



**HAL**  
open science

**IMPACT DES COMBUSTIONS DU BOIS DE  
CHAUFFAGE SUR LES ATMOSPHERES  
EXTERIEURES ET INTERIEURES. ETUDE DE LA  
DEGRADATION D'UN TRACEUR SPECIFIQUE EN  
ENCEINTE DE SIMULATION : LE CREOSOL**

Aurélie Rouviere

► **To cite this version:**

Aurélie Rouviere. IMPACT DES COMBUSTIONS DU BOIS DE CHAUFFAGE SUR LES ATMOSPHERES EXTERIEURES ET INTERIEURES. ETUDE DE LA DEGRADATION D'UN TRACEUR SPECIFIQUE EN ENCEINTE DE SIMULATION : LE CREOSOL. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00122591v2

**HAL Id: tel-00122591**

**<https://theses.hal.science/tel-00122591v2>**

Submitted on 12 Jan 2007

**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.

# THESE

présentée par

**Aurélie ROUVIERE**

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I**

(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et du 30 Mars 1992)

SPECIALITE : OCEAN, ATMOSPHERE, HYDROLOGIE

---

**IMPACT DES COMBUSTIONS DU BOIS DE CHAUFFAGE SUR LES  
ATMOSPHERES EXTERIEURES ET INTERIEURES  
ETUDE DE LA DEGRADATION D'UN TRACEUR SPECIFIQUE  
EN ENCEINTE DE SIMULATION : LE CREOSOL**

---

Soutenue le 26 Octobre 2006

Composition du jury :

Pr Jean-Louis Colin	Rapporteur
Dr Jean-Michel Guillot	Rapporteur
Dr Abdelwahid Mellouki	Examineur
Pr Christophe Ferrari	Examineur
Pr Rémy Gourdon	Examineur
Pr Patrick Baussand	Directeur de thèse



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du GRECA (Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique) sous la direction de Monsieur Patrick Baussand, directeur du laboratoire. Je tiens à lui témoigner ma plus profonde reconnaissance pour tout son soutien, sa disponibilité et ses connaissances qu'il a su me faire partager. De plus je tiens vivement à le remercier pour l'autonomie qu'il m'a laissée et la confiance dont il a fait preuve tout au long de ces trois ans de thèse.

Je remercie les membres du jury : Monsieur Jean-Louis Colin et Monsieur Jean-Michel Guillot d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs ; Monsieur Abdelwahid Mellouki, Monsieur Christophe Ferrari et Monsieur Rémy Gourdon d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Je remercie aussi vivement Madame Françoise Delpech et Monsieur Pierre-Xavier Thivel pour leur gentillesse, leur conseil et surtout pour leur disponibilité qu'ils ont su m'accorder au cours de la thèse. Je remercie aussi Melle Véronique Jacob qui m'a énormément apporté tant sur le plan des compétences théoriques que techniques.

Je tiens également à remercier Isabelle Denis, Christian Cler et Jean-Noël Beurigaud pour leurs aides, leurs encouragements et les conseils qu'ils m'ont transmis.

Je remercie aussi tout particulièrement Monsieur Panayotis Foster pour ses conseils, son soutien et sa grande expérience dans le domaine de la chimie atmosphérique qu'il a su me faire partager. Merci à Danièle, son épouse, de sa gentillesse et de sa présence continue.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Jean-Christophe Larbaud pour la confiance qu'il a su me témoigner au cours de ses trois ans et de m'avoir permis de faire mes premiers pas en tant qu'enseignant à ses côtés lors de travaux pratiques ou en solo lors des cours et TD. Merci de tous les conseils et de l'écoute ; de m'avoir fait découvrir que l'enseignement est un réel plaisir et une richesse. Je remercie aussi tous les enseignants et techniciens de l'IUT de Chimie pour leur sympathie.

Merci à tous mes collègues de travail : Julien, Emmanuel, Solenn. Avec une note spéciale pour Pierre-Alexandre avec qui j'ai partagé pendant quatre ans le bureau 115 et des souvenirs inoubliables associés à nos thèses ... !

Un grand merci à Guillaume, qui a toujours été présent que ça soit sur le plan amical ou professionnel. Merci pour tout.

Merci à Emilie et Gaëlle pour tout leur soutien moral, leurs encouragements et qui ont toujours su être à mon écoute que ça soit au bureau ou lors de nos fameuses sorties vélo où l'on peut encore entendre les klaxons retentir....

Un grand merci à POVA ! Ces campagnes de prélèvements ont été un pur bonheur. Merci à Eric, Charles, Guillaume, Max, Pierre-Alexandre, Gaëlle, Laure, Louis qui ont rendu ces campagnes aussi chaleureuses, amusantes et inoubliables !!!

Une pensée pour tous mes amis qui ont su rendre ma vie de thèse très agréable et enjolivée à travers de nombreuses soirées, week-end et vacances : Marion, Delphine P, Emilie, Pierre-Alexandre, Aurélie, Eric, Audrey, Elise, David, Gaëlle, Sébastien, Sara, Delphine B, Rachel, Laetitia, Ivan, Loïc et Nicolas.

Je ne saurai conclure sans adresser un immense merci à mes parents Annie et Pierre et à mon frère Jean-Ludovic sans qui je ne serai certainement pas là aujourd'hui. Je les remercie de tout leur soutien et leur encouragement.

Je remercie aussi vivement mes grands parents qui ont toujours cru en moi et qui m'ont toujours soutenu ainsi que l'ensemble de ma famille.

Se donner du mal pour les petites choses,  
c'est parvenir aux grandes,  
avec le temps.

S. Beckett



# Résumé

L'atmosphère terrestre est un milieu très complexe, perpétuellement en interaction, dont sa composition est fortement influencée par les activités humaines qui émettent de nombreux composés. Peu d'études liées aux émissions de composés organiques volatils (COV) en air intérieur à partir des sources de combustion (différents modes de chauffage, cuisine, ...) ont été conduites à ce jour. En effet, l'utilisation de cheminées ne peut que s'accroître ces prochaines années compte tenu de l'augmentation importante du coût du pétrole et de la valorisation du bois en tant que source alternative. Une partie de la carence en études dans ce domaine est liée au manque de techniques analytiques permettant d'accéder aux composés émis à des niveaux très faibles.

Le travail entrepris a pour principal objectif l'évaluation de l'impact des émissions de COV dû à la combustion du bois, plus particulièrement dans les atmosphères intérieures. Afin de mieux appréhender le rôle des composés émis sur la qualité de l'air et la santé, une étude cinétique de photodégradation d'un traceur spécifique de la combustion a été réalisée : le créosol.

Ainsi après avoir étudié les possibilités de nouveaux supports analytiques à base de nanostructures de carbone (NSC) nous nous sommes attachés à évaluer les caractéristiques des émissions de différents foyers individuels à bois. Cette étude a montré qu'il était possible d'isoler certains composés « traceurs » en relation avec le type de combustion et l'essence de bois brûlé. Les NSC ont montré des qualités analytiques inégales à ce jour et demande encore des études complémentaires. Un traceur type : le créosol, a été mis en évidence dont son étude cinétique a montré qu'il était très réactif avec une constante très élevée et qu'il était à l'origine de composés secondaires parfois plus toxiques pour la santé humaine (composés oxydés).

Mots clés : COV, air intérieur, combustion, biomasse, créosol, NSC.



## Abstract

Currently, few studies related to Volatile Organic compounds (VOC) emissions in indoor air were realised from combustion sources (heating, cooking ...). Indeed, the use of fireplaces will increase next years due to oil price: wood valorisation is one of the alternative sources for residential heating. There are not many studies about this subject because analytical techniques to determine weak concentration are difficult to implement. The main goal of this work is to evaluate the impact of VOC emissions due to wood combustion, and more particularly in indoor air. In order to understand the role of compounds emitted on air quality, a kinetic study of a specific marker was carried out in an atmospheric simulation chamber.

Thus, after having studied the possibilities of news analytical supports containing carbon nanostructures (CNS), we evaluated VOC emissions from different wood fireplace. This study showed it was possible to find a marker in relation to wood type burning.

Creosol was highlighted as this marker and its kinetic study showed that it was very reactive (very high constant). This compound was also at the origin of secondary compounds sometimes more toxic for human health. Finally at this time the CNS showed unequalled analytical qualities and requires complementary studies for a reliable analytical application.

Key words : VOC, indoor air, combustion, biomass, creosol, CNS.

# **Sommaire**



## **SOMMAIRE**

<b>LISTE DES FIGURES</b>	18
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	24
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b>	30
<b>INTRODUCTION</b>	34
<b>CHAPITRE I - PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I. LA POLLUTION INTERIEURE</b>	41
1. Les différents polluants	43
2. Sources intérieures et extérieures	43
2.1. Sources intérieures	44
2.2. Sources extérieures	45
3. Les principales sources de pollution intérieures	45
3.1. Les combustions	45
3.2. Les matériaux de construction	45
3.3. L'activité humaine	45
4- Impact de la pollution intérieure	46
<b>II. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS</b>	47
1. Définitions	47
2. Principales sources de COV	48
3. Concentration des COV	50
3.1. Concentrations des COV en air intérieur	51
3.2. Comparaison des concentrations de COV en air intérieur et extérieur	52
4. Impacts des COV	52
4.1. Sur l'environnement	52
4.2. Sur la santé	54
4.3. Sur le climat	55
5. Transformations des COV	55
5.1. Dégradation des COV par photolyse directe	55
5.2. Réactivité des COV	56
<b>CONCLUSIONS</b>	58
<b>REFERENCES</b>	60

## CHAPITRE II - METHODES ET TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS

I. LES PRINCIPALES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGES DES COV	68
1. Les conteneurs	70
2. Le prélèvement par absorption	71
3. Prélèvement par condensation cryogénique	72
4. Prélèvement par adsorption sur support solide	72
II. L'ECHANTILLONNAGE SUR SUPPORT SOLIDE	73
1. Prélèvement des composés organiques volatils	74
1.1. Echantillonnage actif	74
1.2. Echantillonnage passif : sur fibres SPME	75
2. Prélèvement des composés carbonylés	77
3. Le système automatique de prélèvement	78
III. TECHNIQUES ANALYTIQUES	80
1. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse GC/MS	81
1.1. Le désorbeur thermique	81
1.2. Le couplage GC/MS	82
1.3. Paramètres des analyses	83
2. Chromatographie liquide haute performance	84
IV. PREPARATION DE STANDARDS	85
1. Pour les COV non carbonylés	85
2. Pour les composés carbonylés	88
V. DETERMINATION DES CONCENTRATIONS DE COV	89
1. Pour les cartouches remplies d'adsorbants	89
2. Pour les fibres SPME	90
CONCLUSIONS	91
RÉFÉRENCES	92

### **CHAPITRE III - DETERMINATION D'UNE SOURCE D'EMISSION DE MONOTERPENES DANS LES VALLEES ALPINES**

I. PRESENTATION DE LA VALLEE DE CHAMONIX	99
II. VISION GLOBALE DE L'ATMOSPHERE DE LA VALLEE DE CHAMONIX	100
III. LES TERPENES	101
IV. MISE EN EVIDENCE D'UNE SOURCE CARACTERISTIQUE DE CETTE VALLEE : LE CHAUFFAGE DOMESTIQUE	103
4.1. Test des fumées	103
4.2. Rapports de monoterpènes	104
4.3. Modélisation	105
CONCLUSIONS	107
RÉFÉRENCES	109

### **CHAPITRE IV - ETUDE QUALITATIVE DES EMISSIONS DE COMBUSTION DE DIFFERENTES ESSENCES DE BOIS**

I. LE BOIS	116
1. Les feuillus et résineux	117
2. La composition chimique du bois	118
II. LE PHÉNOMÈNE DE COMBUSTION	120
1. Définition de la combustion	120
2. Principe de la combustion du bois	120
3. Facteurs influençant la combustion	121
4. Polluants émis lors de la combustion du bois	122
III. ETUDE QUALITATIVE DE COMBUSTION DE DIFFÉRENTS BOIS	122
1. Dispositif expérimental et analytique	122
2. Les différentes essences de bois	124
3. Analyse qualitative des fumées de combustion par SPME	124
3.1. Composition des fumées	124
3.2. Proportions des composés	126

4. Analyse qualitative des fumées de combustion par Tenax	128
4.1. Composition des fumées	128
4.2. Proportions des composés	129
5. Conclusions	130
IV. ETUDE QUALITATIVE DE COMBUSTION DE DIFFERENTES BIOMASSES	130
CONCLUSIONS	134
REFERENCES	136
<b>CHAPITRE V - ETUDES DES EMISSIONS DE COV EN AIR INTERIEUR EN RELATION AVEC LA COMBUSTION DU BOIS</b>	
I. LE CHAUFFAGE DOMESTIQUE AU BOIS	141
II. PARTIE EXPERIMENTALE	142
1. Présentation des sites de prélèvements	142
1.1. Maison individuelle de valence – foyer fermé	142
1.2. Maison individuelle de Moirans – foyer ouvert	143
2. Les prélèvements	143
2.1. Conditions de prélèvements	143
2.2. Description du site de prélèvement	143
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	144
1. Cheminée à foyer fermé	145
1.1. Identification des polluants	145
1.2 Evolution journalière des COV	145
2. Cheminée à foyer ouvert	147
2.1. Identification des polluants	147
2.2 Evolution journalière des COV	147
3. Comparaison foyer ouvert - foyer fermé	148
4. Rapport de monoterpènes	150
5. Détection de composés traces	150
CONCLUSIONS	151
REFERENCES	152

## **CHAPITRE VI - CINETIQUE ET MECANISME DE DEGRADATION ATMOSPHERIQUE D'UN TRACEUR DE COMBUSTION DU BOIS**

<b>I. GENERALITES</b>	<b>157</b>
1. Rappels de cinétique	157
2. Choix des produits de référence	159
3. Le radical hydroxyle	159
4. Le protocole expérimental	160
4.1. La chambre de simulation atmosphérique	160
4.3. Prélèvements et analyses	163
<b>II. ETUDES PRELIMINAIRES</b>	<b>163</b>
1. Le composé étudié : le 2 méthoxy, 4méthyl phénol ou p-créosol	163
2. Test de pureté	164
3. Estimation de la durée de vie atmosphérique	166
4. Stabilité des composés dans l'enceinte en milieu homogène	167
4.1. Etude de la stabilité sans irradiation	167
4.2. Etude de la stabilité avec irradiation	168
5. Stabilité des composés dans l'enceinte en présence de particules (milieu hétérogène)	169
5.1. Les particules	169
5.2. Etude de la stabilité sans irradiation	170
5.3. Etude de la stabilité sous irradiation	171
<b>III. ETUDE CINETIQUE EN MILIEU HOMOGENE</b>	<b>172</b>
1. Validité de la méthode expérimentale choisie	172
1.1. Détermination de la constante cinétique relative de l'octane	172
1.2. Comparaison de la constante de réaction de l'octane avec la littérature	174
2. Détermination de la constante cinétique du p-créosol	174
3. Durée de vie du créosol	178
<b>IV. ETUDE CINETIQUE EN MILIEU HETEROGENE</b>	<b>178</b>
1. Détermination de la constante cinétique de l'octane	178
2. Détermination de la constante cinétique du p-créosol	179
<b>V. DEGRADATION DU P-CREOSOL</b>	<b>180</b>
1. Produits de réactions	180
2. Mécanismes de dégradation	182
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>185</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>186</b>



---

**CHAPITRE VII - MISE AU POINT D'UN NOUVEAU SUPPORT D'ECHANTILLONNAGE  
POUR LES COV**

I. LES NANOSTRUCTURES DE CARBONE	193
1. Propriétés des NSC	194
1.1. Caractère hydrophobe	195
1.2. Résistance thermique à l'air	195
1.3. Identification du type de structure	196
II. PROPRIETES ANALYTIQUES	197
1. Préparation des cartouches d'adsorbant	197
2. Détermination des volumes de perçage	198
3. Restitution des composés	203
4. Répétabilité	204
5. Conservation de cartouches	206
6. Etalonnage à l'aide des NSC	207
6.1. Droites d'étalonnages	208
6.2. Analyse d'un échantillon inconnu	210
CONCLUSIONS	211
REFERENCES	212
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>212</b>
<b>ANNEXES</b>	
Définitions des COV	222
Différentes fibres SPME	223
Dispersion des polluants	224
Constituants des hémicelluloses	226
Structure de la lignine d'un angiosperme (hêtre)	227
Comparaison des conditions d'échantillonnage pour le bois	228
Récapitulatif des conditions d'analyse	229
Spectre de masse du créosol	230
Courbe moyenne de la cinétique relative de l'octane en fonction du nonane	231
Courbe moyenne de la cinétique relative du p-crésol en fonction de l'octane	231
Chromatogramme de la stabilité des composés	232
Mécanisme de dégradation du phénol + OH <sup>·</sup>	233
Mécanisme de dégradation du p-crésol+ OH <sup>·</sup>	234
<b>PUBLICATIONS</b>	<b>238</b>

# Liste des figures



## **LISTE DES FIGURES**

### **CHAPITRE I - PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

Figure 1 : Journée type d'un adulte (heure) dans différents lieux de vie – Données de l'observatoire de la qualité de l'air	42
Figure 2: Répartition des émissions des COV en 2002 par secteur en France – Source CITEPA	49
Figure 3 : Cycle d'oxydation des COV (Carlier, 2003)	57

### **CHAPITRE II - METHODES ET TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS**

Figure 4 : Les différentes techniques de prélèvements	69
Figure 5 : Photographies des différents conteneurs (sacs, ampoules en verres et canisters)	70
Figure 6 : Schéma d'un barboteur	71
Figure 7 : Schéma d'une cartouche d'adsorbant	74
Figure 8 : Détermination du volume de perçage	75
Figure 9 : Schéma d'une seringue SPME et de son support	76
Figure 10 : Réaction d'un composé carbonyle avec la DNPH	78
Figure 11 : Schéma et photographie du SASS	79
Figure 12 : Photographies des CSA de 200 L (à gauche) et de 2 000 L (à droite)	85
Figure 13 : Schéma de la chambre de simulation (200L) connectée au SASS	86
Figure 14 : Exemples de droites d'étalonnages (heptane et benzène)	87
Figure 15 : Courbe d'étalonnage du formaldéhyde	89

### **CHAPITRE III - DETERMINATION D'UNE SOURCE D'EMISSION DE MONOTERPENES DANS LES VALLEES ALPINES**

Figure 16 : Présentation des différents points de prélèvements – Vallée de Chamonix	100
Figure 17 : Répartitions des COV sur les différents sites étudiés	101
Figure 18 : Evolution des familles de composés en fonction de la température à Chamonix	103
Figure 19 : Exemple d'un chromatogramme des fumées de la combustion du pin	104
Figure 20 : Système de modèles développé pour la qualité de l'air dans les vallées alpines	105
Figure 21 : Contribution des principales sources de COV à Chamonix, hiver 2003 (moyenne hebdomadaire)	107

