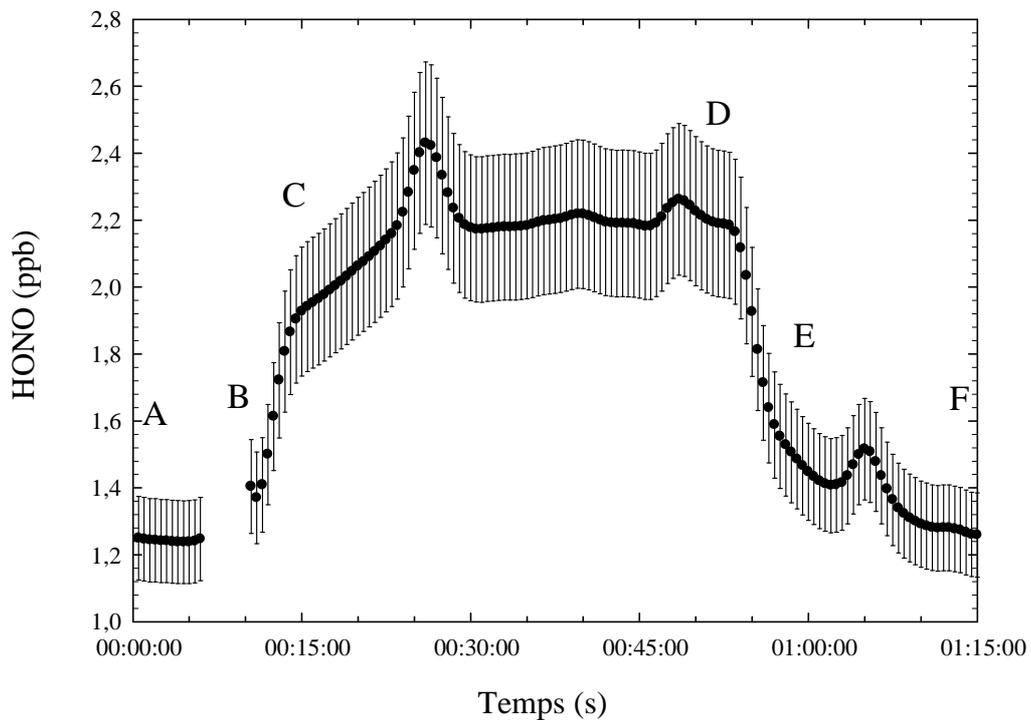


Figure 6 : Evolution du signal de HONO en fonction de la position de l'injecteur dans le réacteur

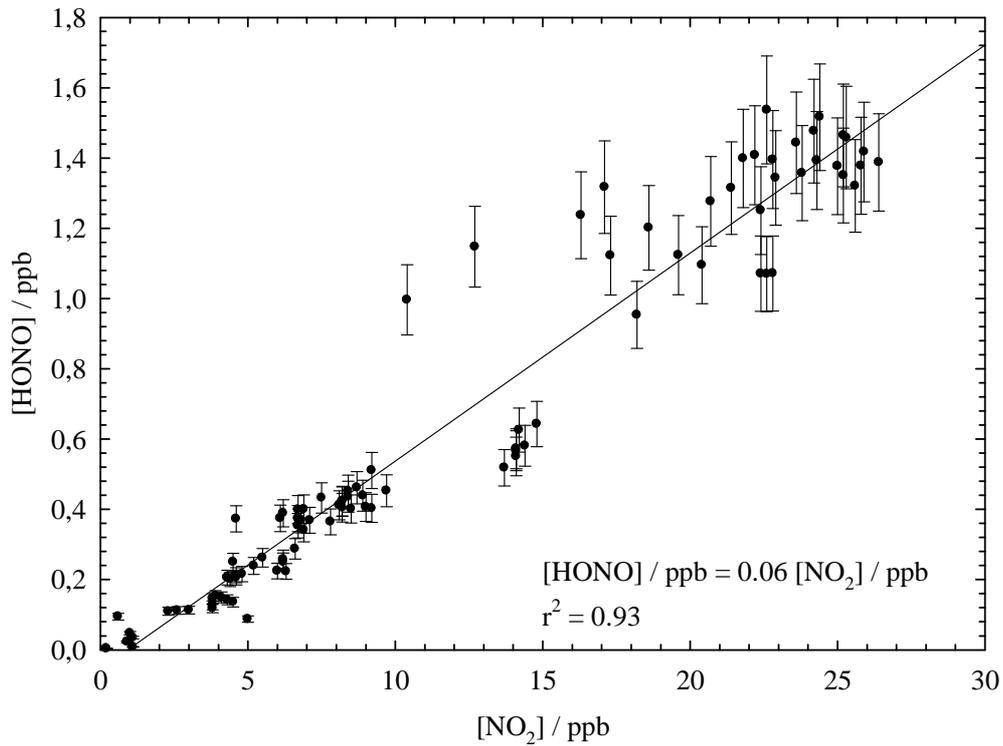


Figure 7 : Evolution du niveau de bruit de fond de HONO en fonction de la concentration de travail de NO₂.

Lorsque l'injecteur est tiré mettant le NO₂ au contact des parois du réacteur (point B sur la figure 6) le signal de HONO augmente et se stabilise (du point C à D) mettant ainsi en évidence la formation de HONO. La remise en place de l'injecteur au fond du réacteur s'accompagne d'un retour de la concentration de HONO à son état initial. Les variations du signal de HONO lors de chaque intervention sur le réacteur nous renseignent directement sur la production de HONO (1,2 ppbv sur la figure 6).

I.2. Résultats et discussions

I.2.1. Influence de la lumière

I.2.1.a. Photolyse de NO₂

L'utilisation d'une surface peu réactive comme le Pyrex et dans des conditions environnementales d'humidité de l'air de 0%, défavorable à la production de HONO, a permis de mettre en évidence une photolyse de NO₂ en phase gazeuse dans le réacteur. Ce phénomène est observable sur la figure 8. Lorsque l'injecteur est tiré (15 cm) pour mettre en contact NO₂ avec les parois en Pyrex du réacteur, on observe une légère baisse du signal témoignant de la faible réactivité de NO₂ sur ce type de surface. L'irradiation du réacteur induit une baisse supplémentaire du signal de NO₂ qui s'accompagne d'une augmentation équivalente en NO (NO_x stable). On peut donc supposer un phénomène de photolyse de NO₂ dans le réacteur selon la réaction suivante :



Afin de confirmer cette hypothèse et de quantifier le phénomène, nous avons modélisé à l'aide du solveur d'équation (FACSIMILE®) l'ensemble des réactions chimiques et photochimiques pouvant avoir lieu en phase gazeuse. Pour réaliser cette simulation, nous avons pris pour base le modèle "Master Chemical Mechanism" de l'Université de LEEDS qui prend en compte l'ensemble des mécanismes chimiques décrivant les processus en phase gazeuse impliqués dans la dégradation atmosphérique d'une série de Composés Organiques Volatils (COV). Dans ce programme, nous avons isolé les réactions qui pouvaient avoir lieu dans notre réacteur.

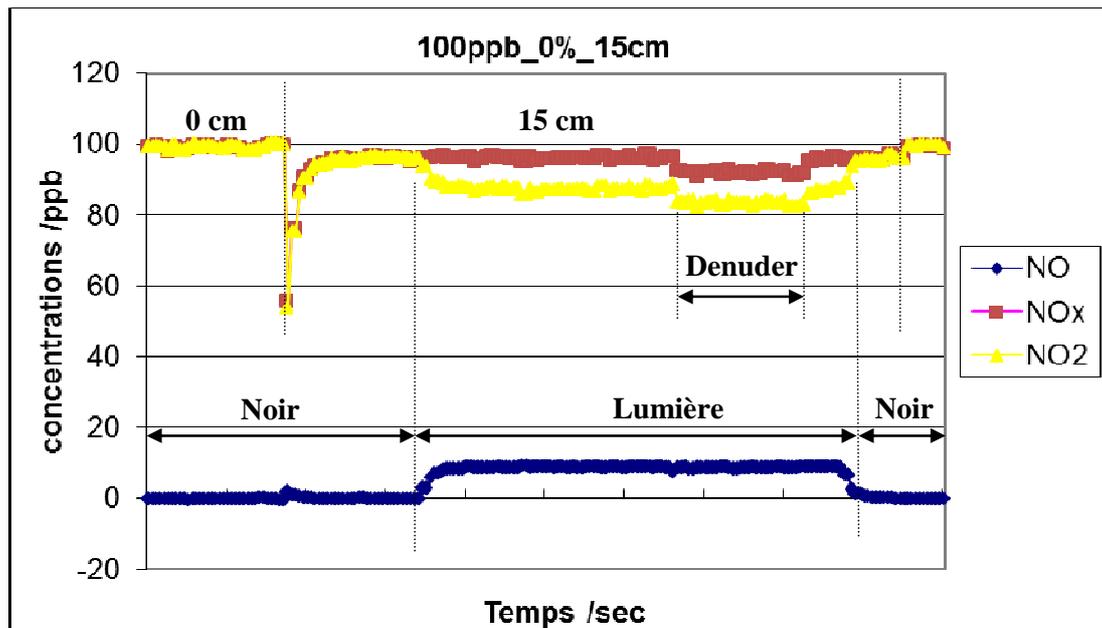


Figure 8 : Mise en évidence de la photolyse de NO₂ dans le réacteur.
Conditions expérimentales : 100 ppbv de NO₂; HR = 0%, surface en Pyrex

Les résultats du modèle ont été comparés aux résultats expérimentaux. Trois niveaux de concentration de NO_2 ont été testés (40 ppbv, 100 ppbv et 300 ppbv). La figure 9 présente les résultats de cette comparaison pour la concentration de 40 ppbv. L'excellente corrélation entre le modèle (droite jaune) et les résultats expérimentaux (points bleu) permet d'affirmer que les réactions majeures ont toutes été prises en compte dans le modèle. La prise en compte de la seule réaction de photolyse dans le modèle (droite bleu) n'a pas d'influence sur les résultats de la modélisation qui reste en très bon accord avec les résultats expérimentaux. La consommation de NO_2 en présence de lumière est donc la conséquence d'une réaction de photolyse. L'ensemble des résultats sera traité en tenant compte de cette photolyse.

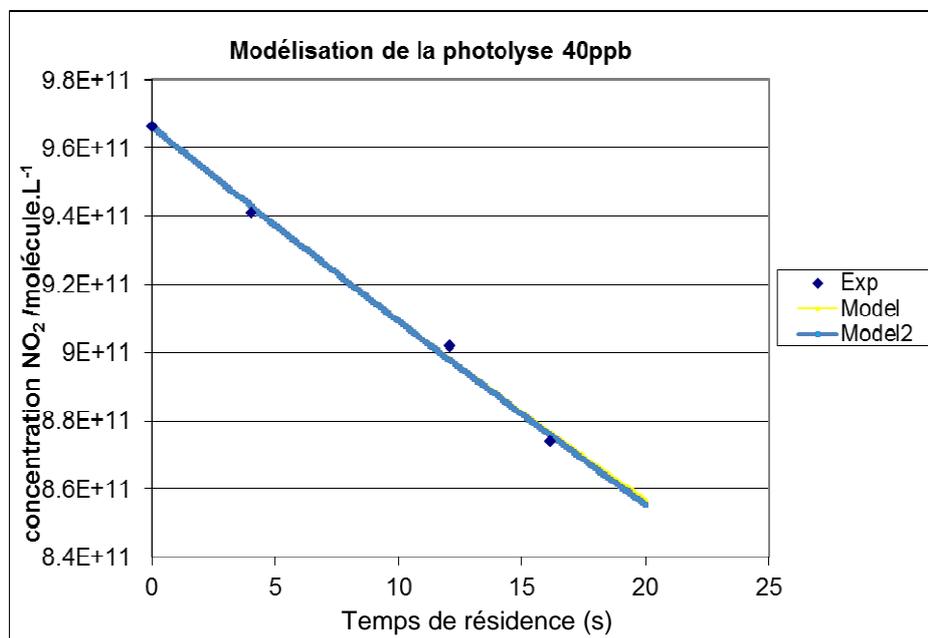


Figure 9 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et la modélisation de la réactivité en phase gazeuse dans le réacteur en pyrex.

(Points bleus : valeurs expérimentales ; courbe jaune : modèle avec l'ensemble des réactions susceptibles d'avoir lieu dans le réacteur ; courbe bleu = photolyse seule)

1.2.1.b. Influence de l'intensité lumineuse

L'influence de l'intensité lumineuse sur la formation de HONO a été étudiée en suivant par mesure directe avec un LOPAP l'évolution des concentrations de HONO ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) produit par réactivité hétérogène de NO_2 sur de la peinture blanche. Au cours de ces expériences, les paramètres autres que l'irradiation ont été maintenus constants (HR = 50%, $[\text{NO}_2] = 60$ ppbv, $T = 25^\circ\text{C}$). La modulation de l'irradiation a été réalisée en allumant un nombre variable de lampes (0, 2, 3 et 4). Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 10.

La géométrie du dispositif expérimental veut que 2 lampes correspondent parfaitement à la moitié de l'intensité lumineuse de 4 lampes. Par contre, 3 lampes induisent une intensité lumineuse légèrement supérieure à la valeur intermédiaire entre 2 et 4 lampes. Ce résultat est la conséquence d'une légère variation de l'efficacité d'irradiation des lampes en fonction de leur position autour du réacteur mais aussi d'un éventuel vieillissement différencié des lampes. Le travail avec les intensités lumineuses plutôt que le nombre de lampes permet de s'affranchir de ces biais.

Dans le domaine d'irradiation étudié, on observe une linéarité de la production de HONO en fonction de l'intensité lumineuse. Le décalage de la droite par rapport au zéro ne peut pas s'expliquer par l'incertitude de la mesure mais représente plutôt un phénomène de capture de HONO par les surfaces à l'obscurité. Ce phénomène sera discuté en détail plus loin dans ce document (Cf. I.2.2.).

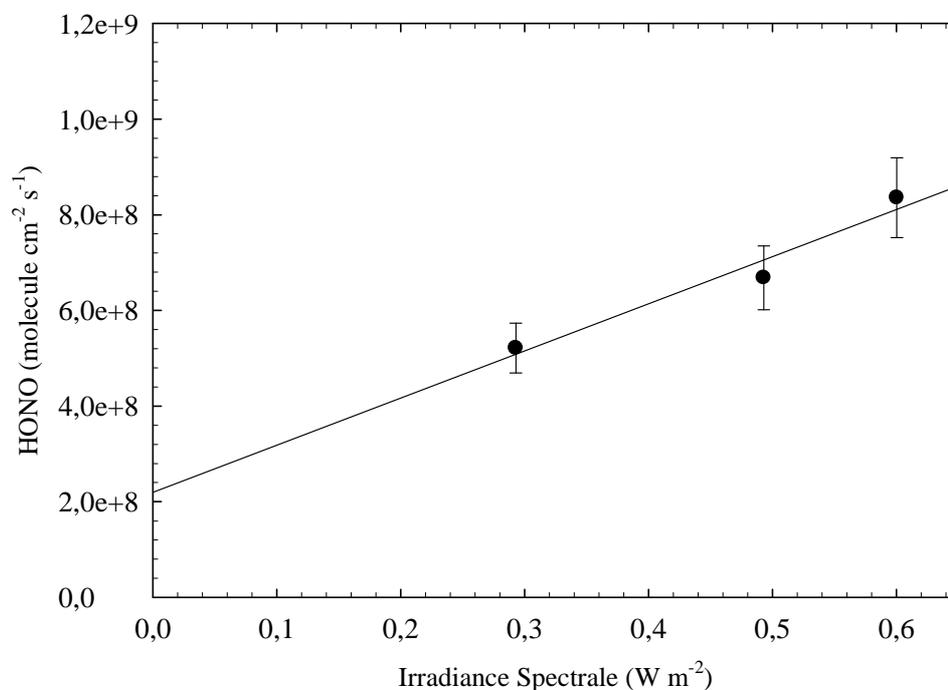


Figure 10 : Evolution des concentrations de HONO produites en fonction de l'intensité lumineuse. (HR = 50% ; Température = 25°C ; Surface = verni pour parquet ; [NO₂] = 60 ppbv)

I.2.2. Influence de la concentration en NO₂

Nous avons étudié la dépendance du coefficient de capture vis-à-vis de la concentration de NO₂. Ce travail a été réalisé pour des concentrations comprises entre 30 et 300 ppbv et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 11. Pour la surface en pyrex, il est difficile de tirer des conclusions car la faible réactivité de cette surface ne permet pas d'observer de différence dans la gamme de concentrations étudiées. Pour le béton, l'étude a été réalisée à 0% d'humidité ce qui n'est évidemment pas représentatif d'une atmosphère intérieure. Toutefois, les études de l'influence de l'humidité (Cf. I.2.4) sur la formation de HONO sur une surface de

béton ont montré que ce paramètre influençait peu la réaction (facteur 2 environ par rapport à une HR de 30%) sur cette surface. Pour des raisons de commodités expérimentales et afin d'éviter les incertitudes liées au contrôle de ce paramètre, il a été choisi de travailler ici à 0% d'humidité. On remarque que les coefficients de capture sont maximum pour les faibles concentrations de NO₂ et minimum pour les concentrations élevées. Le coefficient diminue selon une exponentielle négative. Ce comportement a déjà été observé pour différentes surfaces (Jammoul *et al.*, 2008). Il est typique d'un mécanisme réactionnel de type Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle de mécanisme est le plus utilisé car il décrit correctement des réactions photocatalytiques (Hunger *et al.*, 2010 ; Murzin D.Y., 2006 ; Toepfer *et al.*, 2006).

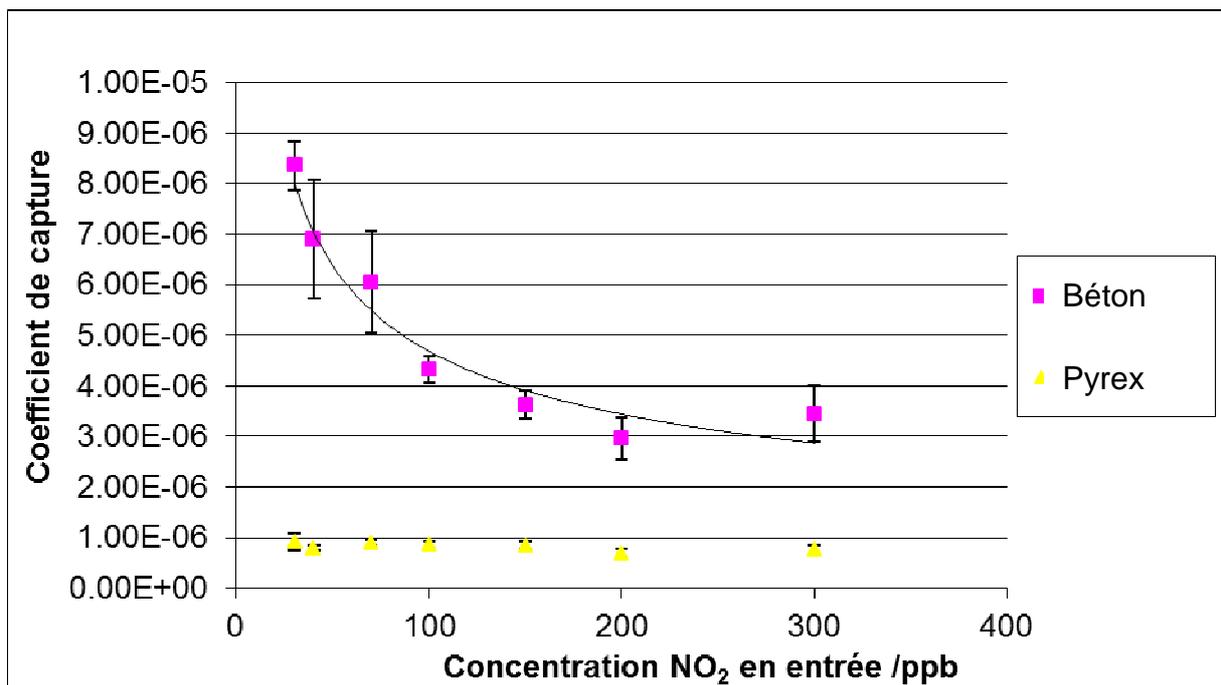


Figure 11 : Dépendance du coefficient de capture en fonction de la concentration de NO₂ pour deux surfaces (RH 0% et à température ambiante).

I.2.3. Influence de la surface

La production de HONO a été testée sur différentes surfaces potentiellement présentes dans les atmosphères intérieures : le pyrex a été considéré comme la surface de référence. L'objectif de ce travail était de différencier la capacité de production de HONO par ces différentes surfaces. Malheureusement, il n'a pas été possible de travailler sur une gamme de surface aussi large qu'initialement prévu. En effet, les résultats des travaux préliminaires obtenus avec les moquettes manquaient de cohérence et ne seront donc pas présentés ici. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- le niveau de propreté des moquettes, même neuves, est difficilement contrôlable. Elles sont difficiles à nettoyer efficacement car un nettoyage trop agressif peut modifier la nature de la surface. Il est donc possible dans nos expériences que les réactivités observées soient le résultat d'une réaction entre les NO_x et les impuretés présentes sur la moquette plutôt qu'une réaction avec la moquette elle-même. Pour résoudre cette difficulté, la solution pourrait être de contaminer les moquettes de façon reproductible plutôt que de tenter de les nettoyer.
- La surface de la moquette constituée d'une foultitude de fibre est impossible à déterminer de façon précise. Il est possible que cette surface varie d'un échantillon de moquette à l'autre.

D'autres surfaces comme les détergents ont montré des propriétés intéressantes puisqu'elles peuvent, selon leur nature, se comporter comme des puits ou des sources de HONO. De plus, ces surfaces sont renouvelées lors de l'utilisation de ces détergents pour le nettoyage des locaux. Il s'agit donc de surfaces peu sujettes à une évolution dans le temps contrairement à une peinture qui évolue progressivement au fur et à mesure de son encrassement. Ces spécificités nous ont conduites à étudier plusieurs détergents sous conditionnement de type liquide et lingette. De ces travaux, il ressort que deux types de comportement sont à considérer pour ces produits suivant qu'ils sont acides ou basiques. Ainsi, quelque soit les conditions d'éclairement, les détergents basiques peuvent neutraliser l'acide nitreux. Ils constituent donc des pièges pour HONO et leur efficacité est la plus forte de toutes les surfaces testées. Les détergents acides n'ont pas cette capacité de neutralisation de HONO et se comportent donc comme des sources de HONO en présence de lumière. Au sein de chacune de ces catégories de détergents (acide et basique), il est difficile d'établir des distinctions quant à leur capacité à consommer (ou à produire) de l'acide nitreux. En effet, les compositions et les concentrations des différents constituants de détergents ne sont pas connus or les taux de production (ou de consommation) sont fortement influencés par ces paramètres. Dans les discussions suivantes, il était donc plus réaliste de présenter les valeurs moyennes obtenues pour les détergents de chacune des deux classes.