#### **CHAPITRE IV - ETUDE QUALITATIVE DES EMISSIONS DE COMBUSTION DE DIFFERENTES ESSENCES DE BOIS**

Figure 22 : Répartition des feuillus et résineux en France	117
Figure 23 : Polymère de la cellulose	118
Figure 24 : Polymères composants la lignine	119
Figure 25 : Le triangle du feu	120
Figure 26 : Phases de la combustion : évaporation, gazéification, carbonisation	121
Figure 27 : Procédé de combustion et analyse	123
Figure 28 : Chromatogrammes issus des combustions des différentes essences de bois (SPME)	125
Figure 29 : Proportion des composés pour les essences de bois selon Milne (SPME)	127
Figure 30 : Chromatogrammes issus des combustions des différentes essences de bois (Tenax)	129
Figure 31 : Proportion des composés pour les essences de bois selon Milne (Tenax)	129
Figure 32 : Comparaison des spectres obtenus par GC/MS pour le sorgho, la fétuque et le bois	132

#### **CHAPITRE V - ETUDES DES EMISSIONS DE COV EN AIR INTERIEUR EN RELATION AVEC LA COMBUSTION DU BOIS**

Figure 33 : Répartition des appareils utilisés en France en 2001 (ADEME)	141
Figure 34 : Evolution des ventes d'appareils de chauffage au bois (ADEME)	142
Figure 35 : Schéma du dispositif de prélèvement	144
Figure 36 : Répartitions des COV	145
Figure 37 : Evolution journalière des différentes familles de COV	146
Figure 38 : Répartitions des COV	147
Figure 39 : Evolution journalière des différentes familles de COV	148

#### **CHAPITRE VI - CINETIQUE ET MECANISME DE DEGRADATION ATMOSPHERIQUE D'UN TRACEUR DE COMBUSTION DU BOIS**

Figure 40 : Représentation graphique de $\ln([X]_0/[X]_t)$ en fonction de $\ln([Ref]_0/[Ref]_t)$	158
Figure 41 : Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de 2 m <sup>3</sup>	161
Figure 42 : Schéma de génération des radicaux hydroxyles	162
Figure 43 : Chromatogramme de pureté du p-créosol	165
Figure 44 : Evolution des composés dans l'enceinte sans irradiation	167
Figure 45 : Evolution des composés dans l'enceinte sous irradiation UV	168
Figure 46 : Evolution de la température dans l'enceinte irradiée.	169

Figure 47 : Evolution des composés dans l'enceinte sans irradiation	171
Figure 48 : Evolution des composés dans l'enceinte sous irradiation	171
Figure 49 : Courbe de la cinétique relative de l'octane en fonction du nonane	173
Figure 50 : Courbes d'évolutions des aires chromatographiques en fonction des réactifs	175
Figure 51 : Evolution du logarithme des aires chromatographiques du crésol en fonction du temps sous irradiation	176
Figure 52 : Courbe de la cinétique relative du p-crésol en fonction de l'octane	176
Figure 53 : Courbe de la cinétique relative de l'octane en fonction du nonane en milieu hétérogène	178
Figure 54 : Courbe de la cinétique relative du p-crésol en fonction de l'octane en milieu hétérogène	179
Figure 55 : Evolution des aires chromatographiques du benzaldéhyde en fonction du temps	182

## **CHAPITRE VII - MISE AU POINT D'UN NOUVEAU SUPPORT D'ECHANTILLONNAGE POUR LES COV**

Figure 56 : Elaboration des NSC	194
Figure 57 : Photographies MEB d'une NSC ; (a) vue générale ; (b) nanofibre en forme d'hélice ; (c) nanofibre	194
Figure 58 : Courbe de l'analyse thermique différentielle de l'échantillon NSC – Ni/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196
Figure 59 : Mise en évidence de la nature des nanofibres de carbone	196
Figure 60 : Dispositif expérimental pour la détermination des Vp	199
Figure 61 : Courbe de perçage de l'éthylbenzène pour l'adsorbant à base de Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	201
Figure 62 : Courbe de perçage du tétrachloroéthylène pour l'adosrbant à base de Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	201
Figure 63 : Courbe de perçage du trichloroéthylène pour l'adsorbant à base de NiOCox'Oy	202
Figure 64 : Courbe de perçage du limonène pour l'adsorbant à base de Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NiO <sub>x</sub>	202
Figure 65 : Pourcentage de désorption de quelques COV	204
Figure 66 : Répétabilité des NSC en fonction des COV	205
Figure 67 : Masses piégées des COV en fonction des adsorbants	206
Figure 68 : Evolution des COV adsorbés en fonction du temps	207
Figure 69 : Superposition des chromatogrammes de deux adsorbants différents : le Tenax (vert) et les NSC (rouge)	208
Figure 70 : Droites d'étalonnage du trichloroéthylène sur Tenax (à gauche) et sur NSC (à droite)	209
Figure 71 : Comparaison des concentrations de quelques COV en fonction de deux adsorbants différents	210



# Liste des tableaux





## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE I - PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

Tableau 1 : Exemples de quelques sources de pollution intérieure	44
Tableau 2 : Les polluants et leurs effets sur la santé	47
Tableau 3 : Concentrations de quelques COV ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) selon différent environnement	51
Tableau 4 : Comparaison des concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) du toluène et formaldéhyde en air intérieur et extérieur	52
Tableau 5 : Constantes cinétiques de réactions avec le radical OH ( $\text{k cm}^3\text{molécules}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; Atkinson, 1992)	53
Tableau 6 : Temps de séjour de quelques composés organiques volatils	53
Tableau 7 : Exemples d'indices de création d'ozone (en gramme d'ozone formé par gramme de COV émis)	53
Tableau 8 : Valeurs limites et moyennes d'exposition de quelques COV	54

### **CHAPITRE II - METHODES ET TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS**

Tableau 9 : Caractéristiques des cartouches DNPH	78
Tableau 10 : Techniques analytiques utilisables pour l'échantillonnage, la séparation et l'identification des COV (Le cloirec, 1998)	80
Tableau 11 : Utilisation des techniques analytiques en fonction de la famille chimique des COV	81
Tableau 12: Conditions de désorption thermique	83
Tableau 13 : Conditions chromatographiques	83
Tableau 14 : Paramètres de masse – méthode full scan	83
Tableau 15 : Paramètres de masse – méthode SIR	83
Tableau 16 : Paramètres des analyses HPLC	84

### **CHAPITRE III - DETERMINATION D'UNE SOURCE D'EMISSION DE MONOTERPENES DANS LES VALLEES ALPINES**

Tableau 17 : Concentrations des monoterpènes en ppbvc pour différents sites	102
Tableau 18. Rapports de monoterpènes pour la végétation, la combustion et Chamonix	105
Tableau 19 : Différentes source d'émissions prise en compte par le modèle dans la vallée de Chamonix	106

#### **CHAPITRE IV - ETUDE QUALITATIVE DES EMISSIONS DE COMBUSTION DE DIFFERENTES ESSENCES DE BOIS**

Tableau 20 : Composition du bois	118
Tableau 21 : Essences de bois étudiées	124
Tableau 22 : Composés communs aux combustions des différentes essences de bois	126
Tableau 23 : Traceurs mis en évidence lors de pyrolyses de différentes biomasses (Guéhenneux, 2003)	131
Tableau 24 : Traceurs de combustion de différentes biomasses (temps de rétention en minutes)	133

#### **CHAPITRE V - CINETIQUE ET MECANISME DE DEGRADATION ATMOSPHERIQUE D'UN TRACEUR DE COMBUSTION DU BOIS**

Tableau 25 : Conditions expérimentales des tests de pureté	164
Tableau 26 : Composés présents dans l'échantillon commercial du p-crésol	165
Tableau 27 : Valeurs des constantes de réaction de l'octane en fonction de la température	169
Tableau 28 : Caractéristiques de la muscovité (données CMMP)	170
Tableau 29 : Valeurs des constantes cinétiques relatives de l'octane	173
Tableau 30 : Constantes cinétiques de l'octane obtenue par méthode relative	174
Tableau 31 : Constantes cinétiques du p-crésol	177
Tableau 32 : Constantes cinétiques de quelques composés aromatiques ( $k \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	177
Tableau 33 : Produits de dégradation obtenus sur cartouche Tenax	181
Tableau 34 : Produits de dégradation obtenus sur DNPH	181

#### **CHAPITRE VI - ETUDES DES EMISSIONS DE COV EN AIR INTERIEUR EN RELATION AVEC LA COMBUSTION DU BOIS**

Tableau 35 : Concentrations moyennes journalière en ppbvc des COV	149
Tableau 36 : Rapports de monoterpènes	150

#### **CHAPITRE VII - MISE AU POINT D'UN NOUVEAU SUPPORT D'ECHANTILLONNAGE POUR LES COV**

Tableau 37 : Degrés d'hydrophobie des NSC élaborées au LGEI	195
Tableau 38 : Liste des COV utilisés pour les tests de volume de perçage	198

Tableau 39 : Volume de perçage (L) de chaque adsorbant	200
Tableau 40 : Paramètres de désorption	203
Tableau 41 : Comparaison des facteurs de réponse et des coefficients de corrélations linéaires pour le Tenax et les NSC	209



# Liste des abréviations



## **LISTE DES ABREVIATIONS**

ATD : Automatic Thermal desorption

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène

CI : Chromatographie ionique

CMMP : Comptoir des Minéraux et Matières Premières

COsV : Composés Organiques semi-Volatils

COV : Composés Organiques Volatils

CSA : Chambre de Simulation Atmosphérique

CVD : Chemical Vapour Deposition

DNPH : DiNitroPhénylHydrazine

DVB : Divinylbenzène

EMA : Ecole des Mines d'Alès

GC : Chromatographie Gazeuse

GRECA : Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique

HAP: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

LGEI : Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel

MEB : Microscope Electronique à Balayage



MS : Spectrométrie de Masse

NSC : NanoStructure de Carbone

PA : Polyacrylate

PDMS : PolyDiMéthylSiloxane

POP : Polluant Organique Persistant

POVA : POllution des Vallées Alpines

PM 2,5 : particules de diamètres inférieurs à 2,5  $\mu\text{m}$

ppbv : Partie par billion en volume

RMN : Résonance Magnétique Ncléaire

SASS : Smart Automatic Sample System

SPME : Micro Extraction en Phase Solide

Tenax : 2,6 diphénylparaoxyphénylène

USEPA : Agence américaine de protection de l'environnement

Vp : Volume de perçage

# Introduction



L'atmosphère terrestre est un milieu très complexe, perpétuellement en interaction, dont la composition est fortement influencée par les activités humaines qui émettent de nombreux polluants. Ces polluants, dont la liste est longue, peuvent avoir des effets sur la santé, le climat et l'environnement. Parmi les problèmes à résoudre certains de ces polluants restent difficiles à identifier et surtout à quantifier compte tenu de la complexité des matrices des échelles de temps et d'espace qui sont très variables dans le domaine de la pollution atmosphérique.

Les Composés Organiques Volatils (COV), présents dans l'air intérieur des habitations, sont d'origines très diverses et représentent parfois des quantités très importantes. Parmi les préoccupations liées à l'impact sanitaire de ces composés, ces milieux complexes représentent un sujet majeur dans les études conduites actuellement. Le nombre de COV présents en air intérieur est variable. En ce qui concerne les concentrations rencontrées, elles s'échelonnent entre quelque  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à plusieurs dizaines de  $\text{mg.m}^{-3}$ . Ainsi compte tenu des niveaux de concentrations et des durées d'expositions (généralement plus longues qu'à l'extérieur), ces composés peuvent être responsables de nombreux impacts sur la santé et plus généralement sur l'environnement.

Ainsi l'étude des atmosphères intérieures constituera, dans un proche avenir, une priorité d'étude dans la thématique COV atmosphérique compte tenu des concentrations qui peuvent être très importantes.

Il est généralement admis que les sources majeures de COV dans l'air des bâtiments sont l'apport d'air extérieur, à des concentrations plus ou moins importantes selon la localisation de l'habitation (près d'une station-service, d'une route à fort trafic...), l'activité des occupants (emploi de produits ménagers, bricolage, cosmétiques, tabac...), le matériel et l'équipement de la maison. Actuellement les principales études ont été menées sur l'émission des COV par les matériaux de constructions (CSTB). En revanche peu d'études liées aux émissions à partir des sources de combustion (différents modes de chauffage, cuisine, ...) ont été conduites à ce jour.

Ce type de source est pourtant important car on a vu se développer dans bon nombre d'habitations des chauffages mixtes « fuel et bois » avec des brûleurs appropriés. A cette utilisation du bois on a vu des améliorations dans le système de chauffage pour cheminées

dans les maisons d'habitations avec la mise en place de récupération de chaleur des gaz à l'émission et autres systèmes d'échanges, combustion en foyer, échangeurs divers ....

Le nombre de foyers en France est actuellement de l'ordre de 35 millions dont la moitié environ concerne des maisons d'habitations. Une étude montre que le tonnage de bois brûlé a augmenté avec en parallèle une présence accrue de certains composés issus de ce type de combustion dans les cheminées d'agrément et le chauffage. Ainsi, la part des COV issue de l'utilisation de cheminées ne peut que s'accroître ces prochaines années compte tenu d'une augmentation importante du coût du pétrole et de la valorisation du bois en tant que source alternative.

C'est principalement ce type d'étude, lié aux émissions de cheminées utilisant du bois comme source d'énergie, qui a constitué le sujet de mon travail de recherche. Après avoir montré que cette source d'énergie est à l'origine de la présence de polluants spécifiques dans l'atmosphère des vallées alpines en hiver, je me suis attachée à rechercher les types d'émissions de COV en corrélation avec des essences utilisées dans les cheminées. Ensuite l'étude a porté sur la cinétique de dégradation d'un composé type. Plus généralement ce milieu d'étude a nécessité le développement de supports analytiques spécifiques, qui constitue la dernière partie de ce travail.

Ce mémoire présenté ici se scinde en sept parties.

Au cours du premier chapitre un point sera réalisé sur les connaissances de la pollution intérieure. Les polluants, leurs sources et impacts seront ainsi présentés. Ensuite nous ferons l'état des connaissances sur les COV, polluants présents dans les atmosphères (ambient, intérieur).

Le deuxième chapitre mettra en avant les diverses techniques de prélèvements et d'échantillonnage possible des COV carbonylés ou non, avec un intérêt particulier pour le prélèvement des COV par adsorption (Tenax) sachant qu'il n'existe pas de méthode standard.

Ensuite dans un troisième chapitre nous démontrons l'existence d'une source d'émission de monoterpènes spécifique aux vallées alpines, due au chauffage au bois.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude qualitative des émissions de combustion différentes essences de bois afin de mettre en évidence et de sélectionner quelques composés, pouvant être définis comme des traceurs spécifiques de la combustion du bois.

Au cours du chapitre suivant, une étude cinétique d'un traceur de combustion sera entreprise. Pour se faire nous étudierons la réaction chimique du p-créosol vis-à-vis des radicaux hydroxyles et déterminerons les produits de dégradation issus de cette réaction.

Le sixième chapitre présentera les résultats obtenus sur les émissions de COV en air intérieur, du à l'utilisation d'appareils de chauffage au bois : les foyers ouverts et les foyers fermés.

Enfin le dernier chapitre portera sur la mise en œuvre d'un nouveau support d'échantillonnage pour les COV. Il s'agit d'un nouvel adsorbant : les nanostructures de carbone dont un des buts est d'améliorer la sélectivité des prélèvements des COV.



# Chapitre I

## Etude bibliographique





# *Chapitre I*

## *Etude Bibliographique*

Il y a environ 400 millions d'années que l'atmosphère terrestre a atteint sa composition actuelle, une atmosphère oxydante. Les principaux constituants de l'air sont l'azote (N<sub>2</sub>, 78%), l'oxygène (O<sub>2</sub>, 20,95%), l'argon (Ar, 0,93%) et une multitude d'autres gaz dont les gaz rares, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau,...

Toutefois depuis deux siècles, des variations importantes de certains constituants de l'atmosphère ont été observées. La croissance démographique, l'essor des activités anthropogéniques (industries, marché automobile) ont entraîné des variations sensibles des teneurs atmosphériques de composés tels que le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils, ... Tous ces gaz qui se trouvent à l'état de traces ont des teneurs qui fluctuent dans le temps et l'espace, et sont à l'origine de la pollution atmosphérique. La prise en compte de ces fluctuations est ancienne avec par exemple les études portant sur le smog londonien de 1952 ou encore du smog photochimique de Los Angeles (1944). Toutes ces études ont permis de mettre en évidence une diversification importante des formes de pollution avec les phénomènes de pluies acides, le problème de la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique, ainsi que la problématique du changement climatique. Actuellement la pollution atmosphérique représente un enjeu considérable au niveau planétaire et impose des prises de décisions dans un futur proche pour garantir une diminution de l'impact de l'activité humaine sur la pollution globale.

La loi sur l'air du 30 décembre 1996 donne la définition suivante de la pollution atmosphérique : *"la pollution atmosphérique est l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre la santé humaine en danger, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives"*.

La pollution atmosphérique peut être soit d'origine biogénique (naturelle) ou soit d'origine anthropique (liée à l'activité humaine). Une fois émis, les polluants atmosphériques peuvent alors diffuser pendant des périodes plus ou moins longues (en fonction de leur durée de vie atmosphérique) et retomber à des distances plus ou moins grandes. On distingue plusieurs types de pollution à différentes échelles possédant des sources et des temps de vie qui leur sont propres.