Les revêtements muraux (peinture) et du sol (vernis) sont les surfaces les plus aptes à la production de HONO en présence de lumière. Toutefois, il faut souligner ici que les expériences ont été conduites avec des surfaces fraîchement peintes. Il est possible que leur capacité à produire HONO fluctue au cours du temps au fur et à mesure du séchage de ces revêtements et de leur encrassement. Aucun test sur le vieillissement de ces surfaces n'a pu être réalisé dans le cadre de ce projet.

Il aurait été intéressant d'inclure dans ces résultats des études sur des surfaces brutes telles que le plâtre ou le béton. Toutefois, les études conduites sur le béton ont été réalisées, en raison du volume de l'échantillon, sur le réacteur d'IRCELYON (Cf. description des réacteurs au I.1.3). Par souci d'homogénéité des résultats et afin de faciliter les comparaisons entre les surfaces,

seuls les tests effectués avec le réacteur de l'Université de Marseille sont intégrés dans cette discussion sur l'influence de la surface. De plus, l'absence de surface brute dans ce travail a finalement peu d'influence puisque ces surfaces sont généralement peintes et ne sont donc pas représentatives des milieux intérieurs.

Une présentation synthétique des résultats obtenus pour ces différentes catégories de surface est résumée sur la figure 12 qui représente les flux nets de production de HONO en présence et en l'absence de lumière. Sur cette figure, le zéro sur l'axe des ordonnées ($[HONO]$ en pptv) correspond aux concentrations mesurées auxquelles le bruit de fond de HONO a été soustrait. Les valeurs négatives de HONO correspondent donc à une diminution du bruit de fond par contact avec les surfaces étudiées c'est-à-dire à une capture de HONO par la surface. Afin que les résultats puissent être aussi comparables que possible, les conditions expérimentales appliquées aux réacteurs étaient les suivantes : concentration de NO_2 de 125 ppbv, une humidité relative de 52% et une température de 25°C. Les expériences ont été conduites en présence et en l'absence de lumière.

On observe tout d'abord qu'à l'obscurité les bilans de HONO sont toujours négatifs. Toutes les surfaces se comportent donc comme des pièges de HONO. Si ce comportement est général, toutes les surfaces ne sont cependant pas équivalentes et cette capacité à piéger HONO est très variable.

En présence de lumière, la majorité des surfaces deviennent des sources de HONO. Seul le détergent basique conserve sa propriété de piégeage de HONO. On remarque toutefois, que la consommation de HONO par ce détergent basique est moins importante à la lumière qu'à l'obscurité. Il semble donc que cette surface ait la double propriété de consommer et de générer du HONO. A l'obscurité, seule la consommation serait active tandis qu'à la lumière les phénomènes de production et de consommation seraient tous les deux actifs avec une prédominance du processus de consommation.

Les quatre autres types de surface (pyrex, détergent acide, peinture murale blanche et verni pour parquet) ont des comportements similaires qui sont de consommer du HONO à l'obscurité et d'en produire à la lumière. Si on applique le raisonnement, utilisé pour le détergent acide, d'un équilibre entre production et consommation de HONO, on en conclut que pour ces surfaces, le phénomène de production est supérieur à celui de la consommation de HONO.

La surface en pyrex, est celle qui produit le moins de HONO. On peut se demander si cette faible production est liée à une production hétérogène sur le pyrex ou sur les impuretés présentes sur le pyrex. En effet, la reproductibilité des expériences avec le pyrex est moins bonne qu'avec les autres surfaces (avec un facteur 2 sur le pyrex contre une incertitude < 30% pour les autres surfaces). Malgré les procédures de nettoyage mis en place pour ces surfaces de verre (trempages dans deux bains de H_2SO_4 10% puis de NaOH 1M suivi d'un rinçage à l'eau milli-Q) des impuretés pourraient se maintenir sur les parois ou se redéposer lors du

séchage. Quoi qu'il en soit, dans une pièce réelle les vitres ne sont jamais parfaitement propres et sont donc des sources de HONO en période diurne.

Par opposition, le verni pour parquet est la surface la plus efficace pour la production de HONO en présence de lumière. En travaillant avec des concentrations de NO_2 de 38 ppbv, parfaitement réalistes pour des atmosphères intérieures, on obtient 900 pptv ($\pm 10\%$) de HONO (temps de contact de 2 s, HR = 53%, T=25°C). Les rendements de conversion peuvent être considérés comme faibles puisque seulement 2,4% du NO_2 est convertit en HONO. Toutefois les rendements de photolyse de HONO sont élevés ce qui conduit à une production de radicaux hydroxyles dans l'atmosphère de la pièce qui pourra être importante (Cf. II. Expérimentation de terrain).

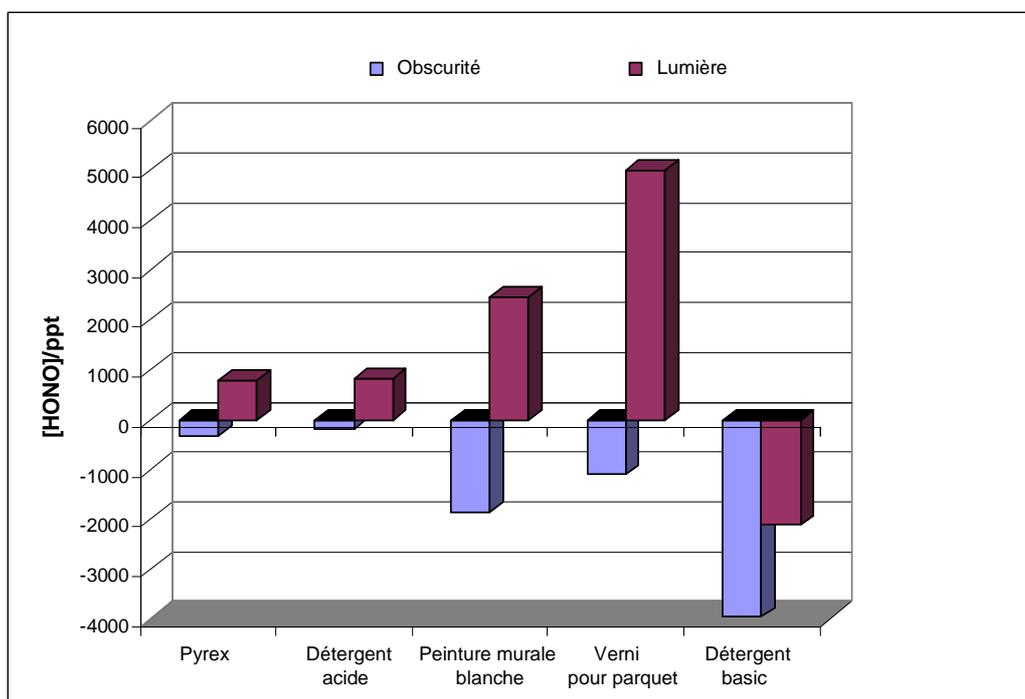


Figure 12 : Influence de la nature de la surface sur la production hétérogène de HONO (Temps de contact de 2s, HR = 53% ; T = 25°C)

I.2.4. Influence de l'humidité

La présence d'humidité, au moins à l'état de trace, est nécessaire à la capture de NO_2 par la surface et à la formation de HONO. La dépendance de ces deux phénomènes vis-à-vis de l'humidité relative a été testée pour différentes surfaces et les résultats sont divergents et difficiles à expliquer.

Pour une surface de peinture blanche, on observe une augmentation de la production de HONO pour des humidités comprises entre 25 et 70% (Cf. Figure 13). Compte tenu de l'incertitude des mesures, il est difficile de préciser si cette augmentation est linéaire ou exponentielle.

Pour une surface en béton, les coefficients de capture ont été étudiés entre 0 et 70% d'humidité. Les résultats présentés sur la figure 14 montrent que ces coefficients passent par un maximum pour une humidité de 25% puis décroissent jusqu'à 70% d'humidité.

Aucune explication satisfaisante n'a pu à ce jour être proposée pour expliquer la contradiction entre ces résultats. La nature poreuse du béton qui permet à l'eau de s'imprégner dans le volume ainsi que sa nature alcaline pourrait jouer peut-être un rôle mais le mécanisme n'a pas pu être identifié. Il faudrait refaire ce type d'expérience avec d'autres surfaces afin d'essayer d'associer des catégories de résultats aux propriétés d'alcalinité et d'hygroscopicité des matériaux.

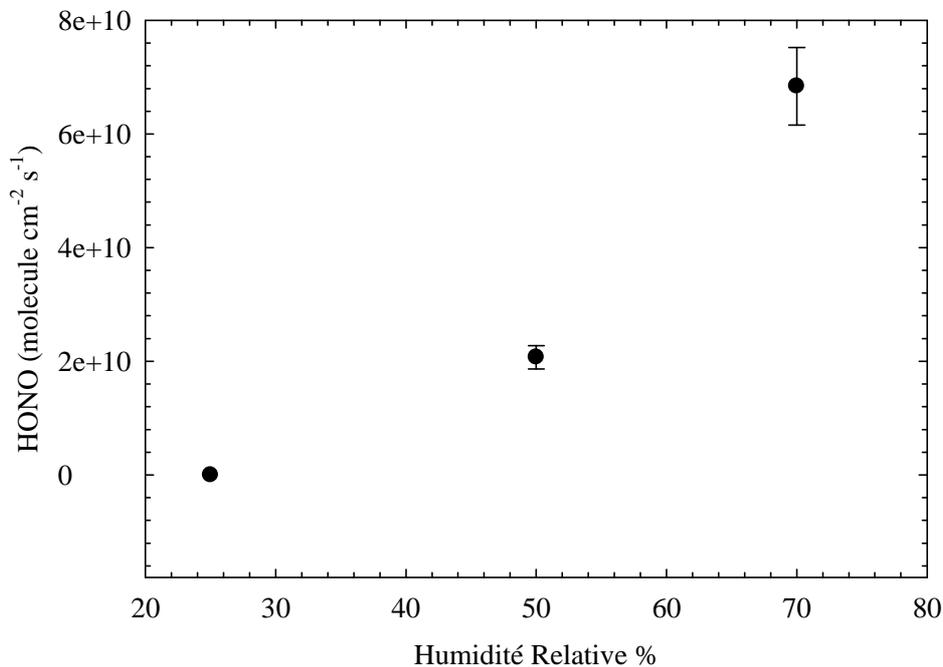


Figure 13 : Influence de l'humidité relative sur la production de HONO.