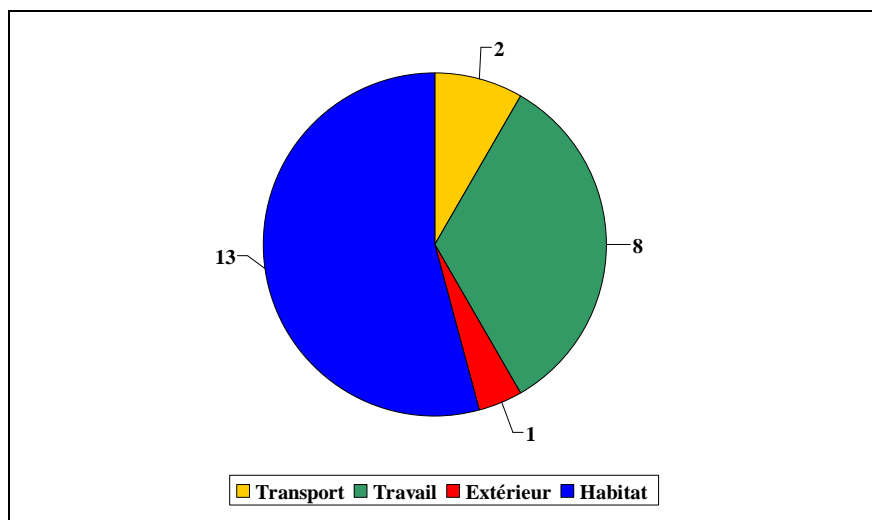
La complexité des phénomènes liés à la pollution et à l'évolution des composés émis dans l'atmosphère impose un cloisonnement des études afin d'établir des modèles micro échelles servant ensuite à l'établissement de modèles plus globaux. L'ensemble des études conduites permet une meilleure connaissance des impacts soit sur l'environnement soit sur l'homme directement. Il n'est plus à démontrer aujourd'hui que certains composés chimiques même à l'état de traces peuvent jouer un rôle considérable sur la chimie troposphérique et de ce fait sur la santé humaine. Parmi les préoccupations liées à l'exposition de l'homme aux polluants, les locaux dans lesquels nous passons une grande partie de notre temps jouent un rôle très important. La prise en compte de cette problématique est récente et l'étude conduite ici, entre dans ce cadre.

Dans cette partie bibliographique, nous décrirons premièrement les connaissances générales acquises à ce jour sur une pollution à petite échelle : la pollution intérieure, en donnant des informations sur les polluants émis, leurs sources et leurs impacts. Ensuite nous nous intéresserons plus particulièrement à une famille de polluants : les Composés Organiques Volatils (COV) principalement responsables de la pollution intérieure.

## **I. La pollution intérieure**

Jusqu'à présent la plus grande partie des études atmosphériques portaient sur l'air extérieur afin d'apprécier l'existence d'une pollution atmosphérique. Or, depuis quelques années, il existe une préoccupation croissante sur la qualité de l'air intérieur, principalement due aux conséquences de la politique d'économie d'énergie, qui vise à améliorer l'isolation des locaux, et à l'augmentation des maladies et des symptômes liés à la qualité de l'air.

En effet, contrairement aux idées reçues les études entreprises à ce jour démontrent que la qualité de l'air intérieur est nettement moins bonne qu'à l'extérieur. C'est le confinement qui joue un rôle significatif et ainsi toutes les sources de polluants s'y accumulent, aussi bien les sources internes qu'externes. Les études montrent que les COV liés à la pollution atmosphérique sont présents dans l'air intérieur auxquels s'ajoutent des composés spécifiques de l'habitat. Dans la majorité des cas les concentrations en polluants sont toujours plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur. De plus, en terme d'exposition étant donné que l'Homme passe plus de 80% voire 90% de son temps dans des lieux clos (travail, domicile, ...), la prise en compte de cette pollution semble indispensable pour déterminer l'impact de la pollution sur la santé. En effet, d'après l'observatoire de la qualité de l'air (Figure 1), un adulte passe en moyenne seulement une heure par jour à l'extérieur et se retrouve le reste du temps dans des lieux clos.



**Figure 1 : Journée type d'un adulte (heure) dans différents lieux de vie – Données de l'observatoire de la qualité de l'air**

L'air intérieur se définit comme un espace dynamique, en mouvement qui se caractérise par de nombreux polluants dont les concentrations varient dans le temps et l'espace. Ces concentrations dépendent directement des sources d'émissions qui peuvent être continues (matériaux de construction) ou discontinues (tabagisme). Ces sources d'émissions dépendent de nombreux paramètres : elles varient dans le temps en fonction des conditions de température, d'humidité, et de ventilation, et peuvent être plus ou moins importantes en fonction de l'échange de masses d'air entre l'intérieur et l'extérieur.

## 1. Les différents polluants

On considère habituellement comme polluant toute substance ajoutée au milieu en concentration suffisante pour produire un effet mesurable sur l'homme, les animaux, la végétation ou les matériaux de construction. Les polluants atmosphériques sont constitués de toutes les substances naturelles ou artificielles susceptibles d'être aéroportées: il s'agira de gaz, de particules solides, de gouttelettes liquides ou de différents mélanges de ces formes.

Il existe des polluants primaires ( $\text{SO}_2$ , CO, Pb) et des polluants secondaires issus de polluants primaires sous l'action de réactions chimiques complexes. Les principaux polluants présents dans l'air ambiant sont présentés ci dessous :

- les oxydes d'azote, qui regroupent entre autres le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , sont considérés comme des traceurs de pollution industrielle et automobile,
- le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, du aux phénomènes de combustions (complètes ou incomplètes) de matière carbonée
- le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ ,
- les particules, qui concernent toutes les particules liquides ou solides en suspension dans un gaz,
- les composés organiques volatils COV qui regroupent une multitude de composés pouvant être d'origine naturelle ou humaine,
- les polluants organiques persistants POP,
- la fumée de tabac,
- les moisissures (champignons microscopiques),
- les allergènes (poussières, animaux domestiques, insectes),
- l'ozone  $\text{O}_3$ , polluant secondaire dont sa formation dépend essentiellement des réactions entre les  $\text{NO}_x$  et les COV, il est considéré comme un traceur de pollution photochimique.

## 2. Sources intérieures et extérieures

Parmi les différents sources de pollution intérieure on retrouve deux types de sources : les sources intérieures et les sources extérieures.

## 2.1. Sources intérieures

La pollution intérieure a des origines multiples. On retrouve principalement les matériaux de construction, les produits d'entretien, les cosmétiques, les moisissures, les colles, les appareils électriques, le chauffage, ... De plus, on distingue les émissions continues (matériaux de construction) des émissions discontinues liées à l'activité humaine (tabagisme).

Selon le type d'environnement ciblé les sources de pollution intérieure sont différentes. Elles sont présentées dans le tableau suivant.

Localisation	Source de pollution	Principaux polluants
<b>Bâtiment (sols, murs, aménagements)</b>	Sous sol	Radon
	Murs, toits	Moisissures, humidité
	Peintures	COV, métaux lourds
	Bois	Pesticides, formaldéhyde, COV
	Matériaux d'isolation	Amiante, formaldéhyde, isocyanate
	Moquettes, literie	Poussières, bactéries, acariens, COV
	colles	COV
<b>Cuisine</b>	Chauffage, cuisson	CO, NOx, SOx, suies, HAP, COV, odeurs, vapeur d'eau
<b>Salle de bain</b>	Convecteurs, chauffe eau	CO, NOx, SOx, suies, HAP, COV, odeurs, vapeur d'eau
	Humidité	Moisissures, bactéries
	Laques, parfums, cosmétiques	COV
	Produits d'entretien	COV, composés chlorés
<b>Garage</b>	Voiture	COV (benzène), CO, NOx, SOx, suies, HAP
	Produits d'entretien	COV, composés chlorés
<b>Pièces de séjour</b>	Tabac	Fumée, CO, NOx, HAP, nicotine, COV
	Désodorisants	COV
	Animaux	Poils, poussières, acariens, bactéries, virus
	Appareils électriques	Poussières, COV, ozone
	Poêlles, feux de cheminées	CO, NOx, SOx, suies, HAP, COV, odeurs
<b>Bureau</b>	Ordinateur	Poussières, COV
	Photocopieurs, fax, imprimantes	Vapeurs d'encre, poussières, COV, ozone

Tableau 1 : Exemples de quelques sources de pollution intérieure

## **2.2. Sources extérieures**

Parmi les sources extérieures on retrouve principalement les sources anthropiques : les activités industrielles, le chauffage urbain et la pollution liée aux transports. Aujourd'hui c'est cette dernière source d'émission qui se maîtrise le moins. Les principaux polluants provenant de l'extérieur sont le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, l'ozone, les pollens, le radon et les composés organiques volatils. Des études ont confirmé que les habitants à proximité d'une station service sont exposés à des niveaux plus élevés de composés organiques volatils (Jo et Moon, 1999). C'est pourquoi l'emplacement du bâtiment, l'emplacement de la prise d'air, la ventilation des locaux, le nombre de résidents sont des paramètres très importants et jouent un rôle primordial sur la qualité de l'air intérieur.

## **3. Les principales sources de pollution intérieures**

### **3.1. Les combustions**

Tous types de combustion à l'intérieur des locaux tels que l'utilisation d'appareils électriques, le chauffage domestique, la cuisson des aliments sont à l'origine d'émissions de monoxyde de carbone, de polluants gazeux (COV, formaldéhyde) et de polluants particuliers (Lee et al, 2001; Chiang et al, 1997).

### **3.2. Les matériaux de construction**

Les matériaux de construction représentent des sources significatives de polluants (Salthammer, 1997). Les polymères synthétiques utilisés dans les meubles et les matériaux peuvent se détériorer lentement, libérant de petites quantités de composés. Les tapis et les tissus, sont aussi des sources de contaminants organiques et microbiologiques.

### **3.3. L'activité humaine**

Parmi les sources liées à l'activité humaine on retrouve principalement le tabagisme, les produits d'usage domestique et les micro-organismes.

- la fumée de tabac

Le tabac non brûlé contient plus de 2500 composés chimiques alors que la fumée de cigarette contient plus de 4000 produits chimiques (Roberts, 1988), dont au moins une cinquantaine est reconnue comme cancérigène chez les humains et les animaux. Il n'est donc pas étonnant qu'elle soit si nocive et responsable d'effets graves sur la santé. La combustion incomplète du tabac entraîne une production de fumée que l'on peut décomposer en deux phases : une phase gazeuse et une phase particulaire.

La fumée de tabac contient des substances telles que le monoxyde de carbone, l'acétone, le cyanure d'hydrogène, l'ammoniac, le mercure, le plomb, le benzène, le cadmium, le formaldéhyde, l'arsenic, le toluène et le phosphore et de nombreux COV (Baek et Jenkins, 2004).

- les produits d'usages domestiques

Ces produits qui regroupent les solvants, les produits d'entretien, les peintures participent aussi à la pollution de l'air intérieur (Afshari et al, 2003). Leurs émissions correspondent principalement à des productions instantanées de composés organiques volatils qui disparaissent plus ou moins rapidement en fonction du mode de ventilation, de leurs réactivités et de leurs interactions entre eux. Les matériaux environnants jouent également un rôle significatif vis-à-vis des polluants intérieurs.

- les microorganismes

La présence des microorganismes est due principalement au système respiratoire de l'homme et des animaux domestiques, aux réservoirs d'eau, aux poussières et enfin à l'humidité.

#### **4- Impact de la pollution intérieure**

L'air intérieur est devenu un enjeu considérable et important de santé publique. D'après l'organisation mondiale de santé (O.M.S), la santé se définit comme un état de complet bien-être physique, mental et social, et ne consiste pas seulement en une absence de maladie ou d'infirmité.

Quelle que soit la source et les polluants concernés (Tableau 2), il existe un réel impact de la pollution intérieure sur la santé (effet d'exposition prolongée). Chaque année la pollution de



l'air à l'intérieur des habitations due à l'utilisation de combustibles solides est responsable de 1,6 million de décès dans le monde, imputables à la pneumonie, aux maladies chroniques des voies respiratoires et au cancer du poumon (O.M.S). Par ailleurs les émissions de polluants issus des matériaux de construction provoquent de nombreux symptômes tels que les maux de tête, des irritations des yeux, nez, des baisses de concentration, voire des cancers (cas de l'amiante) (Kim et al, 2001 ; Molhave, 1989). Cependant, aujourd'hui on ne connaît pas encore avec précision les liens entre l'exposition directe de l'homme aux polluants et les pathologies provoquées.

<b>Polluant</b>	<b>Effets sur la santé</b>
CO	Nausées, vertiges, troubles de la mémoire, mort
Tabac	Irritations des yeux, du nez, de la gorge, augmentation des risques de cancer
COV	Ces effets varient selon les COV. Irritations des muqueuses, voies respiratoires, effets cancérigènes, mutagènes, ...
NOx	Troubles cardiovasculaires et respiratoires
Moississures, allergènes, bactéries	Manifestations allergiques, infections respiratoires et pulmonaires

**Tableau 2 : Les polluants et leurs effets sur la santé**

## **II. Généralités sur les Composés Organiques Volatils**

### **1. Définitions**

Les Composés Organiques Volatils (COV) constituent une famille de polluants très diverse et d'une grande complexité. Ils peuvent être définis de manières différentes, suivant leurs propriétés physico-chimiques, leurs effets, leurs réactivités, ... (Annexe I).

Voici trois définitions de COV couramment employées :

- L'arrêté ministériel du 2 Février 1998 définit les COV comme tous les composés contenant du carbone et de l'hydrogène, dans lesquels l'hydrogène peut être partiellement ou totalement remplacé par des halogènes, du soufre ou de l'azote, à l'exception des oxydes de carbones et des carbonates ;

- D'après la directive européenne du 11 Mars 1999 (1999/13/CE) et d'après un arrêté ministériel français du 29 Mai 2000, les composés organiques volatils sont définis comme : « Tous composés organiques, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulière »
- Selon l'Agence américaine de protection de l'environnement, l'US EPA «on appelle composé organique volatil (COV) tout composé organique qui, une fois libéré dans l'atmosphère, peut y demeurer pendant un temps suffisamment long pour participer à des réactions photochimiques. Bien qu'il n'y ait pas de démarcation nette entre les composés volatils et non volatils, les composés qui s'évaporent rapidement aux températures ambiantes constituent la part principale des COV. La quasi totalité des composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont une tension de vapeur supérieure à 0,1 mm Hg à 20°C sous une atmosphère» (Le Cloirec, 1998).

## 2. Principales sources de COV

Il existe différents types de COV : les composés d'origines anthropique, biogénique, ou mixte, et les composés pouvant résulter d'une activité photochimique. Les COV sont des polluants primaires et secondaires.

Les émissions de COV sont estimées à environ 1 milliard de tonnes par an dans le monde. Les émissions d'origine naturelle représentent environ 90% des émissions totales. Elles proviennent majoritairement de la fermentation, des fuites de gaz naturel et de la végétation. Le reste des émissions est d'origine anthropique et provient généralement des industries, des solvants et des transports.

D'après la répartition des émissions en France, on constate que la part relative due aux transports et aux émissions industrielles est majoritaire (Figure 2).

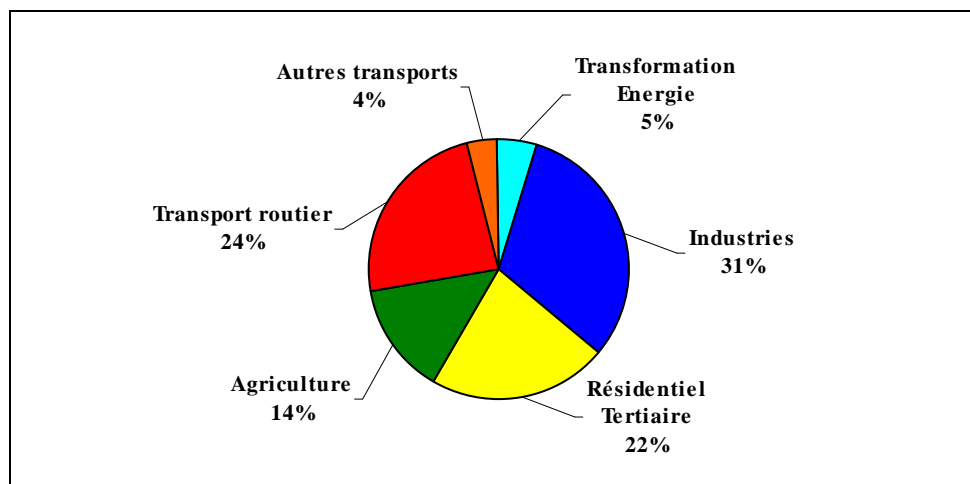


Figure 2: Répartition des émissions des COV en 2002 par secteur en France – Source CITEPA

Les COV proviennent essentiellement :

✓ Des transports

Une des principales sources de pollution est due aux émissions par les véhicules légers et les poids lourds (30% environ). Les COV émis proviennent des gaz d'échappement et de l'évaporation du carburant. Parmi ces COV on retrouve :

- les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) qui sont considérés comme des témoins de la pollution automobile car ils sont majoritairement présents dans les carburants et solvants pétroliers (Prévôt et al, 2000 ; Vega et al, 2000 ; Clark et Ko, 1996 ; Pleffer, 1994),
- les alcanes qui sont souvent associés à la pollution occasionnée par les véhicules diesels (Schauer et al, 2002 ; Siegl et al, 1999),
- l'isoprène (composé d'origine mixte) qui est présent également dans les essences,
- les additifs (éthers) tels que le MTBE (Méthyl TertioButhyl Ether) et l'ETBE (Ethyl TertioButhyl Ether) qui sont introduits dans la formulation des essences et qui sont susceptibles de se retrouver dans les gaz d'échappements des véhicules (Fontaine, 2000).

✓ Du secteur résidentiel et tertiaire

L'utilisation domestique et artisanale de solvants, de peintures, dégraissants, désinfectants, ... conduit à l'émission massive de COV (Scheff and Wadden, 1993). Parmi ces composés, on retrouve des composés carbonylés et des composés chlorés, excellents solvants pour un grand nombre de substances synthétiques ou naturelles.

✓ Des procédés industriels

Les composés chlorés, notamment le dichlorométhane, servent de solvant d'extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Les composés carbonylés sont également utilisés dans l'industrie des plastiques, des peintures, et aussi au sein des usines d'incinération (Lehotey and Halmo, 1994).

✓ Du secteur de l'agriculture et des forêts

Ce secteur essentiellement composé de sources biogéniques, comprend de nombreux composés organiques volatils : les terpènes, émis principalement par la végétation (Fehsenfeld et al, 1992); l'isoprène qui provient des arbres à feuilles caduques et de certaines plantes (Geronc et al, 2001); les aldéhydes émis par les plantes, les insectes, les excréments animales, la combustion de la biomasse; et les alcanes (Morgan, 1997 ; Nicholas, 1973).

### **3. Concentration des COV**

Parmi l'ensemble des paramètres liés à la chimie atmosphérique la détermination de la concentration des COV est un paramètre essentiel. Les concentrations dépendent en effet des processus de production des composés, de leur dégradation physico-chimique dans l'atmosphère et de leur dispersion ; et leur suivi est primordial pour appréhender l'ensemble des processus.