Conditions expérimentales : Surface : peinture blanche ; $[\text{NO}_2] = 60$ ppbv ; Température = 25°C

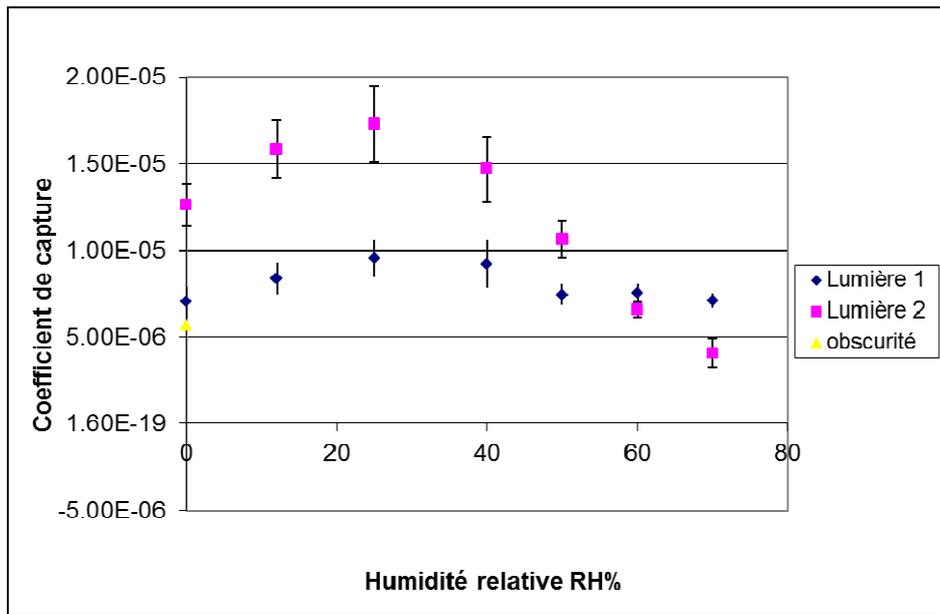


Figure 14 : Influence de l'humidité relative sur les coefficients de capture de NO₂.
 Conditions expérimentales : Surface : Béton ; [NO₂] = 100 ppbv ; T = ambiante)

II. EXPERIMENTATIONS DE TERRAIN

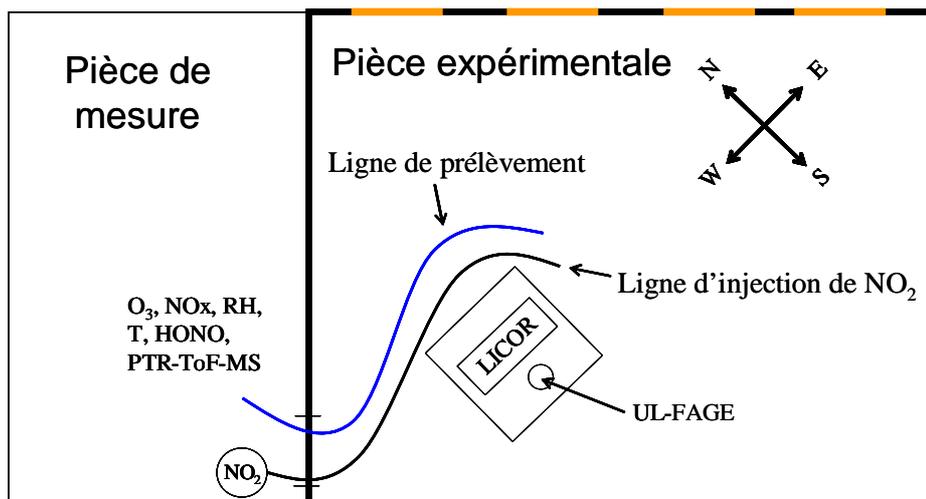
Les résultats des expérimentations de laboratoire ont été utilisés pour concevoir et pour structurer les expérimentations de terrain conduites dans une pièce réelle (salle de classe d'un Lycée de Marseille). Dans celle-ci, certains paramètres ont été laissés libres (nature des surfaces, ensoleillement, température, taux de renouvellement de l'air...) tandis que d'autres ont été contraints (concentrations de NO_2 , humidité relative...). Les conditions d'étude étaient donc intermédiaires entre une situation réelle et des conditions de chambre de simulation. L'intérêt majeur de ce choix d'une pièce réelle avec des meubles et des objets réside dans le réalisme des résultats qui ont été obtenus. Par opposition, l'inconvénient majeur de ce choix est qu'il est impossible de connaître la composition, le degré de propreté, l'importance relative de chaque nature de surface et bien souvent la nature exacte des surfaces présentes dans la pièce. Ce mode de travail a permis d'étudier diverses situations tout en restant dans des conditions réalistes.

Le but premier de cette étude de terrain était de mettre en évidence la production d'HONO et la présence de radicaux OH dans les atmosphères intérieures en essayant d'identifier la ou les sources principales de OH.

II.1. Matériel et méthode

Une campagne de terrain a été réalisée du 18 au 29 juillet 2011 à Marseille dans une pièce réelle (volume de 170 m^3) dont l'exposition et les dates de l'étude permettaient une irradiation par le soleil en fin d'après midi (17h30) par le Sud-Ouest au travers de vitre à simple vitrage et sans traitement spécifique pour la filtration des UV et des IR. Lors des expérimentations la pièce (Cf. figure 15) contenait l'ensemble du mobilier propre à une salle de travaux pratiques informatique. Il y avait donc 15 tables doubles et 29 chaises. Ces chaises étaient en bois (contre plaqué vernis) tandis que les tables étaient en bois reconstitué recouvert d'une feuille de stratifié. La salle était équipée de deux postes informatiques (écran standard et clavier) par table. Enfin, le sol était carrelé (60 m^2) et les murs et le plafond étaient peints (140 m^2). Les murs nord-ouest et sud-est disposaient de larges vitres (20 m^2).

Afin de suivre l'ensemble des paramètres susceptibles d'influencer les concentrations de OH et de HONO, de nombreux équipements ont été mis en œuvre par les 3 laboratoires (CP2A de Lille, LISA de Créteil et le LCE de Marseille) impliqués dans cette campagne. Compte tenu de la très forte réactivité des espèces d'intérêt, les mesures ont été effectuées en ligne avec des pas de temps compris entre 1 et 15 minutes selon le composé considéré. Afin que les équipements ne perturbent pas les conditions chimique et photochimique de la salle d'expérience, les analyseurs ont été installés dans la pièce voisine et seules les têtes et les cannes de prélèvement étaient présentes dans la salle d'expérience.



- Surface vitrée protégée par un auvent ne permettant pas une irradiation directe par le soleil
- Surface vitrée permettant une irradiation directe par le soleil à partir de 17h30
- Murs peints

Figure 15 : Présentation schématique de la pièce expérimentale. Le mobilier (chaises, tables et ordinateurs) présent dans la pièce n'est pas représenté

Les principaux instruments mis en œuvre étaient :

- Un analyseur d'ozone (TEI 49i) dont la fréquence d'analyse était d'une mesure par minute. De type classique, le principe de cet analyseur repose sur une méthode absorption UV et permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 1ppb.
- Un analyseur de NO_x (NO + NO₂) (TEI 42iTL) avec une fréquence d'une analyse par minute. Son principe d'analyse est basé sur une méthode standard de détection de NO par chimiluminescence, ainsi que d'une conversion catalytique de NO₂ en NO sur du molybdène. Les concentrations de NO₂ dans la pièce expérimentale étaient contrôlées artificiellement à partir d'une bouteille de NO₂ dilué dans de l'hélium. Les diverses expériences ont été conduites avec des concentrations en NO₂ comprises entre 50 et 200 ppbv. Le NO₂ était injecté en début d'expérience jusqu'à atteindre la concentration de consigne puis évoluait naturellement en fonction de la réactivité de NO₂ et du taux de renouvellement de l'air de la pièce. Aucune injection complémentaire de NO₂ n'était réalisée pendant les expériences.
- Un analyseur d'acide nitreux (NITROMAC) avec une fréquence d'une analyse toutes les 10 minutes. Le principe de l'analyseur consiste à piéger HONO dans une matrice aqueuse puis de dériver l'acide nitreux dissout avec une solution de sulphanilamide/ N-(1-naphthyl)-ethylenediamine (Afif, 2008). Le produit de réaction est analysé par HPLC couplée à un détecteur UV à 540nm.

- Les radicaux hydroxyle (OH) et hydroperoxyde (HO₂) ont été suivis en continu avec un analyseur LIF-FAGE (Fluorescence Induite par Laser - Florescence Assay by Gas Expansion) développé par le partenaire Lillois (Amedro et al., 2011). Il permet une analyse de ces deux radicaux chaque minute avec une limite de détection de l'ordre de 10⁵ mole.cm⁻³. Le principe de fonctionnement est basé sur une fluorescence induite par laser sur OH collecté à 308 nm à basse pression (1,5 Torr).
- Les Composés Organiques Volatils (COV) sont suivis en ligne avec un spectromètre de masse à temps de vol avec ionisation par transfert de proton (PTR-MS-ToF). Cet outil permet de suivre avec une résolution de l'ordre de la minute l'ensemble des COV ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau. Les COV extraits du jeu de données obtenu avec cet outil sont les espèces précurseurs du radical hydroxyle comme le formaldéhyde et les terpènes mais aussi l'acétonitrile injecté dans l'atmosphère de la pièce au début de chacune des expériences comme traceur pour la détermination du taux de renouvellement de l'air dans la pièce.
- Le flux solaire était mesuré à l'aide d'un spectro-radiomètre (LICOR) qui permettait de suivre l'évolution du flux actinique au cours du temps. L'appareil mesure l'irradiance, soit un flux plan plutôt que sphérique. Il est équipé d'un récepteur en cosinus et le signal doit être divisé par l'angle zénithal du soleil θ . La prise de spectre était d'une mesure toutes les 10 minutes. Toutefois, le déclenchement de la mesure étant manuel, la fréquence de mesure pouvait être variable.
- La température et l'humidité relative étaient mesurées par des sondes. L'humidité relative était contrôlée par des systèmes d'humidification (humidificateur d'air commerciaux) tandis que la température était libre.

De nombreuses conditions expérimentales ont été étudiées au cours des deux semaines de campagne. Les conditions de chacune de ces expériences sont présentées dans le tableau 2. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats chacune des expériences a été dupliquée. Le doublement des expériences n'est toutefois pas parfait puisque certains paramètres comme l'ensoleillement ou la température étaient libres.