En atmosphère intérieure, les concentrations des COV peuvent également être affectées par les sources intérieures, les conditions atmosphériques extérieures et temporelles, le volume environnant, les activités humaines, le taux de ventilation. De plus, les concentrations de COV peuvent évoluer en présence d'ozone, des variations de température et d'humidité (Van der Val et al, 1997). C'est pour cela que d'une pièce à l'autre dans un même logement des

concentrations différentes peuvent être constatées. Il est indispensable aussi de souligner l'importance du facteur d'adsorption et de désorption des polluants sur les matériaux, qui vont les adsorber et les relarguer dans l'atmosphère au fil du temps contribuant ainsi à une pollution chronique du logement ou des bureaux (Meininghaus et Salthammer, 1999 ; Jorgensen, 2006).

En atmosphère extérieure, l'évolution des concentrations peut être due aux mêmes raisons que celles évoquées ci dessus, mais également à d'autres phénomènes tels que l'inversion de température, les effets de vallées, l'influence du vent.

### 3.1. Concentrations des COV en air intérieur

La pollution intérieure concerne tous les lieux clos ou mi-clos. En raison de cette grande diversité de lieux possibles tels que les écoles, les bureaux, les restaurants, les résidences, ... les études de la qualité de l'air sont nombreuses, différentes et complexes mais toutes relativement récentes.

On notera que les composés qui sont majoritairement présents quelque soit le type d'environnement étudié sont les BTEX (Lee et al, 2002). Afin de montrer la complexité des études d'air intérieur, dans le tableau suivant (Tableau 3), sont regroupées les concentrations du toluène, du limonène et du formaldéhyde en fonction de différents lieux.

Lieu	Toluène	Limonène	Formaldéhyde	Auteurs
<b>Ecole</b>			6-127	Meininghaus et al, 2003
<b>Appartement bas étage</b>	40,2			Jo et al, 2003
<b>Appartement haut étage</b>	30,4			
<b>Librairie</b>	11-46		1,7-67,8	Fantuzzi,et al, 1996
<b>Restaurant</b>	148,5-171,3		110-221	Lee et al, 2001
<b>Bureau</b>	2-158	1-365		Zuraimi, 2006
	14,9-374	2-57,3		Zuraimi, 2004
<b>Maison</b>	170,7±183.3			Son et al, 2002
	20,2	14,2		

**Tableau 3 : Concentrations de quelques COV ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) selon différent environnement**

A l'analyse de ces données il en ressort clairement une grande disparité au niveau des concentrations pour un même composé selon le lieu de l'étude. Ceci peut paraître normal

puisque chaque pièce est unique et possède une ventilation, des matériaux, des sources de COV qui lui sont propres.

Par ailleurs si l'on considère un même lieu tel qu'un immeuble, à nouveau les concentrations de COV sont différentes d'un étage à l'autre. Les concentrations seront plus élevées au bas de l'immeuble qu'en haut de l'immeuble (Jo et al, 2003).

### **3.2. Comparaison des concentrations de COV en air intérieur et extérieur**

De nombreuses études ont montré que les concentrations des COV sont nettement supérieures dans des environnements intérieurs en comparaison aux atmosphères extérieures (Tableau 4) en raison d'une multitude de sources supplémentaires et d'un milieu clos.

<b>COV</b>	<b>Concentration air intérieur</b>	<b>Concentration air extérieur</b>	<b>Auteurs</b>
<b>Toluène</b>	2,891	0,133	Bae et al, 2004
	13,90	11,16	Son et al, 2003
	40,2	25,9	Jo et al, 2003
	20,35	5,62	Edwards et al, 2001
<b>Formaldéhyde</b>	18,7	2,47	Ohura et al, 2005
	20,1	6,42	Liu et al, 2006

**Tableau 4 : Comparaison des concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) du toluène et formaldéhyde en air intérieur et extérieur**

## **4. Impacts des COV**

### **4.1. Sur l'environnement**

L'atmosphère est en permanence l'objet d'une importante contamination par de nombreux polluants d'origines naturelles ou anthropiques, présents à l'état gazeux ou sous forme particulaire. Parmi ceux-ci, les COV tiennent une place remarquable du fait des quantités présentes, de la diversité de leurs origines, de leurs structures, et de leurs caractéristiques vis à vis des écosystèmes.

L'impact environnemental des COV est lié à leur réactivité chimique avec les autres composés gazeux de l'atmosphère. Chaque COV a une réactivité qui lui est propre et qui conditionne son temps de vie dans l'atmosphère.

Quelques exemples de constantes cinétiques et de temps de séjour sont donnés dans les tableaux 5 et 6.

Composé	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Octane	Décane	Isoprène	Limonène	Formaldéhyde
$k \times 10^{12}$	1.23	5.96	7.1	8.68	11.56	101	170	9.37

**Tableau 5 : Constantes cinétiques de réactions avec le radical OH ( $k \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Atkinson, 1992)**

Composé	Benzène	Toluène	Formaldéhyde	Acétaldéhyde
Temps de séjour (j)	14	2,8	0,9	0,6

**Tableau 6 : Temps de séjour de quelques composés organiques volatils**

D'après les tableaux précédents il est clair que la réactivité des COV ainsi que les temps de séjour sont spécifiques à chaque composé.

La production d'ozone troposphérique due aux COV, comme on l'a vu précédemment, induit des répercussions au niveau de la végétation. En effet, l'ozone peut perturber l'activité photosynthétique des végétaux, altérer leurs résistances, diminuer la productivité des cultures et provoquer des lésions caractéristiques (Bergmann et al, 1995 ; Gimeno et al, 2004).

L'échelle MIR (Maximum Incremental Reactivities) créée par CARTER fournit un indice correspondant à la capacité qu'a un composé pour former de l'ozone par gramme de composé émis. Plus cet indice est élevé, plus la quantité d'ozone formée va être importante et plus le composé va participer à la formation des oxydants secondaires. Quelques exemples sont donnés dans le tableau 7.

Composé	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Octane	Décane	Isoprène	$\alpha$ -pinène	Formaldéhyde
MIR	0,81	3,97	2,79	1,11	0,83	10,69	4,29	7,2

**Tableau 7 : Exemples d'indices de création d'ozone (en gramme d'ozone formé par gramme de COV émis)**

## 4.2. Sur la santé

Les COV dont les émissions anthropiques ne cessent d’augmenter, ont été identifiés comme étant des précurseurs de la pollution atmosphérique. On sait, aujourd’hui, que la présence de ces polluants atmosphériques a des conséquences multiples sur la santé. Ces effets se manifestent le plus souvent par des irritations oculaires. Cependant, certains COV peuvent également avoir des effets mutagènes, cancérigènes et tératogènes.

Par exemple, les effets du benzène sur la santé se traduisent par une atteinte du système nerveux central, une irritation des voies respiratoires, des conjonctivites, une toxicité hématologique ainsi que des risques de leucémie (Schnatter et al, 2005). De même, les hydrocarbures aromatiques ont des propriétés irritantes et peuvent être cancérigènes (fiches toxicologiques INRS).

Les aldéhydes sont connus pour être odorants et leurs effets sur la santé ne sont pas encore totalement identifiés. Cependant, il a été prouvé qu’ils étaient irritants pour les muqueuses, notamment celles des voies respiratoires (nez, poumons). De plus, ils sont également suspectés d’être vecteurs de cancer. Parmi eux, le formaldéhyde provoque des démangeaisons au contact de la peau, et l’irritation des muqueuses, des yeux, et des voies respiratoires.

Dans le tableau suivant, sont indiquées quelques valeurs réglementaires en ambiance de travail pour certains composés considérés comme toxiques.

COV	VLEppm*	VMEppm**	Toxicité
Benzène	5		Cancérogène
Toluène	100	150	Tératogène
Trichloroéthylène	75	200	Cancérogène probable
Formaldéhyde	0.5	1	Cancérogène probable
Acétaldéhyde	100		Cancérogène probable

**Tableau 8 : Valeurs limites et moyennes d’exposition de quelques COV**

VLE\* valeur limite d’exposition, valeurs plafond mesurées sur une durée maximale de 15 minutes. Leur respect prévient les risques d’effets toxiques immédiats ou à court terme.

VME\*\* valeur moyenne d’exposition, mesurée ou estimée sur la durée d’un poste de travail de 8 heures, elles sont destinées à protéger les travailleurs des effets à long terme.



### 4.3. Sur le climat

Il est admis aujourd'hui que l'ozone et les COV participent à l'effet de serre, phénomène contribuant au réchauffement de la planète. La part relative de l'ozone dans l'effet de serre additionné sur l'ensemble de la planète, est estimée à 18% (Ademe, 1997).

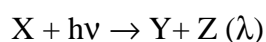
Les concentrations de COV dans l'atmosphère, et l'impact qu'ils peuvent avoir sur l'environnement, sont autant liées aux sources et aux intensités d'émission qu'à la dynamique de l'atmosphère.

## 5. Transformations des COV

Les COV peuvent se dégrader soit par photolyse directe soit par réaction photochimiques avec des radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$ ) ou l'ozone.

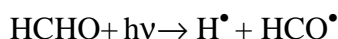
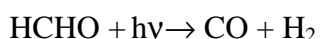
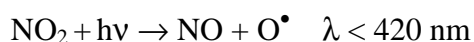
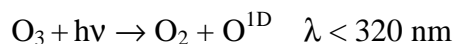
### 5.1. Dégradation des COV par photolyse directe

Les COV peuvent être dégradés sous le seul effet de la lumière solaire, c'est ce qu'on appelle une réaction de photolyse. La réaction de photolyse d'une espèce X est caractérisée par un rendement quantique correspondant à l'efficacité de chaque photon absorbé.



Les espèces atmosphériques les plus photolysables sont l'ozone ( $\text{O}_3$ ), le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), l'acide nitreux ( $\text{HONO}$ ) et les composés carbonylés tel que le formaldéhyde ( $\text{HCHO}$ ).

Voici quelques exemples de réaction de photolyse :



## 5.2. Réactivité des COV

Les COV participent à des réactions chimiques radicalaires complexes, (perturbation du cycle de Chapman) et réagissent principalement avec deux radicaux :

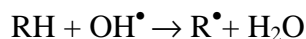
- le radical hydroxyle OH (principalement le jour),
- le radical nitrate NO<sub>3</sub> (uniquement la nuit).

Ce sont les composés photolysables (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HONO, HNO<sub>2</sub>, ...) aux longueurs d'onde présentes dans la troposphère qui sont responsables de la majorité des radicaux initiateurs des réactions, qui sont de ce fait principalement radicalaires.

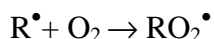
### *Oxydations des COV induit par le radical hydroxyle OH*

Comme mentionné dans la littérature les radicaux hydroxyles jouent un rôle clé dans la photochimie atmosphérique. La photo oxydation peut se résumer par quatre grandes étapes réactionnelles.

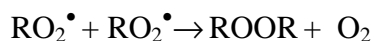
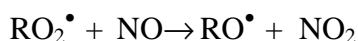
Etape 1 : formation des radicaux organiques par arrachement d'hydrogène ou addition sur une double liaison



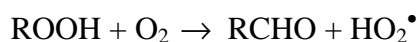
Etape 2 : formation d'un radical peroxyde par addition d'oxygène O<sub>2</sub> sur le radical R



Etape 3 : réduction de ce radical assurée par le monoxyde d'azote ou par un autre peroxyde (HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ou lui même)



Etape 4 : réduction du radical peroxyde en radical alkoxyde par addition d'oxygène et apparition des produits finaux dont l'ozone dans le cas des « atmosphères polluées » (présence de NO)



Ces 4 étapes peuvent être regroupées sur un schéma appelé cycle réactionnel d'oxydation des COV (Figure 3). Il permet de visualiser le rôle fondamental joué par les radicaux hydroxyles dans la formation de l'ozone troposphérique.

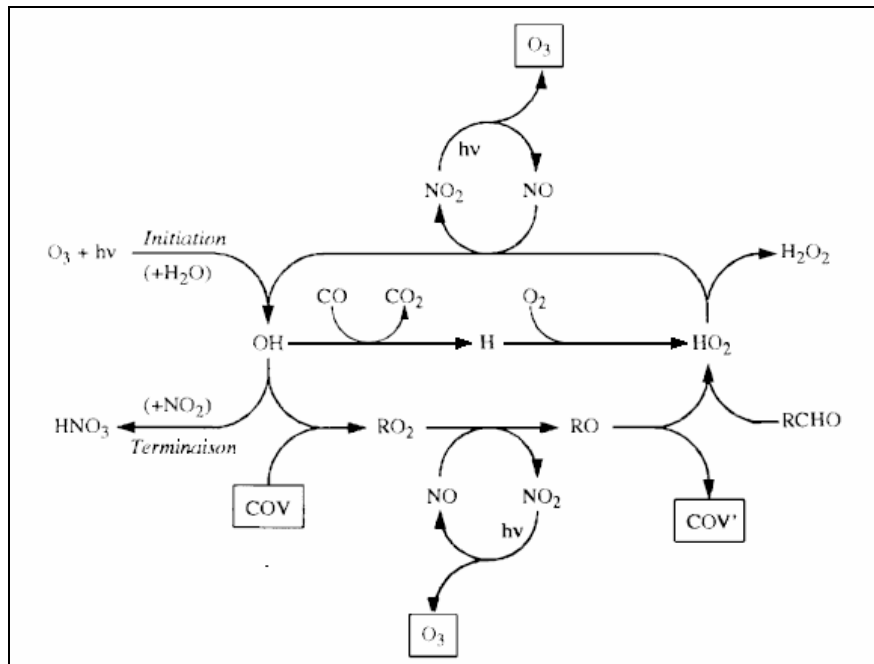
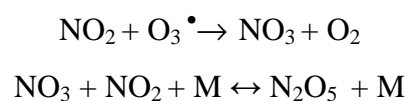


Figure 3 : Cycle d'oxydation des COV (Carlier, 2003)

Ce cycle d'oxydation conduit aussi à l'apparition de composés tels que le nitrate de peroxyacétyle (PAN), les aldéhydes et les aérosols secondaires dont les caractéristiques physico chimiques sont encore mal connues.

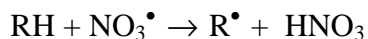
### ***Oxydation des COV induit par le radical nitrate NO<sub>3</sub>***

Le radical nitrate étant facilement photolysable le jour, l'oxydation des COV par ce radical est une oxydation nocturne. En effet, la nuit il est en équilibre avec NO<sub>2</sub> pour former une espèce très stable N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> selon la réaction suivante :



Le mécanisme d'action du radical nitrate sur les COV s'effectue selon deux voies d'oxydations sont possibles :

- soit l'arrachement d'un proton



- soit l'addition du radical sur une double liaison

Cependant la chimie des oxydes d'azote est une chimie lente (alcanes, alcènes, aldéhydes), voire quasi inexistante avec les aromatiques. Ce n'est pas une chimie productrice mais plutôt une chimie consommatrice d'ozone.

## **Conclusions**

A la lecture de la bibliographie plusieurs remarques peuvent être mentionnées :

- Les études d'atmosphères intérieures sont très complexes en raison de l'existence d'une multitude d'environnements possibles, sachant que chacun de ses environnements possède différentes sources potentielles de COV. Les habitations étant également très diverses rendent la modélisation très difficile.
- Les études portant sur les COV restent complexes, en raison du nombre important de composés, de leur complexité et réactivité différentes et pouvant provenir de multiples sources, même si la photochimie reste limitée en air intérieur.
- La chimie atmosphérique est pour l'essentiel une chimie oxydante faisant appel à une chimie radicalaire induites par deux voies principales : l'action des radicaux hydroxyles ou des radicaux nitrates.
- Les travaux sur la chimie des COV en milieu intérieur restent rares même si beaucoup d'études apparaissent dans le domaine de l'identification des COV présents dans les

habitations. Peu de travaux prennent en compte l'évolution spatio-temporelle de ces composés.

Il est probable que la chimie en milieu intérieur soit semblable à la chimie atmosphérique globale avec cependant, la présence de composés spécifiques liés à l'utilisation de matériaux ou de procédés particuliers (modes de cuisson, de chauffage, ...).

Une étude plus globale de la chimie en milieu clos nécessite la mise au point de techniques analytiques spécifiques afin d'appréhender au mieux la phénoménologie réactive des COV dans sa globalité.

Au cours de cette étude nous nous attacherons à identifier des composés spécifiques issus de la combustion du bois ainsi qu'à l'évolution de ces composés afin d'évaluer les mécanismes de dégradation, ainsi que la présence de composés secondaires pouvant avoir un impact non négligeable sur la santé.

## **Références**

Ademe, 1997. La réduction des Composés Organiques Volatils dans l'industrie. Guide et cahier technique.

Afshari, A., Lundgren B. and Ekberg LE., 2003. Comparison of three small chamber test methods for the measurement of VOC emission rates from paint, *Indoor Air* 13 (2) :156–165.

Atkinson R.,1992. Gaz-phase tropospheric chemistry of organic compounds : a review, *Atmospheric Environment* , volume 24, A (1), 1,

Bae H., Yang W. and Chung M., 2004. Indoor and outdoor concentrations of RSP, NO<sub>2</sub> and selected volatile organic compounds at 32 shoe stalls located near busy roadways in Seoul, Korea. *Science of the Total Environment* 323 : 99-105.

Baek S.O. and Jenkins R.A., 2004. Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons . *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 38, 6583-6599.

Bergmann E., Bender J.,Weigel H.J., 1995. Growth responses and foliar sensitivities of native herbaceous species to ozone exposures. *Water Air and Soil Pollution* 85, 1437-1442.

Colomb A, 2002. Les composés organiques dans les vallées alpines : sources, évolutions et transformations, GRECA. Thèse de l'Université Joseph Fourier.

Carrier, 2002. Cours du DEA Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement, Paris VII.

Chiang T.A., Wu P.F., Wang L.F., Lee H., Lee C.H. and Ko Y.C.,1997. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis 381 (2), 157–161.

Chang J.C.S. and Guo Z.,1992. Characterization of organic emissions from a wood finishing product-wood stain. *Indoor Air* 2, 146–153.

Clark A.G. and Ko Y.H.,1996. The relative significance of vehicular emissions and other emissions of volatile organic compounds in the urban area of Leeds, UK. *The Science of Total Environment* 189/190 : 401–407.

Edwards R.D., Jurvelin J., Saarela K. and Jantunen M., 2001.VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland *Atmospheric Environment*, Volume 35, Issue 2: 4531-4543.

Fantuzzi G., Aggazzotti G., Righi E., Cavazzuti L., Predieri G. and Franceschelli A., 1996. Indoor air quality in the university libraries of Modena (Italy). *Science of The Total Environment*, Volume 193, Issue 1:49-56.

Fehsenfeld F.C., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A., Hewitt C.N., Lamb B., Shaw L., Trainer M., Westberg H.H. and Zimmerman P., 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Biogeochemical Cycles* 6, 389–430.

Fontaine Hervé, 2000. Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles: établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite, Thèse de l'école des mines de Douai

Geron C., Harley P. and Guenther A., 2001. Isoprene emission capacity for US tree species. *Atmospheric Environment* 35, 3341-3352.

Gimeno B.S., Bermejo V. Sanz D., De la torre D., Elvira S., 2004. Growth response to ozone of annual species from Mediterranean pastures. *Environmental Pollution* 132, 297-306.

Jo W.K. and Moon K.C., 1999. Housewife's exposure to volatile organic compounds relative to proximity to roadside service stations. *Atmospheric Environment* 33 : 2921–2928.

Jo W.K., Kim K.Y., Park K.H., Kim Y.K., Lee H.W. and Park J.K., 2003. Comparison of outdoor and indoor mobile source-related volatile organic compounds between low- and high-floor apartments. *Environmental Research*, Volume 92, Issue 2, 166-171.

Jorgensen R.B., 2006. Sorption of VOCs on material surfaces as the deciding factor when choosing a ventilation strategy. *Building and Environment*, In Press.

Kim Y.M., Harrad S. and Harrison R.M., 2001. Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments. *Environmental Science. Technologie*. 35, 997–1004.

Le cloirec Pierre, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Ecole des mines de Nantes, Lavoisier, 1998.

Lee S.C., Li W.M. and Chan L.Y., 2001. Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong. *The Science of The Total Environment*, Volume 279, Issues 1-3, 181-193.

Lee S.C., Guo H., Li W-M. and Chan L-Y., 2002. Inter-comparison of air pollutant concentrations in different indoor environments in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, Volume 36, Issue 12, 1929-1940.

Lehotey J. and Halmo F. 1994. Determination of aliphatic aldehydes C1-C4 in waste gaz by HPLC. *Journal of liquid chromatography* 17 (4): 847-854.

Liu W., Zhang J., Zhang L., Turpin B.J., Weisel C.P, Morandi M.T., Stock T.H., Colome S. and Korn L.R, 2006. Estimating contributions of indoor and outdoor sources to indoor carbonyl concentrations in three urban areas of the United States •*Atmospheric Environment*, Volume 40, Issue 12:2202-2214.

Nicholas H.J. 1973. Miscellaneous volatile plant products. *Photochemistry*, 2, 381-399.



Meininghaus R. and Salthammer T.,1999. Interaction of volatile organic compounds with indoor materials—a small-scale screening method. *Atmospheric Environment*, 33: 2395–2401.

Meininghaus R., Kouniali A., Mandin C. and Cicolella A., 2003. Risk assessment of sensory irritants in indoor air—a case study in a French school. *Environment International*, Volume 28, Issue 7, 553-557.

Molhave, L., 1989. The sick buildings and other buildings with indoor climate problems. *Environment* 15 (1): 65–74.

Morgan D. and Tyler R.C. 1997. Microchemical method for the identification of volatile pheromones. *Journal of chromatography*, 134: 174-177.

Ohura T., Amagai T., Senga Y. and Fusaya M., 2006. Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks . *Science of The Total Environment* In Press, Corrected Proof, Available online 18 November 2005.

Pfeffer H.U.,1994. Ambient air concentrations of pollutants at traffic-related sites in urban areas of North Rhine-Westphalia, Germany, *The Science of Total Environment* 146/147 : 263–273.

Prévôt A. S. H., Dommen J., Baumle M., 2000. Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley. *Atmospheric Environment*, Volume 34, Issue 27, 4719-4726 4719-4726.

Roberts D.L.,1988. Natural tobacco flavor, *Recent Advances in Tobacco Science* 14, 49–81.

Salthammer, T., 1997. Emission of volatile organic compounds from furniture coatings. *Indoor Air* 7, 189-197.

Schnatter R., Rosamilia K. and Wojcik N.C., 2005. Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes. *Chemical Biological Interactions*, 153-154 : 9-21.

Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R. and Simoneit B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. Cl-C32 organic compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology* 36, 3806-3814.

Scheff P.A and Wadden R.A.,1993. Receptor modeling of volatile organic compounds : Emission inventory and validation. *Environmental Science and Technology* 27 4, 617–625.

Siegl W.O., Hammerle R.H., Herrmann H.M., Wenclawiak B.W. and Luers-Jongen B.,1999. Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle *Atmospheric Environment*, Volume 33, Issue 5, 797-805.

Son B., Breyse P. and Yang W., 2003. Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea. *Environment International*, Volume 29, Issue 1, 79-85.

US EPA, 1992. Respiratory Health Effects of Passive Smoking: Lung Cancer and Other Disorders. EPA 600/690/006B.

Van der Val J.F., Hoogeveen A.W. and Wouda P., 1997. The influence of temperature on the emission of volatile organic compounds from PVC flooring, carpet, and paint. *Indoor Air* 7 : 215–221

Vega E., Mugica V., Carmona R. and Valencia E., 2000. Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. *Atmospheric Environment* 34, 4121–4129.

Xie J. , Wang X., Sheng G., Bi X. and Fu J., 2003. Determination of tobacco smoking influence on volatile organic compounds constituent by indoor tobacco smoking simulation experiment. *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 24, 3365-3374.

Zuraimi M. S., Tham K. W. and. Sekhar S. C, 2004. Study on the identification and quantification of sources of VOCs in 5 air-conditioned Singapore office buildings. *Building and Environment*, Volume 39, Issue 2, 165-177.

Zuraimi M.S., Roulet C.-A, Tham K.W., Sekhar S.C., Cheong K.W. David, Wong N.H. and Lee K.H., 2006. Comparative study of VOCs in Singapore and European office buildings *Building and Environment*, Volume 41, Issue 3, 316-329.

# **Chapitre II**

## **Méthodes et techniques expérimentales**



## *Chapitre II*

# *Méthodes et techniques expérimentales*

La problématique liée à l'étude de la réactivité des COV ainsi que l'évaluation de l'impact sanitaire et environnemental de ces composés restent très complexes. A ce titre il est indispensable, pour mener à bien des études, de développer des techniques de prélèvements et d'analyses performantes permettant d'atteindre des seuils en accord avec les concentrations rencontrées dans l'environnement.

Le protocole analytique comprend deux étapes fondamentales : l'échantillonnage et l'analyse. Il faut savoir qu'au vu de la complexité des atmosphères (nombre de composés, humidité, température, ...) il est nécessaire d'être le plus rigoureux possible et de prendre en compte toutes les sources d'erreurs possibles pouvant intervenir tout au long de la chaîne analytique.

Dans ce chapitre nous décrirons les différentes méthodes et techniques expérimentales de prélèvement ou d'analyse des COV, en insistant plus particulièrement sur l'échantillonnage sur support solide (adsorption), couramment utilisé au sein du GRECA.

### **I. Les principales techniques d'échantillonnages des COV**

Le prélèvement ou l'échantillonnage constitue l'étape la plus difficile et importante à réaliser. En effet, l'atmosphère est constituée d'un mélange de composés, comportant de nombreuses familles chimiques, dont leur stabilité et leur concentration peuvent varier. De plus les COV sont très réactifs. Ainsi avant toute analyse, il est indispensable de réaliser un échantillonnage correct, afin d'être le plus représentatif du milieu échantillonné ; cette problématique étant d'autant plus délicate que le milieu évolue rapidement dans le temps.

Il faut avoir conscience que le prélèvement de tout échantillon peut conduire à des pertes de composés et à des transformations de cet échantillon. On comprend aisément que la mise en œuvre de techniques analytiques sophistiquées n'a pas de sens si l'échantillonnage n'est pas effectué de manière correcte.

Les changements de composition d'un échantillon peuvent résulter de l'utilisation de hautes températures, de la présence d'oxydants et de composés très réactifs. Par conséquent pour s'assurer d'un bon échantillonnage il ne faut aucune transformation au cours du transport et du stockage. Il est indispensable de veiller également à ce que la restitution de l'échantillon soit totale avant l'analyse finale.

Il existe principalement deux types de prélèvements : les prélèvements sans concentration à l'aide des conteneurs, et les prélèvements avec concentration qui regroupent la condensation cryogénique, l'absorption et l'adsorption sur différents types de supports (Figure 4 ; Jacob et al, 1998).

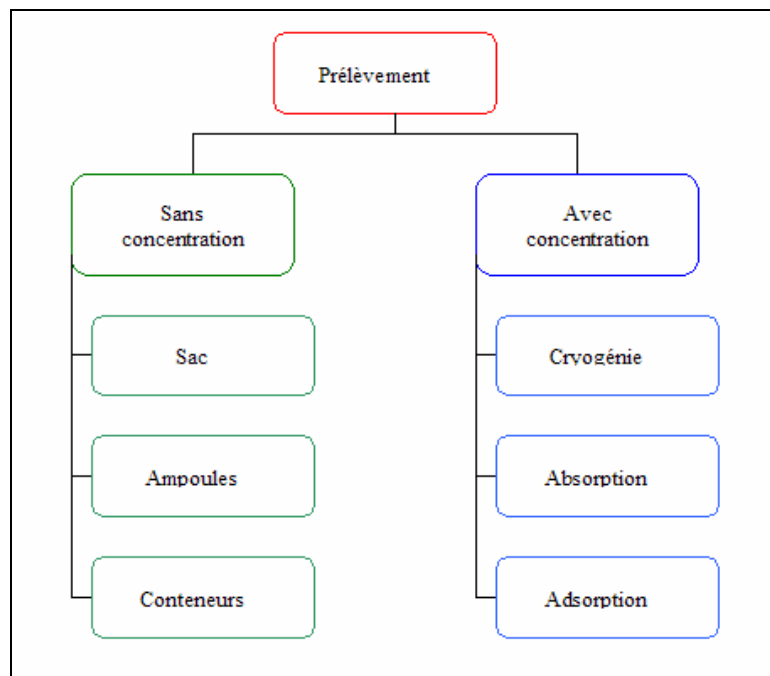


Figure 4 : Les différentes techniques de prélèvements

## 1. Les conteneurs

Les conteneurs sont utilisés pour réaliser des prélèvements sans concentration. Cette technique de prélèvement est choisie uniquement lorsqu'une analyse directe du mélange gazeux à échantillonner (COV) est possible (limites de détection compatibles avec les systèmes analytiques). L'échantillon peut être alors piégé soit dans des sacs, soit dans des ampoules ou encore dans des canisters.

Les sacs très simples d'utilisation sont généralement en Téflon, mylar ou tedlar (matériaux fluorés) ou en polymère (polyéthylène, polypropylène, PVC, polyamides). Ils sont généralement légers et permettent d'éviter des interactions entre les COV prélevés et les parois internes du sac. Cependant la transparence de ces sacs peut avoir un impact sur l'évolution des COV. Le choix du sac dépend du type d'échantillon prélevé et ils permettent d'échantillonner de 5 à 100 L d'air.

Les ampoules, de capacité plus faible (0,25 à 3 L), sont en verre et sont beaucoup plus fragiles.

L'utilisation des canisters (Berkowitz et al, 2005 ; Zielinska et al, 2001 ; Brymer et al, 1996), containers en acier inoxydable, est largement répandue aux États-Unis (technique homologuée par l'EPA pour les réseaux de surveillance de la pollution atmosphérique). Les canisters diffèrent essentiellement par leur forme et leur taille (0,85 à 15 L) mais aussi par le procédé de fabrication. Ce sont des récipients métalliques dont les parois internes ont subi un traitement spécial en vue de les rendre inertes (polissage et passivation électrolytique, dépôt de silice fondue). Ils sont solides et inertes mais sont très onéreux.

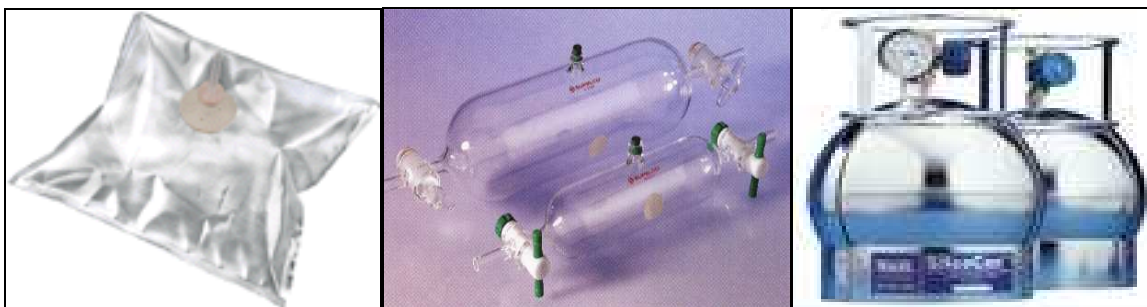


Figure 5 : Photographies des différents conteneurs (sacs, ampoules en verres et canisters)



Lorsqu'on utilise des conteneurs comme technique d'échantillonnage, les pertes de composés par adsorption peuvent ne pas être négligeables malgré l'inertie des matériaux (Wang et al, 1996). Outre les possibilités d'adsorption et de réaction sur les parois, des réactions chimiques peuvent se produire entre les composés du milieu échantillonné. En fait la stabilité des espèces organiques reste totalement aléatoire. Ce mode de prélèvement satisfaisant pour des composés inertes, l'est donc beaucoup moins pour des mélanges réactifs. Des risques de contamination sont également possibles si le nettoyage du conteneur n'est pas réalisé correctement. De plus, la transparence et l'éventuelle perméabilité de ces conteneurs sont des facteurs qui peuvent également conduire à des transformations d'échantillons par différents processus.

Même si cette technique d'échantillonnage reste simple, peu coûteuse (suivant les conteneurs) et facile à utiliser, il existe des possibilités de transformation de l'échantillon. C'est pourquoi elle ne peut être utilisée seulement que pour des déterminations partielles de composition d'atmosphère gazeuse mais pas dans le cas d'atmosphères présentant de fortes évolutions temporelles.

## 2. Le prélèvement par absorption

Le prélèvement par absorption, qui consiste à fixer par barbotage, un composé dans une solution appropriée en utilisant des barboteurs (« impingers »). Cette méthode ne présente en général pas de spécificité pour un composé déterminé mais peut permettre une sélectivité par familles de composés. Les COV piégés se retrouvent alors en solution ou sous forme de précipité. Cette technique n'est pas très utilisée en raison d'une récupération partielle des COV passés en solution.



Figure 6 : Schéma d'un barboteur

D'une manière générale l'efficacité de l'absorption dépend de la nature des polluants, de leur concentration, de la géométrie de l'absorbeur, du débit gazeux et de la température de la solution de piégeage. Plusieurs barboteurs peuvent être installés en série afin de repérer les COV par grande famille de composés (Le Cloirec, 1988). Cette technique d'échantillonnage peut aussi être améliorée par l'utilisation de fritté ou par concentration de l'échantillon (extraction sélective, évaporation de solvants, ...). Cependant, toute étape supplémentaire peut conduire à des pertes de composés ou des changements de composition de l'échantillon.

### **3. Prélèvement par condensation cryogénique**

Le principe du piégeage cryogénique reste simple, basé sur le point de fusion des composés, même si les processus fondamentaux sont mal connus à l'heure actuelle. Il s'agit de condenser rapidement des molécules dans un tube refroidi à basse température, par de l'azote, de l'argon ou de l'oxygène liquide (Simo et al, 1993 ; Cheng et al, 1997 ; Kaluzni, 1995). Cette technique est limitée pour les composés de masse molaire importante et fortement concentrés. Avec l'utilisation de cette méthode toute étape d'extraction ou de désorption est totalement inutile. Cependant un piégeage de la vapeur d'eau peut nuire à l'analyse.

### **4. Prélèvement par adsorption sur support solide**

Le volume d'air à analyser va traverser une cartouche d'adsorbant (en verre ou en acier) à l'aide d'une pompe. Les molécules présentes dans l'échantillon vont alors être piégées à la surface de l'adsorbant, matériaux poreux. On parle alors de phénomène d'adsorption, qui prend en compte la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption va alors dépendre :

- de la nature et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et des composés étudiés,
- de la température et de l'humidité relative du milieu échantillonné,
- des conditions de prélèvements.

Il existe une multitude d'adsorbants : les adsorbants à base de carbone, les adsorbants inorganiques (gel de silice), et les adsorbants organiques (polymère, résines XAD). Les adsorbants diffèrent selon leurs natures et leurs propriétés ; et ont des affinités préférentielles pour certains composés. Il faut choisir le ou les meilleurs adsorbants en fonction des composés à analyser (polarité, taille, volatilité, ...). Il est également possible de réaliser des cartouches d'adsorbant multi-couches dans le but d'optimiser les capacités de piégeage (Chan et al, 2002 ; Kuntasal et al, 2005).

Les échantillonnages des COV sur support solide peuvent être effectués par des prélèvements passifs ou actifs (Periago et al, 1996 ; Batterman et al, 2002 ; Gouin et al, 2005). Mais une fois les prélèvements réalisés, les composés piégés seront restitués par extraction thermique ou par extraction mécanique (solvant), et ensuite analysés avec les techniques analytiques appropriées.

Les différentes techniques d'échantillonnage de COV présentent toutes des avantages (faible coût, simple d'utilisation, ...) et inconvénients (perméabilité, transparence, coût, ...) selon le conteneur choisi. Actuellement il n'existe pas de méthode universelle pour l'analyse des composés organiques volatils. En effet, la technique d'échantillonnage dépend de nombreux paramètres à prendre en compte pour mener à bien des études sur les COV. Il faut notamment connaître le type de l'étude (quantitative, qualitative, suivi des émissions), le milieu de l'étude (air intérieur, milieu rural ou urbain, ...) et avoir une idée des polluants émis et de la réactivité du milieu. En fonction de tous ces paramètres, il est alors nécessaire d'adopter la meilleure technique d'échantillonnage en fonction des moyens disponibles, des objectifs et du contexte de l'étude.

## **II. L'échantillonnage sur support solide**

Cette technique de prélèvement, très répandue est une des méthodes les plus employées pour les études de COV et notamment au sein de notre laboratoire. Pour les COV deux techniques

sont utilisées : les prélèvements actifs sur Tenax et DNPH (COV carbonylés) et les prélèvements passifs sur SPME.

## 1. Prélèvement des composés organiques volatils

### 1.1. Echantillonnage actif

L'échantillonnage des COV se fait à travers de cartouches en acier inoxydable contenant 200 mg de Tenax (2,6 diphénylparaoxyphénylène). On utilise cet adsorbant pour son fort caractère hydrophobe et sa grande stabilité à haute température. De plus, il permet de piéger correctement une large gamme de composés dont les BTEX et les alcanes (Zabiegala et al, 2002 ; Widequist et al, 2003).