Tableau 2 : Récapitulatif des expériences effectuées lors de la campagne

	8	30	9	30	10	30	11	30	12	30	13	30	14	30	15	30	16	30	17	30	18	30	19	30	20	30	21	30	22	30	23	30	24	30	1	30																							
Monday	18	Instrumentation Set-up																																																									
Tuesday	19	50 ppb NO ₂ /50% RH														70 ppb NO ₂ /45% RH																																											
Wednesday	20	50 ppb NO ₂ /35% RH							50 ppb NO ₂ /30% RH																																																		
Thursday	21	50 ppb NO ₂ /35% RH							A							30ppb NO ₂ (Ambient)/35% RH																																											
Friday	22	50 ppb NO ₂ /70% RH							A							100 ppb NO ₂ /30%RH							A							50 ppb NO ₂ /40%RH																													
Saturday	23	50 ppb NO ₂ /50 % RH							A							170 ppb NO ₂ /30% RH							A																																				
Sunday	24	50 ppb NO ₂ /60 % RH							A							110 ppb NO ₂ /30%RH							A																																				
Monday	25															180 ppb NO ₂ /40% RH							A							50 ppb NO ₂ /50% RH																													
Tuesday	26															A							50 ppb NO ₂ / 50% RH							A																													
Wednesday	27								50 ppb NO ₂ /90 % RH							A							30 ppb NO ₂ (Ambient)/60% RH							A																													
Thursday	28								A							160ppb NO ₂ /60% RH							160ppbNO ₂ /60%RH							160 ppb NO ₂ /60%RH																													
Friday	29	Dissassembly and Packing of Instruments																																																									

II.2. Résultats

II.2.1. Flux actinique dans la pièce expérimentale

La figure 16 présente les flux actiniques mesurés à trois moments d'une même journée (le 21/06/2011 à : 12h03, 15h27 et 18h35) à l'intérieur de la salle expérimentale (courbes violet, bleu ciel et bleu marine), ainsi que le flux actinique (courbe rouge) modélisé pour Marseille le 21 juin 2011 à 12h en utilisant le modèle TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible model avec un angle solaire incident de 45°N). Ce graphe montre clairement que l'irradiation de la pièce est maximale en fin d'après-midi et non pas à 12h. Ce phénomène est la conséquence directe de l'orientation de la pièce par rapport au soleil. Cette figure souligne que l'irradiation maximale de la pièce (18h35), engendre des intensités lumineuses environ quatre fois plus faibles que celles des atmosphères extérieures. De plus les vitres, coupent le rayonnement solaire vers 350 nm alors qu'il descend légèrement en dessous de 300 à l'extérieur.

La fréquence de photolyse (J) calculée pour l'acide nitreux (HONO) est comprise entre 1 et $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ lorsque les rayons solaires pénètrent directement dans la pièce (entre 17h et 19h) alors qu'elle n'est que de 2 à $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ le reste de la journée.

Les fréquences de photolyse des autres espèces, telles que l'ozone et le formaldéhyde, qui pourraient potentiellement représenter une source de radicaux OH, étaient toujours sous la limite de détection du spectroradiomètre (10^{-7} s^{-1}) à l'exception de $J(\text{NO}_2)$. Ce résultat n'est pas surprenant sachant que NO_2 est l'une des rares molécules atmosphériques à absorber et à se photolyser dans le visible. Cette photolyse de NO_2 permettra d'expliquer des modifications de concentration en NO_2 lors des périodes d'irradiation de la pièce expérimentale.

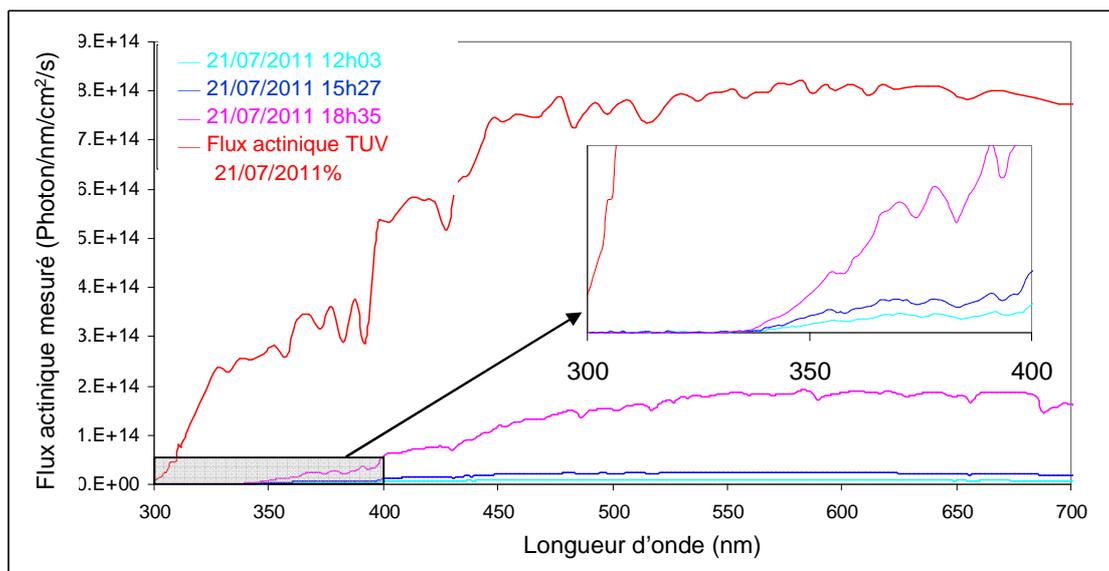
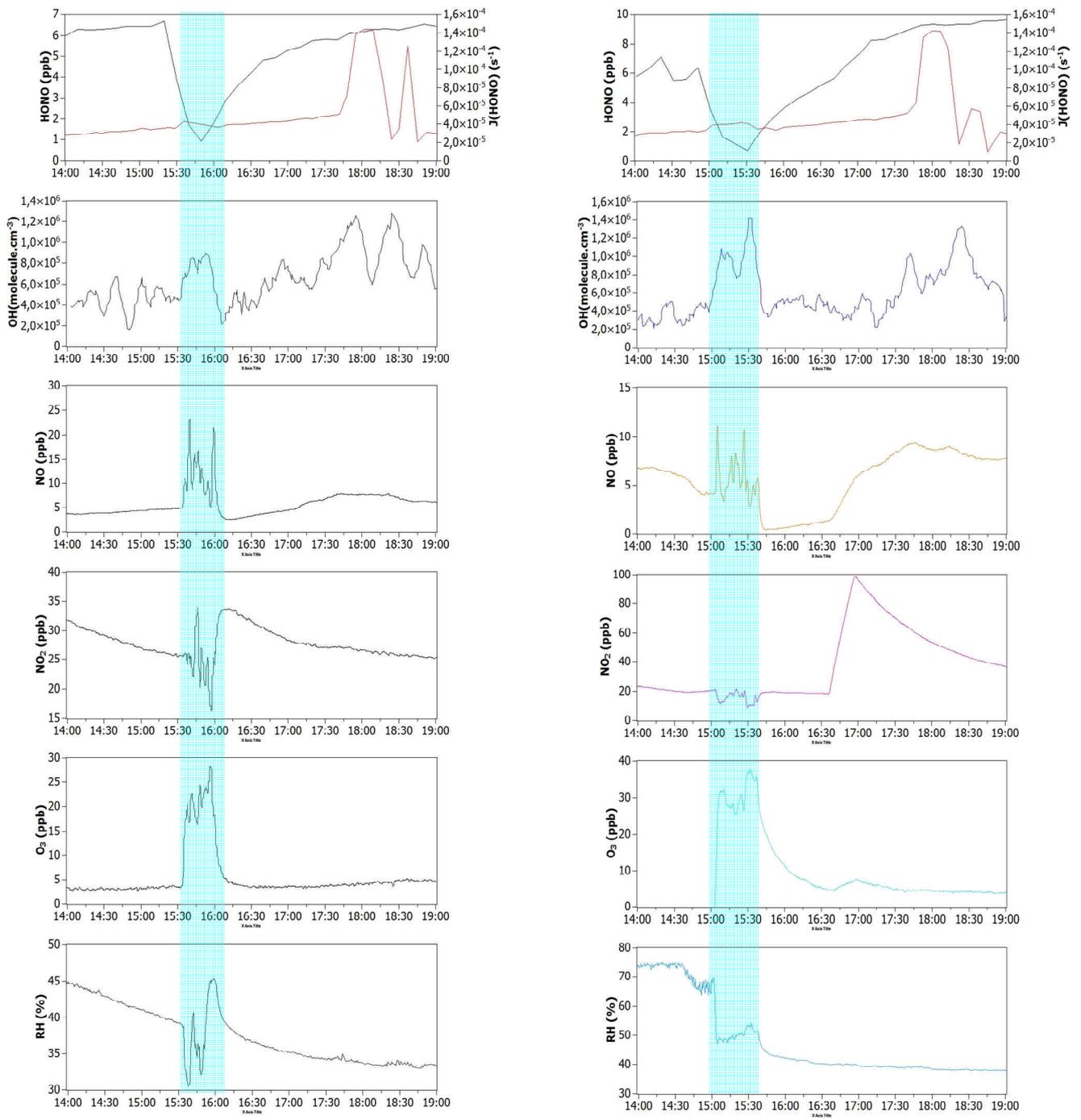


Figure 16 : Flux actiniques mesurés le 21/07/2011 dans la pièce expérimentale à 12h03, 15h27 et 18h35 et modélisé pour l'extérieur du bâtiment pour le 21/07/2011 à 12h.

II.2.2. Evolution des concentrations dans la pièce expérimentale

A titre d'exemple la figure 17 résume l'évolution des concentrations en un point précis de la pièce pour les espèces suivantes : HONO, OH, NO, NO₂, O₃, de l'humidité relative et du flux actinique dans la pièce expérimentale les 21 et 22 juin après-midi (14h-19h). Afin d'éviter une trop forte hétérogénéité des concentrations dans la pièce, le brassage de l'air en continu pendant toute la durée des expériences était assuré par quatre ventilateurs. On peut donc considérer que les espèces ayant un temps de vie supérieure à la minute sont réparties de façon homogène dans l'atmosphère de la pièce et que les mesures réalisées sont représentatives des concentrations moyennes dans la pièce. Cette estimation du temps d'homogénéisation à l'échelle de la pièce a été réalisée en injectant un traceur inerte (CH₃CN) en un point donné et en mesurant sur un point éloigné par PTR-MS l'évolution des concentrations au cours du temps. Le temps nécessaire à la stabilisation du signal nous informe sur le temps d'homogénéisation. Pour les molécules comme OH dont le temps de vie est inférieur à la minute, les concentrations mesurées sont des concentrations ponctuelles qui ne peuvent pas être extrapolées à l'ensemble de la pièce.

Sur la figure 17, les zones bleutées représentent des périodes d'aération de la pièce par ouverture des portes et des fenêtres. Lors de ces phases d'aération, un vent fort, alimenté par du mistral et quatre ventilateurs, balayait la pièce ce qui permettait de réinitialiser les concentrations intérieures avant de débiter une nouvelle expérience. Pendant ces périodes, les conditions ne sont pas représentatives des atmosphères intérieures et ne sont donc pas considérées dans ce travail.



21 Juillet

Panel A

22 Juillet

Panel B

Figure 17 : Evolution des concentrations HONO, OH, NO, NO₂, O₃, et de l'Humidité Relative ainsi que le flux actinique (courbe rouge) dans la pièce expérimentale les 21 et 22 juin après-midi (14h-19h)

Pendant la campagne, les concentrations de HONO ont varié de 1 à 10 ppbv environ. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (Spengler *et al.*, 2003 and Febo and Perrino 1991). On observe que les concentrations de HONO chutent fortement lors

des phases d'aération pour atteindre les niveaux de l'atmosphère extérieure et qu'elles augmentent progressivement après la fermeture des portes et des fenêtres. Cette simple observation démontre l'efficacité de production de HONO dans les atmosphères intérieures. A la lecture de la figure 17, il semble que la baisse des concentrations soit initiée avant le début de l'aération et que l'augmentation débute avant la fermeture des fenêtres. Il s'agit là d'un effet de moyenne puisque les concentrations sont mesurées toutes le 10 minutes.