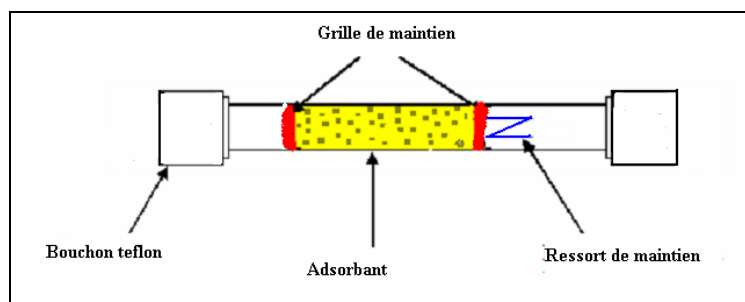


Figure 7 : Schéma d'une cartouche d'adsorbant

Le remplissage des cartouches se fait à l'aide d'une presse, après introduction d'une grille de maintien dans les cartouches. 200 mg de Tenax sont aspirés puis une deuxième grille est placée dans le but de retenir l'adsorbant. Afin de consolider le dispositif, on place un ressort.

Les cartouches doivent être régénérées après chaque utilisation. Pour cela, elles sont placées sur un support parcouru par un flux d'azote dans un four chauffé à 300°C. Il faut contrôler le temps de régénération car il a une influence importante sur la qualité des cartouches. En général, une régénération d'une à deux heures suffit. Une fois que la régénération est terminée, les cartouches sont fermées hermétiquement par des bouchons téflon.

Pour éviter tout problème de diffusion passive et de réaction secondaire la durée de stockage des cartouches ne doit pas excéder deux à trois semaines. Au bout d'une cinquantaine d'utilisations, il est nécessaire de changer l'adsorbant car son efficacité n'est plus maximale.

Un paramètre essentiel à déterminer avant l'utilisation des adsorbants pour l'échantillonnage d'une atmosphère est le volume de perçage. Ce volume de perçage est défini comme le volume du mélange d'une atmosphère passant à travers l'adsorbant, au delà duquel l'adsorption de l'espèce n'est plus quantitative c'est à dire le volume d'échantillon prélevé au delà duquel la capacité de piégeage du support est dépassée.

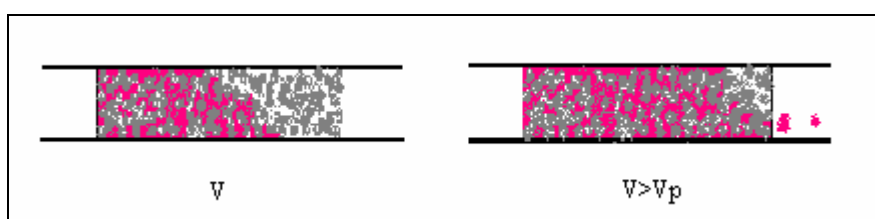


Figure 8 : Détermination du volume de perçage

Il dépend de la température d'adsorption, de la concentration et du débit du flux gazeux. Ce volume étant spécifique à un composé, le volume de perçage choisi sera celui obtenu pour le composé le plus volatil. De nombreuses études sont réalisées pour déterminer les volumes de perçage des COV sur les adsorbants ( Kroupa et al, 2004). Comme il est nécessaire de ne pas dépasser ce volume pour les prélèvements, des études ont été réalisées et ont permis de définir un volume de prélèvement de 3 L (Colomb, 2002).

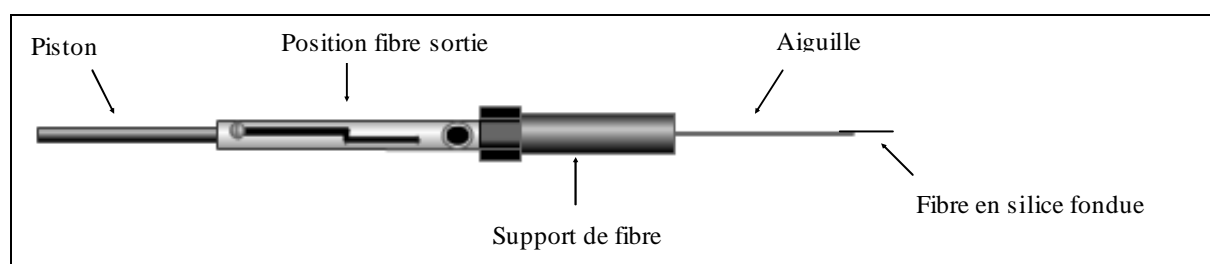
### ***1.2. Echantillonnage passif : sur fibres SPME***

La Micro Extraction en Phase Solide est une technique de préparation d'échantillons mise au point à l'université de Waterloo (Ontario, Canada), lauréat en 1994 pour sa conception novatrice. Par définition, « la micro extraction en phase solide est une nouvelle méthode d'extraction sans solvant de molécules organiques plus ou moins polaires, volatiles ou non, à partir d'échantillons aqueux, solides ou gazeux, même à l'état de traces. Les composés sont extraits par adsorption sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère. » (Burgot et Pellerin).

La technique SPME repose sur un équilibre d'adsorption s'établissant entre une phase polymère et une matrice (liquide ou gazeuse), qui contiennent des composés organiques à analyser. Cette adsorption est assurée en exposant la fibre à la matrice soit par immersion, soit par exposition directe à une atmosphère.

La technique de SPME a été développée pour l'analyse des composés organiques dans une matrice aqueuse (Belardi et Pawliszyn, 1989 ; Arthur et Pawliszyn, 1990) et aujourd'hui elle est employée pour l'analyse de l'air (Chai et al 1993 ; Chai et Pawliszyn, 1995) et plus particulièrement pour le prélèvement des Composés Organiques Volatils (COV) et semi volatils (COsV), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les composés odorants (Nielsen et Jonsson, 2002 ; Davoli et al, 2003).

La fibre SPME se compose d'une fibre de silice fondue (chimiquement inerte de diamètre variable) imprégnée d'une phase stationnaire, fixée à un support en acier inoxydable à l'intérieur d'un support (Figure 9). Elle est très simple à utiliser. La fibre est exposée au milieu pendant un temps T de prélèvement où les composés sont adsorbés, puis l'analyse se fait directement par l'introduction de la fibre dans l'injecteur de la chromatographie gazeuse où les composés sont alors désorbés thermiquement. Elle est réutilisable une centaine de fois, mais entre chaque prélèvement, il faut la régénérer à 250°C sous flux d'azote pendant 15 minutes. L'élévation de température réduit considérablement le temps de désorption de la fibre, ainsi qu'une réduction de la traînée des pics (Langenfeld et al, 1996).



**Figure 9 : Schéma d'une seringue SPME et de son support**

Cette technique de prélèvement peut être sélective en fonction du type de fibre utilisée pouvant répondre aux besoins des diverses études de COV. En effet chaque type de fibre possède des caractéristiques qui lui sont propres telles que la nature du revêtement, la taille et la polarité de la fibre et les composés à adsorber (Annexe II).

Cette technique possède de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles souvent lourdes à mettre en œuvre et aussi des inconvénients (Namiesnik et al, 2000).

Parmi les avantages on retrouve principalement :

- l'absence d'utilisation de solvants et de matériel sophistiqué,
- une sélectivité liée au choix de la fibre (polymère),
- une durée de la fibre relativement longue, utilisable une centaine de fois (50 fois pour les autres adsorbants),
- l'absence d'étapes de désorption ou d'extraction puisque la fibre est introduite directement dans l'injecteur du GC,
- un temps d'exposition relativement court,
- une facilité d'utilisation,
- une technique de prélèvement applicable à des échantillons gazeux ou aqueux.

En ce qui concerne les inconvénients on retrouve :

- une fragilité de la fibre,
- des problèmes de détection pour les produits lourds,
- une difficulté du choix de la fibre pour l'étude concernée.

## **2. Prélèvement des composés carbonylés**

Les composés carbonylés sont aussi piégés par adsorption sur support solide (cartouche DNPH, tableau 9). La méthode utilisée est basée sur la réaction des composés carbonylés avec la 2,4-Dinitro phénylhydrazine (2,4-DNPH). Chaque composé carbonylé réagit en présence de DNPH en formant le dérivé de 2,4 dinitrophénylhydrazone correspondant (Figure 10). Les hydrazones formées seront ensuite éluées (par un volume précis d'acétonitrile, ACN) et analysées par chromatographie en phase liquide avec détection UV (365nm).

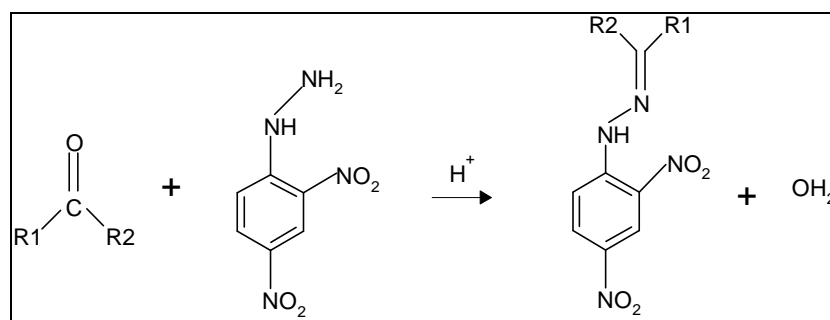


Figure 10 : Réaction d'un composé carbonylé avec la DNPH

Volume	0.7 mL
Taille des particules	55 à 105 µm
Efficacité de collecte	> 95% pour débit de prélèvement > à 2L/min
Quantité de DNPH et de silice	0.35g / cartouche (1.0 mg de DNPH)
Température d'utilisation	10°C à 100°C
Dimensions	4.3 cm longueur totale
	2 cm de diamètre extérieur
	1 cm diamètre intérieur
	0.9 cm de longueur

Tableau 9 : Caractéristiques des cartouches DNPH

### 3. Le système automatique de prélèvement

L'appareil de prélèvement, le « SASS » (Smart Automatic Sampling System), est né de l'association du GRECA et de TERA-Environnement, société d'essaimage issue du GRECA. Cet appareil très élaboré et très simple d'utilisation permet une automatisation complète des prélèvements.

Il est constitué :

- d'un système de quatre rampes, qui permet de maintenir les tubes de prélèvements, d'assurer leur isolement par rapport à l'atmosphère et de permettre leur sélection lors des échantillonnages,
- d'une pompe à membrane de grande capacité, qui assure par aspiration le débit d'air nécessaire aux prélèvements,



- d'un débitmètre massique de haute précision qui fixe et régule parfaitement le débit lors des prélèvements. Il maintient le débit de consigne constant quelles que soient les pertes de charge imposées : échelle de 0 à 2 L/min,
- d'un calculateur intégré dont les fonctions sont : la mémorisation du programme conçu par l'utilisateur ; le déclenchement et la surveillance des séquences de prélèvement aux heures et dates définies ; la détection des défauts de fonctionnement liés aux coupures de courants ; l'enregistrement et la mémorisation des paramètres nécessaires à la validation de l'échantillon (dates, heures, durée d'échantillonnage, débit, température PELTIER (option)) ; et enfin la communication avec l'interface de programmation installée sur PC,
- d'un logiciel de communication présent sur un ordinateur. Cette interface informatique permet de réaliser : la programmation du calculateur intégré au SASS, la récupération des données mémorisées en fin de programme et le suivi en temps réel du déroulement du programme.

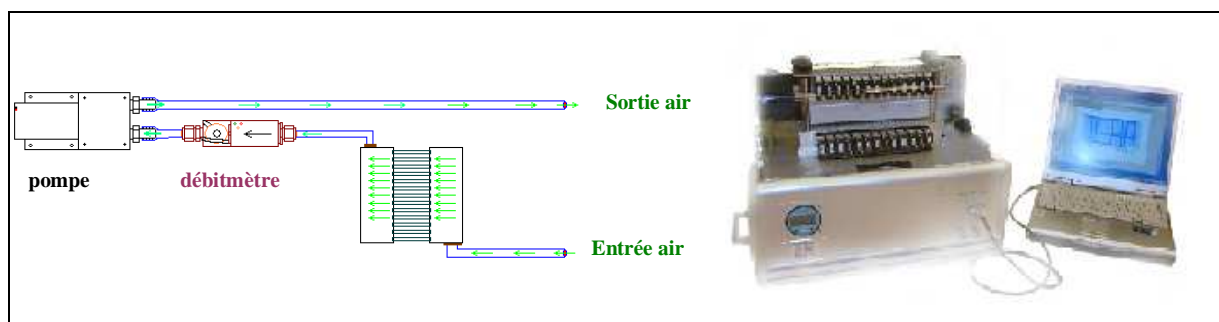


Figure 11 : Schéma et photographie du SASS

Les électrovannes du système sont toutes en téflon, un matériau inerte permettant de limiter l'adsorption des COV. Cet artéfact provoquerait une contamination de la ligne de prélèvement et pourrait engendrer une erreur sur les concentrations de produits prélevés.

Les deux premières rampes du SASS permettent le prélèvement des COV sur cartouches Tenax ; les deux autres servant à l'échantillonnage des composés carbonylés sur des cartouches DNPH.

Ce système de prélèvement automatique est un système que l'on peut utiliser lors de campagnes de prélèvements intensives (POVA, POLLution des Vallées Alpines), ou continues

et aussi pour réaliser des étalonnages en le connectant par exemple à une chambre de simulation atmosphérique (Rouvière et al, 2004).

### **III. Techniques analytiques**

De la même manière que pour le choix de la technique de prélèvement des COV, il n'existe pas de technique d'analyse universelle, les méthodes étant très nombreuses en chimie analytique.

	<b>Techniques d'analyse</b>
<b>Concentration</b>	Absorption Adsorption
<b>Récupération</b>	Désorption Extraction
<b>Séparation</b>	Chromatographie liquide (HPLC) Chromatographie ionique (CI) Chromatographie gazeuse (CG)
<b>Détection, identification et quantification</b>	Spectroscopie infra-rouge (IRTF) Spectroscopie ultra violette et visible (UV) Spectrofluorométrie Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) Spectrométrie de masse Spectroscopie d'émission atomique

**Tableau 10 : Techniques analytiques utilisables pour l'échantillonnage, la séparation et l'identification des COV (Le cloirec, 1998)**

Le choix de la technique analytique va dépendre essentiellement de la famille de polluant étudiée et de l'ordre de grandeur des concentrations des COV. Les deux plus grandes techniques analytiques utilisées pour l'analyse des COV sont la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide haute performance (Tableau 11).

<b>Technique analytique</b>	<b>Famille chimique</b>
<b><u>CPG</u></b>	Hydrocarbures aliphatiques
	Hydrocarbures aromatiques (mono ou polycycliques)
	Hydrocarbures halogénés
	Esters
	Cétones
	Alcools
	Ethers
	Composés chlorés
<b>HPLC</b>	Aldéhydes
	Acides
	Cétones
	Anhydrides
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques

**Tableau 11 : Utilisation des techniques analytiques en fonction de la famille chimique des COV**

## **1. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse GC/MS**

Une fois les prélèvements réalisés, les cartouches d'adsorbants sont analysées. La première étape consiste à libérer les COV piégés sur l'adsorbant par désorption thermique à l'aide d'un système adapté : le turbomatrix (Perkin Elmer). Ensuite, les COV vaporisés sont envoyés par une ligne de transfert à la colonne chromatographique couplée à la spectrométrie de masse (Turbo Mass GOLD - Perkin Elmer). Enfin, pour toutes ces analyses des conditions analytiques ont été optimisées.

### ***1.1. Le désorbeur thermique***

Les cartouches sont placées sur un carrousel. L'une après l'autre elles sont chauffées dans un four et traversées par un flux d'hydrogène (qui passe à l'intérieur de la cartouche) pour désorber les composés piégés. Les composés sont envoyés par une ligne de transfert vers le chromatographe en phase gazeuse à la sortie du désorbeur.

### **1.2. Le couplage GC/MS**

#### **La chromatographie en phase gazeuse**

C'est une méthode permettant la séparation puis, la détection des différents composés contenus dans l'échantillon. Cette partie se compose de plusieurs éléments :

- ✓ d'un injecteur, qui est dans notre cas le désorbeur,
- ✓ d'une colonne à phase liquide stationnaire qui assure la séparation des composés par partage entre le gaz vecteur (hydrogène phase mobile) et la phase liquide,
- ✓ d'un four qui permet de monter graduellement la température à l'intérieur de la colonne,
- ✓ d'un détecteur, en l'occurrence ici le spectromètre de masse, qui permet d'identifier les composés.

#### **La spectrométrie de masse**

C'est une méthode qui repose sur la détermination des masses des composés atomiques ou moléculaires dans la source. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes dans l'échantillon analysé.

Plusieurs phases étapes sont nécessaires :

- ✓ l'ionisation : l'espèce étudiée est vaporisée et ionisée par impact électronique dans la source de l'appareil par un des procédés existants. S'il s'agit d'un composé moléculaire, il apparaît un mélange d'ions issus de la fragmentation de la molécule de départ,
- ✓ l'accélération : sitôt formés, les ions sont extraits de la source, focalisés et accélérés par des lentilles, ce qui accroît leur énergie cinétique,
- ✓ la séparation : les ions sont ensuite triés suivant leur rapport  $m/z$  (masse de l'ion fragmenté par rapport à la charge) par l'analyseur (filtre quadripolaire),
- ✓ la détection : un détecteur sensible aux quantités de charges électriques est soumis à l'impact des ions,
- ✓ le traitement du signal : le signal en sortie de l'appareil conduit au spectre de masse. Le spectre de masse représente sous forme graphique l'abondance des ions sur la base de leur rapport masse/charge. Il traduit la présence d'un grand nombre d'espèces individuelles qui se sont formées et qui composent la plus infime quantité de tout échantillon analysé.

### 1.3. Paramètres des analyses

Les paramètres d'utilisation c'est-à-dire les conditions chromatographiques, les paramètres de masse et les conditions de désorption thermique du GC/MS sont répertoriés dans les tableaux suivants.