En raison de l'orientation de la pièce (Sud-Ouest) et de la saison de l'année, l'irradiation directe de la pièce intervient entre 17h et 19h, et explique le pic de $J(\text{HONO})$ à cet horaire. Le dédoublement du pic est induit par un large montant qui interrompt momentanément l'illumination de la pièce. Contenu des horaires d'ensoleillement de la pièce, on peut en déduire que l'irradiation n'est pas maximale puisqu'elle intervient en fin d'après-midi alors que l'intensité lumineuse commence à décroître. Des intensités lumineuses plus fortes seraient obtenues à d'autres périodes de l'année (printemps et automne) lorsque le soleil illumine la pièce en début d'après-midi.

La concentration maximum en radicaux OH est atteinte vers 18h, lorsque le soleil irradie l'intérieur de la pièce et frappe directement la canne de prélèvement du FAGE. Un décalage d'environ 15 min est observé entre la concentration maximum de radicaux OH et le maximum de $J(\text{HONO})$. Ce phénomène est lié à l'avancée progressive du soleil dans la pièce et la position du spectro-radiomètre et de la canne de prélèvement du FAGE dans cette pièce. L'irradiation des deux équipements n'est pas simultanée et les maxima de concentration de OH et de $J(\text{NO}_2)$ sont donc décalés. L'importance de ce décalage varie selon les jours en fonction de l'évolution de l'angle zénithal du soleil mais surtout en raison de la présence aléatoire de passages nuageux.

Ce phénomène de décalage entre les instruments montre que les concentrations de OH sont locales et non pas homogènes dans l'ensemble de la pièce. Pour chronométrer ce décalage sans perturber les instruments, un enregistrement vidéo a été mis en place pour identifier avec précision les périodes d'irradiation simultanée des deux instruments.

Les concentrations de OH mesurées pendant les périodes de faible fréquence de photolyse de HONO sont en accord avec les travaux de modélisation de Weschler et Shields (1996). Par contre, lors des fortes intensités lumineuses, les concentrations de OH dépassent d'un ordre de grandeur les valeurs prévues par la modélisation pour atteindre des pics de concentration à $1,8 \cdot 10^6$ molécule cm^{-3} . Il est remarquable de noter que ce niveau de concentration est du même ordre de grandeur que ce qui a pu être mesuré dans les atmosphères urbaines extérieures.

II.2.3. La photolyse de HONO, une source de OH

Pour tester l'importance de la photolyse de HONO en tant que source de OH, nous avons tracé le graphe de la concentration de OH en fonction de la constante de photolyse multipliée par la concentration de HONO ($J(\text{HONO}) \cdot [\text{HONO}]$). Les fréquences de mesure de ces trois paramètres n'étant pas parfaitement synchronisées, ce travail a été réalisé en prenant chaque jour à 18h21 et 18h41 les concentrations mesurées de OH et en utilisant le $J(\text{HONO})$ et la concentration de HONO les plus proches. Les horaires de 18h21 et 18h41 ont été choisis car la visualisation de la vidéo a montré que ces horaires sont les seuls à ne jamais avoir été perturbés par des épisodes nuageux.

Le graphe obtenu est présenté sur la figure 18 et les paramètres utilisés pour sa construction sont détaillés dans le tableau 3 dans l'annexe II. La bonne corrélation ($r^2 = 0,62$) entre ces deux grandeurs montre, qu'en période d'exposition directe au soleil, HONO se photolyse et devient une source importante pour le radical OH en milieu intérieur.

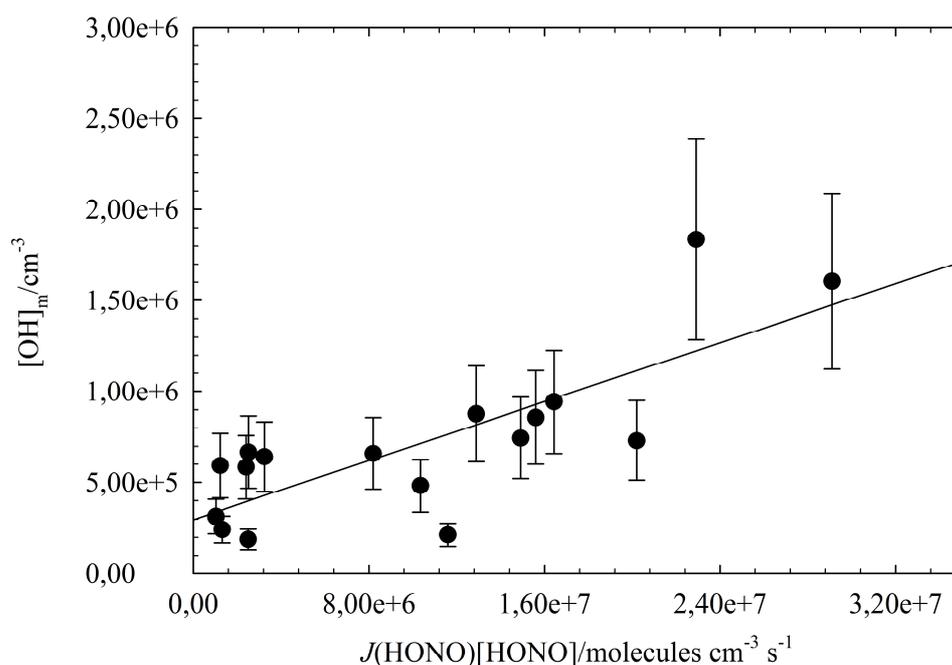


Figure 18 : Concentration de OH mesurées chaque jour de la campagne à 18h21 et 18h41 en fonction de la constante de photolyse de HONO multipliée par la concentration de HONO.

II.3. Identification des sources majoritaires de OH

Un modèle d'état quasi stationnaire (nommé PSS) a été réalisé afin de hiérarchiser les sources de OH dans les atmosphères intérieures en période d'irradiation directe. La figure 19 présente les concentrations calculées avec le modèle PSS en fonction des concentrations mesurées expérimentalement à 18h21 et 18h41.

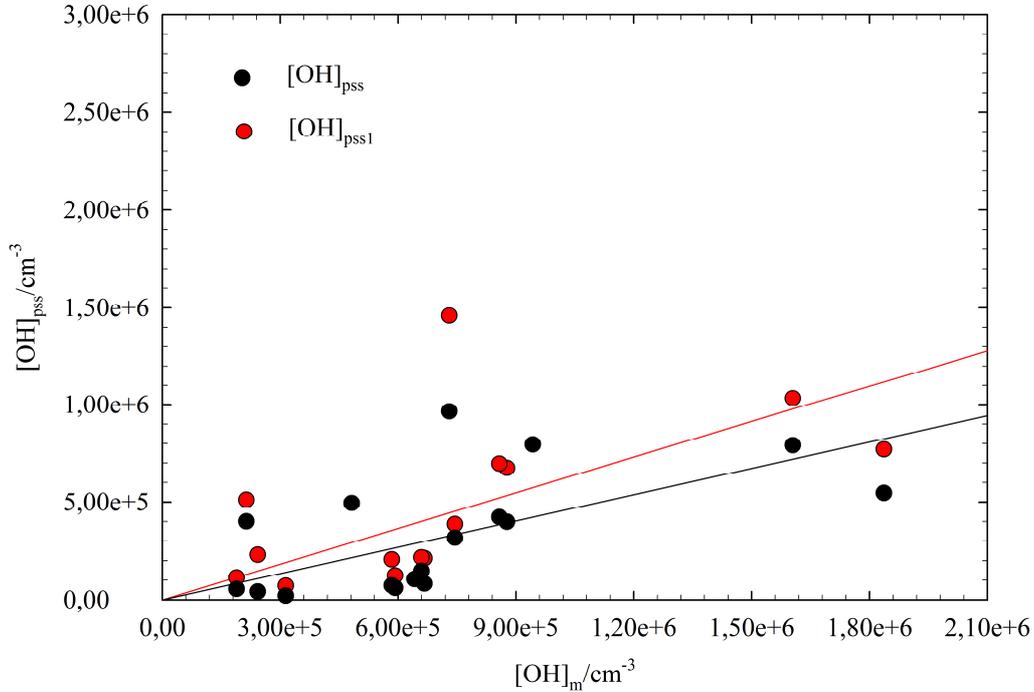


Figure 19 : Concentration de OH calculées avec le modèle PSS ($[OH]_{pss}$) en fonction des concentrations de OH mesurées ($[OH]_m$) chaque jour d'expérience à 18h21 et 18h41.

Pour construire ce graphe deux modélisations ont été réalisées. Dans la première (point noir), la photolyse de HONO a été considéré comme étant la seule source de radicaux OH et la réaction des NOx avec OH comme le seul puits de ces radicaux. L'équation utilisée pour ce modèle s'établit alors comme suit :

$$OH_{PSS} = \left(\frac{J_{HONO} [HONO]}{(K_{OH+NO_2} [NO_2] + K_{OH+NO} [NO])} \right) \quad (E7)$$

Dans la seconde (points rouges) la source de OH par réaction des alcènes avec l'ozone a été prise en compte. Pour réaliser cette simulation, les concentrations d'ozone et des alcènes (mesurées par le PTR-MS) mesurées dans la pièce expérimentale ont été utilisées. Comme pour la simulation précédente, la réactivité de OH avec les NOx reste le seul puits de OH. L'équation utilisée pour cette modélisation est présentée ci-après :

$$OH_{PSS1} = \left(\frac{J_{HONO} [HONO] + \sum k_{O_3+alkenes} [alkenes] [O_3] \phi_{OH}}{(k_{OH+NO_2} [NO_2] + k_{OH+NO} [NO])} \right) \quad (E8)$$

Dans ces deux modèles, la réactivité des COV mesurés par Proton Transfert Réaction Mass Spectrometer (PTR-MS) a été négligée car il a été montré, en utilisant ce même outil de mesure des COV, que dans des conditions de fort NO_x (quelques dizaines de ppbv de NO_x comparée à quelques pptv de COV) la réaction entre les radicaux OH et les COV est neutre (Elshorbany *et al.*, 2010 ; Michou *et al.*, 2012). En effet, les OH consommés par les COV, sont reformés en fin de cycle réactionnel. Ces mêmes auteurs ont montré que dans de nombreux environnements à forts NO_x, l'approche par modélisation PSS simule correctement les concentrations de OH. Par contre, lorsque les concentrations de NO_x sont plus faibles (inférieur à 10 ppbv), ce modèle surestime les concentrations de OH d'un facteur 4 environ.

Le mode de mesure des COV par PTR-MS exclu de la liste des COV les espèces dont l'affinité protonique est proche ou inférieure à celle de l'eau. Parmi les COV exclus, on retrouve notamment des aldéhydes légers dont le formaldéhyde connu pour produire des radicaux hydroxyles par photolyse. Les concentrations de formaldéhyde dans la pièce expérimentale ont été quantifiées lors de chaque expérience par des prélèvements conventionnels sur des cartouches de DNPH suivis d'une élution par solvant et d'une analyse par HPLC-UV. Ces mesures ont mis en évidence des concentrations en formaldéhyde moyenne de l'ordre de 20 ppb. En considérant ces valeurs moyennes comme stable sur la durée d'une expérience et en lui appliquant la constante de photolyse du formaldéhyde (J_{HCHO} de l'ordre de 10^{-8}) on s'aperçoit que ce mécanisme de production de OH est négligeable dans les atmosphères intérieures compte tenu du spectre et de l'intensité lumineuse qui y règne (Cf. figure 16).

Concernant le calcul de $[\text{OH}]_{\text{PSS1}}$ (équation E8), les alcènes les plus représentatifs en terme de concentration en air intérieur et de réactivité ont été considérés : l'isoprène le styrène et les mono-terpènes. Toutefois, le PTR-MS-ToF n'étant pas précédé d'un système chromatographique, cet analyseur ne permet pas de distinguer les isomères. Or, en spectrométrie de masse par ionisation à transfert de proton, la série des mono terpènes (d-limonène, α -terpinene, α -pinene et camphene) est caractérisée par l'ion de m/z 137 amu. Pour contourner cette difficulté, dans le modèle PSS1, le signal induit par la somme de ces mono-terpènes a été assimilé à du d-limonène qui est l'espèce la plus réactive vis-à-vis de l'ozone (Cf annexe II). Par cette approximation, le modèle surestime la contribution de l'ozonolyse des alcènes pour la production de OH.

Sur la figure 19, la droite de régression linéaire ($r^2 = 0,4$) obtenue avec les simulations qui ne portent que sur la photolyse de HONO ($[\text{OH}]_{\text{PSS}}$) montre que les valeurs calculées sous-estiment les concentrations mesurées. L'enseignement essentiel qui peut être tiré de cette observation est que la photolyse de HONO est la source principale de OH en atmosphère intérieure et en condition de fort NO_x puisque la prise en compte de cette seule source permet d'approcher les concentrations mesurées. Toutefois, des sources complémentaires doivent intervenir.

L'introduction de l'ozonolyse des alcènes dans le modèle ne modifie pas le coefficient de corrélation de la droite de régression linéaire mais permet de rapprocher les concentrations de OH modélisées des valeurs mesurées. En tenant compte des constantes de réactivité des différents alcènes et de leurs concentrations dans la pièce expérimentale, il est possible de calculer la contribution individuelle de chaque alcène à la production de OH. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 3 dans l'annexe II et montre que les terpènes (assimilés à du limonène) ont une contribution environ 100 fois supérieure à celle des deux autres alcènes. Toutefois, l'ozonolyse du limonène reste une source secondaire de OH puisqu'elle est environ 10 fois moins importante que la photolyse de HONO. Sur la figure 19, la légère sous-estimation des concentrations de OH modélisés pourrait être le résultat d'une sous-estimation du flux actinique. En effet, lors des expérimentations le flux actinique n'était pas directement mesuré mais était calculé à partir des spectres.

On observe que des pics de OH apparaissent pendant les périodes de ventilation que des niveaux de OH comparables ont été observés pendant les périodes de ventilation (de 14h49 à 15h24 le 21 juillet 2011 et de 15h02 à 15h23 le 22 juillet 2011) (Cf. figure 17). En raison de la courte durée de vie des radicaux OH ($\tau < 1$ s), l'hypothèse la plus réaliste est que leur production se fasse in-situ. Le pic de OH ne peut pas être le résultat d'une augmentation de la photolyse de HONO suite à une augmentation de l'intensité lumineuse dans la pièce puisque les concentrations de HONO s'effondrent en raison des échanges de gaz avec l'atmosphère extérieure. De plus, $J(\text{HONO})$ n'augmente pas pendant la période de ventilation et $J(\text{O}^1\text{D})$ subit une légère augmentation d'un ordre de grandeur (de 10^{-8} à 10^{-7} s⁻¹) pendant la ventilation, ce qui insuffisant pour expliquer l'augmentation des niveaux de OH.

Par contre, les périodes de ventilation s'accompagnent d'une augmentation des niveaux d'ozone en provenance de l'air extérieur. La réaction d'ozonolyse des alcènes est donc renforcée et pourrait expliquer l'augmentation des concentrations de OH.

Cette augmentation de radicaux pendant les périodes de ventilation pourrait également être attribuée à des niveaux de monoxyde d'azote plus élevés entraînant une augmentation de la réaction de NO avec l'eau. Cette réaction n'avait pas été considérée lorsque les fenêtres et portes étaient fermées puisqu'en nous appuyant sur les résultats de la littérature (Elshorbany *et al.*, 2010) nous avons supposé que cette source de OH était compensée par les réactions de consommation des radicaux par les COV. Cette réaction pourrait avoir atteint un état stationnaire dans la pièce expérimentale lorsque les fenêtres étaient fermées et pourrait avoir été "réactivé" lors de la phase d'aération en raison de la brusque augmentation des concentrations de NO.

II.4. Conclusion

Les expérimentations en laboratoire ont permis de calibrer et de concevoir les expérimentations de terrain tandis que la modélisation utilisant les mesures de terrain comme données d'entrée a permis de hiérarchiser les sources de radicaux OH dans les atmosphères intérieures.

Pour la première fois des concentrations en radicaux OH ont été mesurées, et non pas modélisées, dans une atmosphère intérieure. Le principal enseignement de ces travaux est que les concentrations de OH peuvent atteindre, dans les zones ensoleillées de la pièce, des niveaux équivalents à ceux de l'atmosphère extérieure. Ce résultat inattendu modifie la vision et l'approche que l'on peut avoir de la qualité de l'air intérieur. Jusqu'à ce jour, on considérait les atmosphères intérieures comme des milieux inertes où la réactivité chimique était négligeable. Les concentrations des espèces chimiques évoluaient en fonction de l'équilibre entre les sources primaires et un puits unique constitué par le taux de renouvellement de l'air. Les fortes concentrations de radicaux OH observées lors de cette étude obligent à considérer que la réactivité chimique peut modifier significativement la composition de l'air dans les atmosphères intérieures dès lors qu'une part significative de la pièce est irradiée par le soleil.

Le second enseignement de ce travail concerne l'identification et la hiérarchisation des sources de radicaux OH dans les atmosphères intérieures. Dans nos conditions expérimentales (caractérisées essentiellement par de fortes concentrations en oxydes d'azote et par une irradiation directe de la pièce) il a été montré que la photolyse de HONO, produit lui-même par la réactivité hétérogène de NO₂, était la principale source de OH. L'ozonolyse des alcènes étant alors une source secondaire essentiellement liée à l'ozonolyse des terpènes.

Pour autant, de nombreuses questions restent en suspend et il conviendrait d'y répondre pour mieux évaluer l'importance de la réactivité chimique dans les atmosphères intérieures.

En premier lieu, nos résultats ont été obtenus en début d'été alors que la position zénithale du soleil ne lui permettait de pénétrer dans la pièce qu'en fin de journée. Or, les expérimentations en laboratoire ont clairement montré l'influence de l'intensité lumineuse sur la production de HONO. Dans ces conditions, on peut s'interroger sur les niveaux de concentration qu'il serait possible d'atteindre au printemps ou à l'automne lorsque le soleil rentre dans les bâtiments aux heures d'intensité lumineuse maximale ?

Par ailleurs, les lumières artificielles ont-elles des spectres d'émission et des intensités lumineuses compatibles avec la production hétérogène de HONO et avec sa photolyse ?

Les expérimentations de terrain ont clairement montré que les concentrations de OH mesurées étaient des valeurs ponctuelles très sensibles au niveau d'irradiation. Quel serait, à l'échelle d'une pièce, le niveau de concentration de OH et quelle serait sa sensibilité aux modifications d'ensoleillement ? Ce sont là des questions auxquelles le projet n'a pas pu répondre et des

études complémentaires devront être conduites. Toutefois, quelques éléments permettent d'orienter les prochaines recherches.

- Des mesures du spectre solaire ont été réalisées un même jour dans différentes pièces équipées de vitrage simple ou double. Aucune différence notable du spectre n'a été observée quelque soit la longueur d'onde considérée. Il ne semble donc pas nécessaire de reconsidérer les conclusions de ce travail en cas de fenêtres équipées de double ou triple vitrage. Par ailleurs, de nombreuses qualités de verre permettant de filtrer la lumière sont aujourd'hui disponibles. Aucun test n'a été conduit dans le cadre de ce projet avec ce type de matériaux mais on peut déjà exclure tout les verres destinés à filtrer les infrarouges peu énergétiques et donc photo-chimiquement inactifs pour les réactions d'intérêt. Il faudrait donc se concentrer sur les vitrages filtrant les UV.

III. REFERENCES

- Afif, C., L'acide nitreux à Beyrouth, Thèse de doctorat de l'université Paris XII, 2008.
- Amedro D., Parker A.E., Schoemaeker C., Fittschen C. Direct Observation of OH Radicals after 565 nm multi-photon excitation of NO₂ in the presence of H₂O. *Chemical Physics Letters* 513, 12-16, 2011.
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461–1738, 2004.
- Atkinson R, Hasegawa D, Aschmann S M, Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 871-887, 1990.
- Carlsaw, N., A new detailed chemical model for indoor air pollution. *Atmospheric Environment*, 41, 1164-1179, 2007.
- Elshorbany Y F, *et al.* Seasonal dependence of the oxidation capacity of the city of Santiago de Chile. *Atmospheric Environment* 44, 5383–5394, 2010.
- Febo A. and Perrino C. Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments. *Atmospheric Environment*, 25A, 1055-1061, 1991.
- Hunger, M., Huesken, G., Brouwers, H. J., , Photocatalytic degradation of air pollutants — From modeling to large scale application, *Cement and Concrete Research* 40, 313-320, 2010.
- Jammoul A *et al.*, Photosensitized heterogeneous chemistry of ozone on organic films. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1268-1276, 2008.
- Kleffmann J., Heland J., Kurtenbach R., Lörzer J. C., Wiesen P. A new instrument (LOPAP) for the detection of nitrous acid (HONO). *Environmental Science and Pollution Research*, 9 (special issue 4), 48-54, 2002.
- Kleffmann, J., Wiesen, P. Technical Note: Quantification of Interferences of Wet Chemical HONO LOPAP Measurements under Simulated Polar Conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6813-6822, 2008.
- Michoud, V., *et al.* Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 11951–11974 (2012).
- Murzin D.Y., Heterogeneous photocatalytic kinetics: beyond the adsorption/desorption equilibrium concept, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 89, 277-284, 2006.
- Pitts, J. N., Sanhueza, E., Atkinson, R., Carter, W. P. L., Winer A. M., Harris, G. W., Plum C. N. An Investigation of the Dark Formation of Nitrous Acid in Environmental Chambers, *International Journal of Chemical Kinetics*, 16, 919-939, 1984.
- Sander S P *et al.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15 JPL Publication 06-2, 2006.
- Sarwar, G., Corsi, R., Kimura, Y., Allen, D, & Weschler, C. Hydroxyl radicals in indoor environments. *Atmospheric Environment* 36, 3973-3988, 2002.

- Spengler, J. D., Brauer, M., Samet J. M., Lambert, W. E. Nitrous acid in Albuquerque, New Mexico, homes. *Environmental Science and Technology* 27, 841-845, 1993.
- Toepfer, B., Gora, A., Puma, G.L., Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, 171–180, 2006.
- Weschler, C. J. & Shields, H. C. Production of the hydroxyl radical in indoor air. *Environmental Science and Technology* 30, 3250–3258, 1996.
- Weschler, C. J. & Shields, H. C., Measurements of the hydroxyl radical in a manipulated but realistic indoor environment. *Environmental Science and Technology* 31, 3719–3722, 1997.
- White R I, *et al.*, Use of reactive tracers to determine ambient OH radical concentrations: Application within the indoor environment. *Environmental Science and Technology* 44, 6269–6274, 2010.