Température de désorption	300°C
Durée de désorption	10 min
Piège secondaire	Adsorbant : Tenax 60/80 Mesh Flash thermique -30° à 300°C Maintient piège à 300°C pendant 5min

**Tableau 12: Conditions de désorption thermique**

Programmation en température du four	50°C pendant 5min 5°C/min jusqu'à 250°C 250°C pendant 5min
Colonne chromatographique	Perkin Elmer PE-5MS Longueur 50m diamètre 0,25 mm ID épaisseur 1µm
Gaz chromatographique	Hydrogène Débit : 1 mL/min

**Tableau 13 : Conditions chromatographiques**

Balayage en masse (m/z)	35-350
Scan time	0,5 s
Interscan delay	0,03 s
Impact Electronique	70 eV
Température Source	180°C
Durée de l'analyse	47 min

**Tableau 14 : Paramètres de masse – méthode full scan**

Masses balayées	45,57,68,78,91,93,105,120,136
Dwell	0,1 s
Durée de l'analyse	47 min

**Tableau 15 : Paramètres de masse – méthode SIR**

Tous ces paramètres sont optimisés pour une étude donnée et une gamme de composés à analyser. Les paramètres présentés ci-dessus sont ceux qui sont généralement utilisés. Si au cours d'une étude ces paramètres venaient à varier les informations seront données.

## 2. Chromatographie liquide haute performance

La chromatographie liquide haute performance est une méthode analytique très sensible pour l'analyse des aldéhydes, cétones et HAP.

L'appareillage est constitué :

- de plusieurs réservoirs de phase mobile qui contiennent des solvants purs (ici acétonitrile et eau),
- d'un formeur de gradient qui permet de faire varier la quantité H<sub>2</sub>O/ACN,
- d'une pompe qui permet de délivrer des débits constants tout au long de l'analyse,
- d'un système d'injection qui comporte une boucle d'échantillonnage,
- d'une colonne remplie, C18 ou Si(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>-CH<sub>3</sub> à phase stationnaire de type très peu polaire et de technique dite phase inverse,
- d'un détecteur UV, qui mesure l'absorption de la lumière par le produit en sortie de colonne, l'absorbance est proportionnelle à la concentration des composés, ce qui permet une analyse quantitative.

Les paramètres d'analyse sont optimisés lors d'études préliminaires (Tableau 16).

<b>Type de colonne</b>	C18 phase inverse ultra pinacple, Restek
<b>Temps d'analyse total</b>	30 min
<b>Volume injecté</b>	20 µL
<b>Débit</b>	1 mL/min
<b>Solvants d'élution</b>	ACN/H <sub>2</sub> O
<b>Mode de travail</b>	Gradient d'élution
<b>Gradient</b>	t = 0    60/40 t = 15   70/30 t = 26   100/0 t = 28   60/40
<b>Longueur d'onde de travail</b>	365 nm

Tableau 16 : Paramètres des analyses HPLC

## **IV. Préparation de standards**

Pour déterminer des teneurs en COV, il est indispensable de passer par une étape de quantification. Cette quantification est assujettie à la réalisation de mélanges standards de référence.

### **1. Pour les COV non carbonylés**

Les Chambres de Simulations Atmosphériques (CSA) permettent de créer des atmosphères standards gazeuses de concentrations connues. Le laboratoire possède deux chambres de simulation (Figure 12) :

- une CSA de 200 L permettant la réalisation de standard
- une CSA de 2 000 L, principalement utilisée pour des études cinétiques (présence de lampes UV). Cette chambre sera détaillée ultérieurement (Chapitre VI).



**Figure 12 : Photographies des CSA de 200 L (à gauche) et de 2 000 L (à droite)**

### *Préparation de standards*

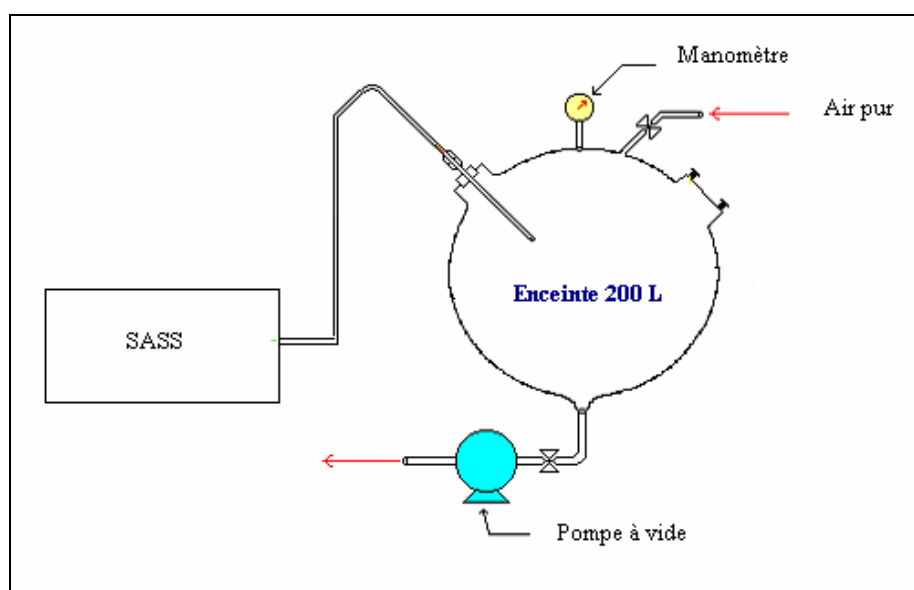
L'enceinte est mise sous vide, puis remplie d'air purifié (filtration de l'air à l'aide de sulfate de magnésium et de chlorure de calcium  $MgSO_4/CaCl_2$  afin d'éliminer toute trace d'humidité). Cette opération est réalisée plusieurs fois afin de nettoyer la chambre. Pour

s'assurer alors de la propreté de l'enceinte, on procède à un prélèvement de l'air qu'elle contient avant toute injection de produits. On parle alors de blancs d'enceinte.

Afin de réaliser l'étalonnage, on injecte un volume précis (en  $\mu\text{L}$ ) de chaque composé à l'état liquide lorsque l'enceinte est sous vide. Les composés passent alors directement à l'état gazeux et après l'injection de tous les composés, la pression de l'enceinte est ramenée à la pression atmosphérique.

On attend une demi-heure afin que l'atmosphère de l'enceinte soit bien homogénéisée. On effectue alors les différents prélèvements sur cartouches en ajustant le temps d'une série à l'autre ; typiquement 30 secondes, 1 minute, 2 minutes et 3 minutes à débit constant (100 mL/min).

Dès que les prélèvements sont finis, l'enceinte est vidée puis nettoyée plusieurs fois en mettant successivement l'enceinte sous vide et à pression atmosphérique.



**Figure 13 : Schéma de la chambre de simulation (200L) connectée au SASS**

### *Résultats de l'étalonnage*

Connaissant la concentration des composés présents dans l'enceinte à partir du volume injecté, la masse des composés piégés sur la cartouche peut être calculée. Ces échantillons sont alors analysés sur GC/MS et une droite d'étalonnage peut être établie, où est représentée l'aire chromatographique du composé obtenu en fonction de la masse piégée sur la cartouche.



La quantification des composés est alors possible car d'après les droites d'étalonnages, un facteur de réponse est calculé pour tous les composés (Aire = Facteur de réponse \* masse). Comme le spectromètre de masse est sensible, les étalonnages sont assez fréquents afin de pouvoir réaliser des quantifications correctes.

*Utilisation de cet étalonnage*

En analysant un échantillon correspondant à un prélèvement d'une atmosphère réelle, l'aire chromatographique d'un composé est associée au facteur de réponse établi lors de l'étalonnage précédent, et ainsi la masse du composé piégé peut être calculée précisément.

Connaissant la masse piégée, on peut alors en déduire la concentration en g/L dans le milieu d'analyse, et calculer la concentration en ppbv, unité utilisée en chimie environnementale ou en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

$$\text{ppbv} = \text{Concentration (ng/L)} \times \frac{\text{Volume molaire (L/mol)}}{\text{Masse molaire (g/mol)}}$$

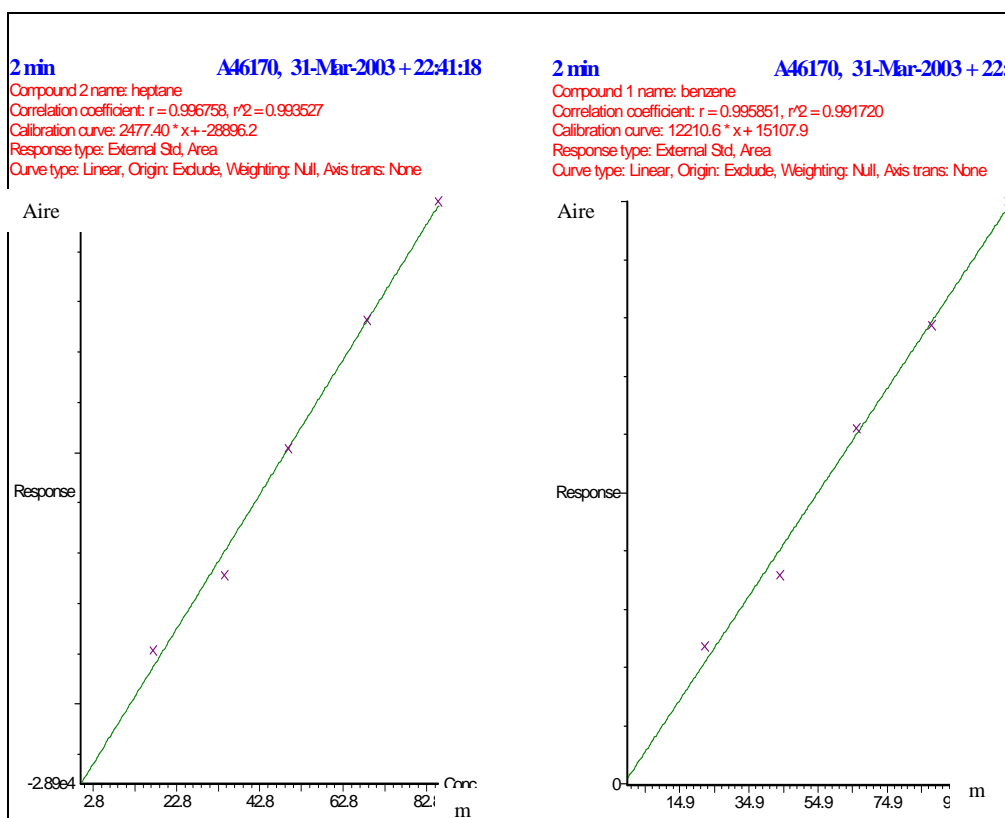


Figure 14 : Exemples de droites d'étalonnages (heptane et benzène)

## 2. Pour les composés carbonylés

Pour réaliser des étalons il est nécessaire de synthétiser des hydrazones qui servent de références pour l'analyse des cartouches par HPLC.

Le protocole expérimental de la synthèse d'une hydrazone est composé de cinq étapes :

- préparation d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 2M,
- saturation de la solution d'HCl avec de la DNPH, la DNPH étant en excès la solution est filtrée,
- formation de l'hydrazone par addition de l'aldéhyde à la solution précédente,
- filtration de l'hydrazone, avec des lavages successifs à l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée,
- séchage de l'hydrazone.

Ainsi les hydrazones de ces aldéhydes : formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde, hexanal, benzaldéhyde, butyraldéhyde, isovaléraldéhyde, acétone, octanal, décanal, nonanal et propionaldéhyde ont pu être synthétisées.

Afin de pouvoir quantifier les aldéhydes à partir des hydrazones synthétisées il est nécessaire de créer des solutions étalons de concentrations précises. La solution mère contient environ exactement 100 mg de chaque hydrazone dans 250 mL d'acétonitrile. Les solutions étalons filles de concentrations plus faibles sont ensuite préparées par dilution dans l'acétonitrile de la solution mère.

Les droites d'étalonnages sont obtenues en traçant l'aire chromatographique obtenue en fonction de la masse d'aldéhyde (en ng). Voici un exemple d'une droite d'étalonnage que l'on obtient au cours d'un étalonnage :

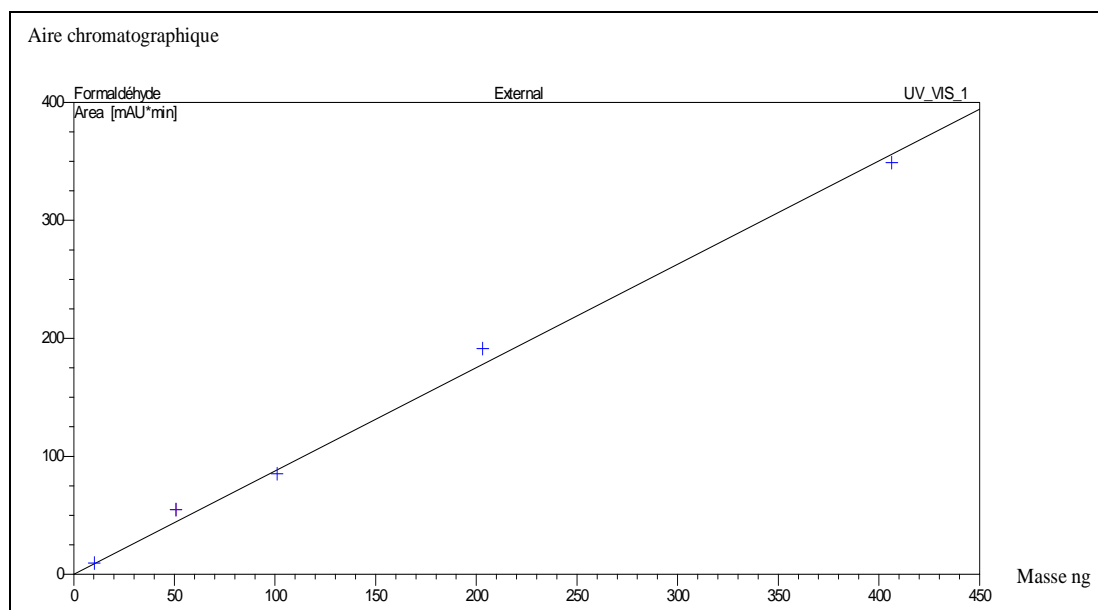


Figure 15 : Courbe d'étalonnage du formaldéhyde

## V. Détermination des concentrations de COV

### 1. Pour les cartouches remplies d'adsorbants

- Pour les prélèvements actifs tels que l'échantillonnage sur les cartouches Tenax et DNPH, la concentration est obtenue en faisant directement le rapport de la masse obtenue sur le volume d'air échantillonné :

$$C = \frac{m}{V}$$

Avec :

- C = concentration massique dans l'air échantillonné généralement en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,
- m = masse de produit analysée en ng ou  $\mu\text{g}$  (obtenue à l'aide de l'aire chromatographique et des étalons),
- V = volume prélevé en L ou  $\text{m}^3$ .

*Remarque : cette formule est utilisée aussi lors de la détermination des composés carbonylés piégés sur DNPH.*

- Pour les prélèvements passifs il faut tenir en compte en plus de la vitesse de prélèvement et du temps d'exposition :

$$C = \frac{m \times 10^6}{U \times t}$$

Avec :

- C = concentration massique dans l'air échantillonné en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,
- t = temps d'exposition en min,
- m = masse de produit analysée en  $\mu\text{g}$ ,
- U = vitesse de prélèvement du tube passif (mL/min).

La vitesse de prélèvement peut être calculé selon la formule suivante :

$$U = \frac{D \times A}{L}$$

où D = coefficient de diffusion dans l'air à 25°C,

A = section interne du tube,

L = longueur de diffusion dans le tube.

## 2. Pour les fibres SPME

Afin de calculer les concentrations des composés piégés sur une fibre SPME la première étape consiste à déterminer des coefficients de partages. Ils correspondent à la répartition des composés entre la phase gazeuse et la fibre à l'équilibre, et qui dépendent de la température.

$$K_{T_{\text{donnée}}} = \frac{C_{\text{fibre}}^{\infty}}{C_{\text{air}}^{\infty}}$$

Ensuite il faut déterminer la concentration des composés adsorbés sur la fibre. Pour cela on utilise la relation suivante :

$$C_f = \frac{m_i}{V_f}$$

où  $m_i$  correspond à la masse du composé i dans la fibre

$V_f$  correspond au volume de la phase polymère de la fibre

Les valeurs de ces volumes sont données par SUPELCO et varient suivant le type de la fibre utilisée. Par exemple le volume d'une fibre 100µm sera de 0,612 µL et pour une fibre de 7 µm de 0,0257 µL.

On peut donc en déduire ensuite la concentration du composé i présent dans l'air :

$$C_{\text{Air}} = \frac{m_i}{V_f \times K_T}$$

## **Conclusions**

Le prélèvement et l'analyse des composés organiques volatils restent assez complexes. Il faut tenir compte d'un certain nombre de paramètres indispensables pour le déroulement d'une étude tels que le choix du milieu à échantillonner, la fréquence de prélèvements, les COV ciblés, ... . En outre, les polluants sont habituellement présents à des concentrations assez basses et les étapes de détection et de quantification peuvent exiger une étape de préconcentration.

Ce chapitre a mis en évidence les diverses techniques de prélèvements et d'échantillonnage possibles des COV carbonylés ou non, avec un intérêt particulier pour le prélèvement des COV par adsorption (Tenax) sachant qu'il n'existe pas de méthode standard universelle. La technique récente de la micro extraction en phase solide est également très prometteuse et offre beaucoup d'avantages par rapport à d'autres méthodes.

## **Références**

Arthur C.L. and Pawliszyn J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Analytic Chemistry* 62: 2145–2148.

Batterman S., Metts T., Kalliokoski P. and Barnett E., 2002. Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility. *Journal of Environmental Monitoring* 4 :361–370.

Belardi R.P. and Pawliszyn J., 1989. The application of chemically modified fused silica fibres in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns, *Water Pollut. Res. J. Can.* 24, p. 179.

Berkowitz C.M., Spicer C.W. and Doskey P.V., 2005. Hydrocarbon observations and ozone production rates in Western Houston during the Texas 2000 Air Quality Study. *Atmospheric Environment*, 39, Issue 19, 3383-3396.

Burgot G., Pellerin F., *Microextraction en phase solide (SPME). Technique de l'ingénieur.* P 1430 : 1-20.

Brymer, D. A; Ogle, L. D. et al., 1996 Viability of Using SUMMA Polished Canisters for the Collection and Storage of Parts per Billion by Volume Level Volatile Organics *Environmental Science and Technology*, 30, 188-195.

Chai J. and Pawliszyn J., 1995. Analysis of environmental air samples by solid-phase microextraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 29,. 693–701.

Chai M., Arthur C.L., Pawliszyn J., Belardi R.P. and Pratt K.F., 1993. Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid-phase microextraction, *Analyst* 118, 1501–1505.

Chan C.Y., Chan L.Y., Wang X.M., Liu Y.M., Lee S.C., Zou S.C., Sheng G.Y. and Fu J.M., 2002. Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong. *Atmospheric Environment* 36 : 2039-2047.

Cheng L, Fu L, Angle RP, Sandhu HS., 1997. Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment* , 31: 239-246.