ANNEXE I

Liste des publications issues de ce travail

- E. Gómez Alvarez, D. Amedro, C. Afif, S. Gligorovski, C. Schoemacker, C. Fittschen, J.F. Doussin, H. Wortham. Unexpectedly high indoor hydroxyl radical concentrations associated with nitrous acid. *PNAS*, Vol 110, N°33, 13294-13299, 2013.
- E. Gómez Alvarez, M. Sörgel, S. Gligorovski, S. Bassil, V. Bartolomei, C. Zetzsch, and H. Wortham. Light-induced NO₂ heterogeneous reactions on household surfaces as a source of nitrous acid. En revision dans *Environmental Science and Technology*.
- V. Bartolomei, M. Sörgel, S. Gligorovski, E. Gómez Alvarez, R. Strekowski, E. Quivet, B. Coulomb, A. Held, C. Zetzsch, H. Wortham. Light enhanced nitrous acid (HONO) formation in indoor environments. En revision dans *Indoor Air*.

Liste des communications issues de ce travail

- Gligorovski S., Gómez Alvarez E., Amedro D., Afif C., Schomaecker C., Fittschen C., Doussin J-F., Wortham H. Photolysis of nitrous acid as a source of hydroxyl radicals indoors, 3rd Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, 23-27 September, 2012. (Oral)
- Gligorovski S., Gómez Alvarez E., Sörgel M., Bartolomei V., Zetzsch C., Amedro D., Schomaecker C., Doussin J-F., Afif C., Wortham H. Light-induced NO₂ heterogeneous reactions: How they affect the balance of nitrous acid indoors. PhotoPAQ symposium, Ajaccio, 14-17 Mai 2012. (Oral)
- Gómez Alvarez E., Soergel M., Bassil S., Zetzsch C., Gligorovski S. and Wortham H. Light-induced heterogeneous reactions of NO₂ on indoor surfaces: How they affect the balance of nitrous acid, *AGU fall meeting, San Francisco, California, USA, 5-9 December, 2011*. (Oral)
- Bartolomei V., Gomez Alvarez E., Gligorovski S. and Wortham H. Light induced heterogeneous reactions of gas-phase NO₂ on lacquer and paint surfaces indoors. Congrès annuelle de cinétique et de photochimie en phase gazeuse, Bordeaux (France), 4-5 juin 2012. (Oral)
- Bartolomei V., Sörgel M., Gligorovski S., Gómez Alvarez E., Zetzsch C. and Wortham H. Photoenhanced uptakes of NO₂ by indoor surfaces: A new HONO source. *AGU fall meeting. San Francisco, CA, USA, 3-7 Dec 2012*. (oral)
- Gómez Alvarez, E., Amedro, D., Afif, C., Gligorovski, S., Schoemacker, C., Fittschen, C., Doussin, J-F., Wortham, H. "Photolysis of nitrous acid as a primary source of OH radicals indoors" *AGU fall meeting, San Francisco, California, USA, 9-13 December, 2013*. (Oral)

ANNEXE II

Tableau 3 : Paramètres utilisés pour la construction des figures 18 et 19 du présent rapport. Les données correspondent à des valeurs mesurées pendant la période d'irradiation maximale (entre 17h00-19h00) pour lesquelles l'irradiation simultanée des deux analyseurs a été observée. Le tableau regroupe les concentrations de terpènes, isoprène et styrène (molecules.cm⁻³) mesurées par PTR-MS-TOF dans la période 17h00-19h00 ainsi que les concentrations de NO, NO₂, ozone et HONO, avec les valeurs de J(HONO) et les concentrations de OH mesurées par LIF-FAGE. Enfin, une estimation des concentrations de OH calculées à partir de la réaction de photolyse des alcènes est présentée.

Date	Hour	Terpenes/ molecules cm ⁻³	Isoprene/ molecules cm ⁻³	Styrene/ molecules cm ⁻³	[NO ₂]/ molecule s cm ⁻³	[NO]/ molecule s cm ⁻³	[HONO]/ molecules. cm ⁻³	J(HONO)/ s ⁻¹	J(HONO) * [HONO]	O ₃ / molecules cm ⁻³	[OH] (molecule cm ⁻³) produit par photolyse des alcènes				[OH] ^m / molecule s cm ⁻³ (*)
											d- limonene	α- terpinene	Styrene	Isoprene	
19/7/2011	18:21	N/A	N/A	N/A	9.43 ^E +11	2.53 ^E +11	2.63 ^E +11	1.23 ^E -05	3.24 ^E +06	2.73 ^E +11	N/A	N/A	N/A	N/A	6.42 ^E +05
20/7/2011	18:21	N/A	N/A	N/A	6.40 ^E +11	1.42 ^E +11	1.68 ^E +11	9.76 ^E -05	1.64 ^E +07	1.65 ^E +11	N/A	N/A	N/A	N/A	9.43 ^E +05
20/7/2011	18:41	N/A	N/A	N/A	6.50 ^E +11	1.33 ^E +11	1.69 ^E +11	6.11 ^E -05	1.03 ^E +07	1.71 ^E +11	N/A	N/A	N/A	N/A	4.82 ^E +05
21/7/2011	18:41	1.00 ^E +10	3.17 ^E +10	3.79 ^E +09	6.44 ^E +11	1.58 ^E +11	1.60 ^E +11	1.26 ^E -05	2.02 ^E +07	1.24 ^E +11	1.01 ^E +07	1.05 ^E +07	2.97 ^E +03	1.27 ^E +04	7.30 ^E +05
22/7/2011	18:21	1.13 ^E +10	3.57 ^E +10	2.13 ^E +10	1.15 ^E +12	2.11 ^E +11	2.33 ^E +11	1.25 ^E -05	2.91 ^E +07	1.04 ^E +11	8.60 ^E +07	8.96 ^E +06	1.39 ^E +04	1.20 ^E +04	1.60 ^E +06
22/7/2011	18:41	1.28 ^E +10	3.39 ^E +10	1.99 ^E +10	1.01 ^E +12	1.91 ^E +11	2.40 ^E +11	5.38 ^E -05	1.29 ^E +07	9.23 ^E +10	8.66 ^E +06	9.02 ^E +06	1.16 ^E +04	1.01 ^E +04	8.77 ^E +05
23/7/2011	18:21	1.06 ^E +10	3.15 ^E +10	1.24 ^E +10	1.34 ^E +12	1.69 ^E +11	1.98 ^E +11	1.16 ^E -05	2.29 ^E +07	1.17 ^E +11	9.11 ^E +06	9.49 ^E +06	9.23 ^E +03	1.20 ^E +04	1.84 ^E +06
23/7/2011	18:41	1.08 ^E +10	3.12 ^E +10	1.33 ^E +10	1.18 ^E +12	1.41 ^E +11	1.95 ^E +11	7.98 ^E -05	1.56 ^E +07	1.23 ^E +11	9.77 ^E +06	1.02 ^E +07	1.03 ^E +04	1.25 ^E +04	8.58 ^E +05
24/7/2011	18:21	4.18 ^E +09	3.10 ^E +10	1.61 ^E +10	1.07 ^E +12	8.35 ^E +10	1.39 ^E +11	1.60 ^E -05	2.23 ^E +06	1.38 ^E +11	4.24 ^E +06	4.42 ^E +06	1.41 ^E +04	1.39 ^E +04	5.84 ^E +05
24/7/2011	18:41	3.20 ^E +09	3.00 ^E +10	1.69 ^E +10	9.37 ^E +11	7.57 ^E +10	1.41 ^E +11	1.94 ^E -05	2.73 ^E +06	1.33 ^E +11	3.12 ^E +06	3.25 ^E +06	1.42 ^E +04	1.29 ^E +04	2.14 ^E +05
25/7/2011	18:21	7.63 ^E +09	2.29 ^E +10	1.33 ^E +10	1.56 ^E +12	2.72 ^E +11	2.08 ^E +11	4.98 ^E -06	1.03 ^E +06	4.35 ^E +10	2.44 ^E +06	2.54 ^E +06	3.66 ^E +03	3.23 ^E +03	3.14 ^E +05
25/7/2011	18:41	8.12 ^E +09	2.48 ^E +10	1.43 ^E +10	1.40 ^E +12	3.19 ^E +11	2.07 ^E +11	1.21 ^E -05	2.50 ^E +06	4.31 ^E +10	2.57 ^E +06	2.67 ^E +06	3.88 ^E +03	3.47 ^E +03	1.89 ^E +05
26/7/2011	18:21	4.26 ^E +10	2.58 ^E +10	1.19 ^E +10	9.86 ^E +11	1.51 ^E +11	1.65 ^E +11	7.99 ^E -06	1.32 ^E +06	1.82 ^E +10	5.69 ^E +06	5.92 ^E +06	1.37 ^E +03	1.52 ^E +03	2.43 ^E +05
26/7/2011	18:41	4.67 ^E +10	2.66 ^E +10	1.27 ^E +10	9.54 ^E +11	1.85 ^E +11	1.62 ^E +11	1.55 ^E -05	2.51 ^E +06	1.13 ^E +10	3.88 ^E +06	4.04 ^E +06	9.06 ^E +02	9.74 ^E +02	6.67 ^E +05
27/7/2011	18:41	2.85 ^E +10	5.02 ^E +10	2.04 ^E +10	6.06 ^E +11	1.92 ^E +11	1.27 ^E +11	9.67 ^E -06	1.23 ^E +06	5.90 ^E +09	1.24 ^E +06	1.29 ^E +06	7.60 ^E +02	9.60 ^E +02	5.92 ^E +05
28/7/2011	18:21	7.87 ^E +09	5.51 ^E +10	1.37 ^E +10	1.73 ^E +12	3.32 ^E +11	3.20 ^E +11	2.56 ^E -05	8.20 ^E +06	6.45 ^E +10	3.72 ^E +06	3.88 ^E +06	5.56 ^E +03	1.15 ^E +04	6.59 ^E +05
28/7/2011	18:41	7.38 ^E +09	5.26 ^E +10	1.33 ^E +10	1.46 ^E +12	3.13 ^E +11	3.23 ^E +11	4.62 ^E -05	1.49 ^E +07	5.88 ^E +10	3.19 ^E +06	3.32 ^E +06	4.92 ^E +03	1.00 ^E +04	7.44 ^E +05

(*) Mesures effectuées par LIF-FAGE

K_{NO₂-OH}: 3,01.10⁻¹¹ (molecule⁻¹ cm³ s⁻¹) Sander et al., 2003

K_{NO-OH}: 1,01.10⁻¹¹ (molecule⁻¹ cm³ s⁻¹) Atkinson et al., 2004

Constantes d'ozonolyse :

Terpènes : 8,4.10⁻¹⁵ (molecule⁻¹ cm³ s⁻¹) (Hodgson et al. 1992)

Isoprène : 1,2.10⁻¹⁷ (molecule⁻¹ cm³ s⁻¹) (Green et al., 1992)

Styrène : 1,7.10⁻¹⁷ (molecule⁻¹ cm³ s⁻¹) (Tuazon et al., 1993)

d-limonène : 8,6.10⁻¹⁵ (molecule⁻¹ cm³ s⁻¹) (Atkinson et al., 1990)