Davoli E., Gangai M.L., Morselli L. and Tonelli D., 2003. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS, *Chemosphere* 51 : 357–368.

Gouin T., Harner T., Blanchard P. and Mackay D., 2005. Passive and active air sampler as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes Basin, *Environmental Science and Technology* 39 : 9115-9122.

Jacob V., Denis I. et Foster P., 1998. La métrologie des Composés Organiques volatils (COV) : méthodes et difficultés. *Analysis magazine*, 26, n°9, 33-37.

Kaluzny, P. Étude du piégeage de composés chlorés et/ou fluorés en C1 et en C2. Réactivité de ces produits dans l'atmosphère, Thèse de doctorat de chimie, Université Joseph Fourier, Grenoble-I, 1995.

Karaisz K.G., Snow N.H., 2001 .The use of solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry for the determination of degradation products of volatile and semivolatile compounds. *Journal of Microcolumn separations*, volume 13 : 1-7

Kroupa A., Dewulf J., Van Langenhove H. and Viden I., 2004. Breakthrough characteristics of volatile organic compounds in the -10 to +170 °C temperature range on Tenax TA determined by microtrap technology. *Journal of Chromatography A*, Volume 1038, Issues 1-2, 215-223.

Kuntasal O., Karman D., Wang D., Tuncel S.G. and Tuncel G., 2005. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-

path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*, Volume 1099, Issues 1-2, 43-54.

John J. Langenfeld J.L., Hawthorne S.B. and Miller D.J., 1996. Optimizing split/splitless injection port parameters for solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, Volume 740, Issue 1: 139-145.

Le Cloirec, P.; Lemasle, M.; Martin, G., 1988. Mesures des odeurs de différents effluents : un protocole d'analyses chimiques de concentration dans divers effluents. *Pollution Atmosphérique*, juillet-septembre, 284-288.

Le cloirec Pierre, 1998. Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Ecole des mines de Nantes, Lavoisier.

Li Q.L., Yuan D.X. and Lin Q.M., 2004. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, Volume 1026, Issues 1-2, 283-288.

McClenny William, A Colon., Maribel., 1998. Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17 Evaluation of performance criteria. *Journal of Chromatography A*, 813 101–111.

Namiesnik J., Zygmunt B. and Jastrzebska A., 2000. Application of solid-phase microextraction for determination of organic vapours in gaseous matrices, *Journal of Chromatography A* 885 (2000), 405–418.

Nielsen A.T. and Jonsson S., 2002. Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction, *Journal of Chromatography A* 963 : 57–64.

Oliver K.D., Adams J.R. , Daughtrey E. H., McClenny W.A., Yoong' M.J. and Pardee M. A., 1996. Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations: Sorbent preconcentration, closed cycle cooler cryofocusing, and GC-FID analysis. *Atmospheric Environment*, 30(15) :2751-2757.



Periago J.F., Zambudio A. and Prado C., 1997. Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service stations by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 778 :263–268.

Rouvière A., Brulfert G., Chemel C., Baussand P. and Chollet J.P. Volatile organic compounds in the atmosphere of deep narrow alpine valleys: measurement and numerical modelling. 9<sup>th</sup> FECS Conference on Chemistry and the Environment A. 2<sup>nd</sup> SFC meeting on Environmental Chemistry. 29/08/04-01/09/04. Bordeaux.

Simo R., Grimalt J.O. and Albaiges J., 1993. Field sampling and analysis of volatile reduced sulphur compounds in air, water and wet sediments by cryogenic trapping and gas chromatography. *Journal of chromatography*, Volume 655, Issue 2, 163-362.

Wang, Y.; Raihala, T. S., Jackman A.P and St John R., 1996. Use of Tedlar Bags in VOC Testing and Storage: Evidence of Significant VOC Losses. *Environmental Science and Technology* 30,3115-3117.

Wideqvist U., Vesely V., Johansson C., Potter A., Brorström-Lundén E., Sjöberg K. and Jonsson T., 2003. Comparison of measurement methods for benzene and toluene, *Atmospheric Environment* 37 :1963–1973.

Zabiegała B., Górecki T., Pyzyk E. and Namieśnik J., 2002. Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. *Atmospheric Environment* 36 : 2907–2916.

Zielinska B., Sagebiel J., Harshfield G. and Pasek R., 2001. Volatile organic compound measurements in the California/Mexico border region during SCOS97. *The Science of The Total Environment*, 276, Issues 1-3, 19-31

## **Chapitre III**

# **Détermination d'une source d'émission de monoterpènes dans les vallées alpines**



## **Chapitre III**

# **Détermination d'une source d'émission de monoterpènes dans les vallées alpines**

Le 24 Mars 1999, en raison de l'accident sous le tunnel de Mont Blanc, le trafic routier entre la France et l'Italie a été arrêté dans la vallée de Chamonix (France), ayant pour conséquence le transfert de la circulation vers la vallée de la Maurienne, générant le passage de 4250 camions par jour dans cette vallée avec un arrêt total dans la vallée blanche (2130 camions). Ce report a suscité de nombreuses interrogations sur la problématique et sur l'impact réel des transports dans les vallées alpines. En effet l'évaluation de l'impact des transports sur une pollution globale nécessite divers outils tels que des données liées à un blanc analytique ainsi que la connaissance de différents traceurs représentatifs de certaines pollutions afin d'en mesurer un impact plus spécifique sur la réactivité chimique de l'atmosphère.

Ainsi pour toutes ces raisons, l'étude de la pollution et l'élaboration du programme POVA (Pollution des Vallées Alpines) sont devenues une évidence. Ce programme, qui a permis de rassembler des équipes de spécificités différentes se caractérise par quatre grandes actions (Jaffrezo *et al*, 2005) :

- ✓ dresser un état des lieux dans la vallée de Chamonix et la vallée de la Maurienne avant et après réouverture du tunnel du Mont Blanc ;
- ✓ évaluer les contributions respectives des différentes sources de polluants dans la pollution des vallées (chauffage, industries, véhicules légers, poids lourds, végétation,...) et estimer la part relative des transports routiers ;
- ✓ développer un outil opérationnel de modélisation de la qualité de l'air, spécifiquement adapté au cas des vallées alpines, qui permette de réaliser des études de scénario ;
- ✓ enfin d'initier des études d'impact de la pollution de ces deux vallées avec l'établissement de cartes d'exposition en fonction des études de scénario.

Dans ce contexte différentes campagnes des mesures de COV ont été réalisées à Chamonix dans le cadre de ce programme où il a été nécessaire de prendre en compte toutes les sources localisables et quantifiables.

Chaque COV dont on sait qu'ils sont émis par des sources biogéniques et/ou anthropiques (Guenther et al, 1995 ; Olivier et al, 1996) ont une influence spécifique importante sur la chimie de l'atmosphère. Il est bien établi que la dégradation des COV joue un rôle important dans la génération de polluants secondaires tels que le PAN, l'ozone, les aldéhydes (Atkinson, 2000 ; Jenkin et Clemitshaw, 2000), pouvant avoir un impact sur la santé humaine et sur l'environnement. Les émissions de COV liées à la végétation ont été identifiées dans le début des années 1960 (Went, 1960). En fait, les émissions biogéniques de COV constituent la plus grande partie des émissions globales mondiales, les forêts représentant 90% des sources principales émissions biogéniques (Guenther et al, 1995).

La configuration des vallées alpines très encaissées et relativement protégées des vents dominants implique une concentration des COV principalement due aux émissions locales (trafic, chauffage individuel, industries). En hiver, les émissions biogéniques sont faibles (Hakola et al, 2003) car l'activité photosynthétique des végétaux est ralentie. Cependant des concentrations anormalement hautes en monoterpènes (20% des émissions de COV) ont été mise en évidence dans la campagne de janvier 2003. Il a donc été nécessaire de déterminer l'origine de ces hautes teneurs en terpènes qui vont avoir un impact non négligeable sur la chimie globale de l'atmosphère des vallées, compte tenu de leur forte réactivité.

## **I. Présentation de la vallée de Chamonix**

Les vallées alpines sont sensibles à la pollution atmosphérique en raison des différentes sources d'émission, de la topographie (vallée étroite entourée par de hautes montagnes), et de la météorologie locale (présence d'effets de vallées et de nombreuses inversions de températures). Des études de suivi de composés organiques volatils ont déjà été réalisées dans des lieux similaires (Staudt *et al*, 1997; Goldan *et al*, 1995; Ciccioli *et al*, 1993; Pio, 1998). Aussi plusieurs programmes de recherche ont été menés sur la thématique de la pollution atmosphérique en vallées alpines tels que le projet TRANSALP, le projet Espace Mont-Blanc ou encore le programme VOTALP (Wotawa et Kromp-Kolb, 2000).

La vallée de Chamonix est profondément encaissée entre le massif du Mont-Blanc et la chaîne des Aiguilles Rouges. L'ensoleillement est limité et les conditions climatiques sont assez rudes. Plusieurs massifs du Mont blanc culminent à plus de 4 000 m, mais il y a aussi des

vallées et des cols dont l'altitude est inférieure à 1 000 m. Chamonix est la principale ville de cette vallée avec 10 000 habitants permanents, sans tenir compte des nombreux touristes. Les industries et les zones agricoles sont peu nombreuses.

Lors de la campagne POVA, quatre sites (voir Figure 16) ont été instrumentés dont le choix a été motivé par leur représentativité sur la chimie de la vallée :

- ✓ *Chamonix* : centre ville. Altitude 1030 m ;
- ✓ *Le Clos de l'ours* : zone périurbaine de Chamonix, à 2 km en aval du centre ville et près de l'entrée du tunnel du Mont-Blanc. Altitude 1040 m ;
- ✓ *Le Plan de l'Aiguille* : site d'altitude à 2 430 m ;
- ✓ *Les Houches* : site d'entrée de vallée, en amont du village, à 400 m du fond de vallée. Ce site très peu peuplé est entouré de végétation.

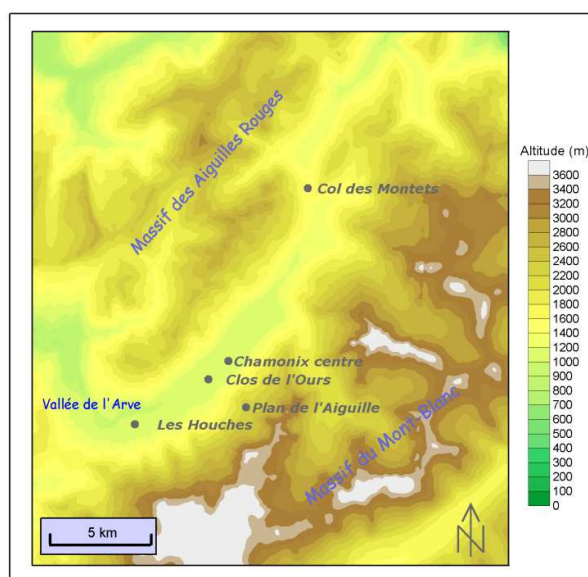


Figure 16 : Présentation des différents points de prélèvements – Vallée de Chamonix

## II. Vision globale de l'atmosphère de la vallée de Chamonix

Nous avons utilisé des cartouches d'adsorbant (Tenax) pour réaliser l'échantillonnage des COV. Voici les conditions de prélèvements applicables pour les sept jours de prélèvements dans la vallée de Chamonix (15/01/03 au 22/01/03) :

- Durée de prélèvement : 30 minutes,
- Fréquence : toutes les 2 heures, 24h /24,
- Débit : 0,1 L/min.

Les COV étudiés ont été regroupés par famille de composés dont la répartition sur les différents sites est donnée ci-dessous :

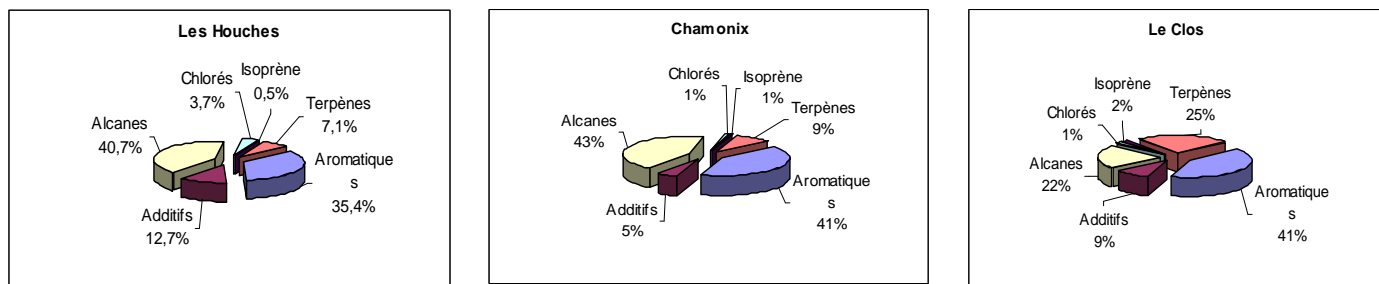


Figure 17 : Répartitions des COV sur les différents sites étudiés

On constate, d'après la figure 17, que les composés aromatiques et les alcanes sont les familles majoritairement présentes quelque soit le site échantillonné. Les concentrations moyennes obtenues pour les différents sites étudiés, sont comprises entre 6 et 25 ppbvc.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une prédominance des alcanes et des aromatiques, qui peut être attribuée à la circulation automobile. On observe également une contribution importante des terpènes comme noté précédemment, ce qui n'est pas en accord avec des études qui montrent une quasi inexistence de ces composés en période hivernale.

### III. Les terpènes

Globalement les émissions de COV proviennent majoritairement de la fermentation, des fuites de gaz naturel, de la végétation, des solvants et des transports. Dans les vallées alpines l'influence du trafic routier a déjà été mise en évidence (Prévôt et al, 2000). De plus, on sait que les BTEX sont présents dans les essences et les solvants (Fontaine, 2000) et que les

émissions d'alcane sont souvent associées à la pollution occasionnée par les diesels (Schauer et al, 2002). Néanmoins d'autres sources d'émissions doivent être prises en considération pour expliquer la présence de teneurs élevées en terpènes dans une période où la végétation est généralement au repos.

D'après la littérature, de nombreux auteurs ont déjà étudié les terpènes en milieu rural et urbain (Tableau 17). La comparaison des concentrations en terpènes obtenues au cours de ces études montre bien une spécificité du site de Chamonix, site urbain entouré de végétation.

	$\alpha$ -pinène	$\beta$ -pinène	Limonene	Site	Date	Sources
<b>Grenoble</b>	0,006	0,002	0,014	urbain	2002	Colomb, 2002
<b>Los Angeles</b>	0,28	-	-	urbain	Septembre 1993	Fraser <i>et al</i> , 2000
<b>Alabama</b>	0,69	0,40	0,69	rural	1990	Goldan <i>et al</i> , 1995.
<b>Storkow</b>	1,53	0,29	0,06	rural	1993	Ciccioli <i>et al</i> , 1993
<b>Chamonix</b>	0,26	0,17	1,29	urbain	Janvier 2003	Rouviere <i>et al</i> , 2004

**Tableau 17 : Concentrations des monoterpènes en ppbvc pour différents sites**

Ainsi la valeur élevée des concentrations terpéniques peut s'expliquer en partie par la dynamique atmosphérique des vallées. En effet, l'action combinée des inversions de températures qui empêchent la diffusion verticale, et du relief, qui élimine toute chance de dispersion horizontale, favorise l'accumulation de polluants au sein de la vallée (Annexe III). On parle alors de smog hivernal.

Plusieurs situations météorologiques influencent les phénomènes de pollution. La température, par exemple, agit sur la chimie des polluants. En effet, pour de basses températures, la volatilité de certains COV peut être réduite.



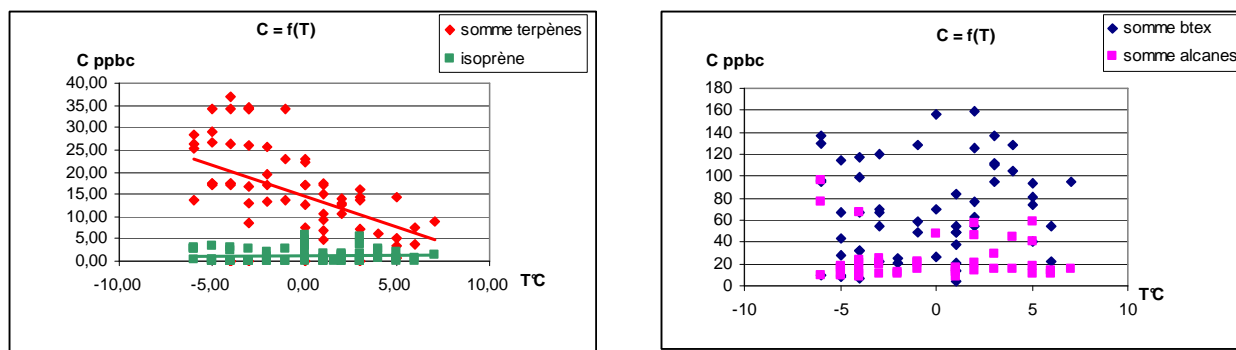


Figure 18 : Evolution des familles de composés en fonction de la température à Chamonix

D'après la figure 18, on constate que les terpènes sont reliés à la température. Plus celle-ci est basse et plus la concentration en terpènes est importante. On observe aussi que l'isoprène (qui est un hemiterpène, pouvant provenir de sources biogéniques et anthropiques) et les autres COV mesurés sont indépendants de la température. En fait ces COV dont l'isoprène sont émis de manière plus importante par d'autres sources d'émissions (autre que le chauffage) ce qui se traduit par une absence de corrélation de ces composés à la température.

Ces résultats mettent donc en évidence l'existence d'une source de terpènes spécifiquement liée à des conditions météorologiques froides, attribuable à l'utilisation du bois comme source d'énergie dans les chauffages domestiques.

#### **IV. Mise en évidence d'une source caractéristique de cette vallée : le chauffage domestique**

##### **4.1. Test des fumées**

Une étude réalisée auprès des habitants de la vallée montre qu'à Chamonix, un des modes de chauffage le plus courant est le chauffage au bois. Afin de vérifier si cette source peut avoir un impact sur la concentration des polluants, nous avons réalisé des prélèvements directement à l'émission de fumées de la combustion du bois : le pin, principale essence de la vallée à été choisi. Les résultats de l'analyse de ces fumées (Figure 19) ont montré la présence d'aromatiques (benzène, toluène, xylènes), d'alcanes (heptane, octane, nonane) et surtout des terpènes (isoprène, limonène, alpha pinène). Cette expérience met ainsi clairement en évidence que la combustion du bois peut constituer une source importante de terpènes mais il

est difficile de déterminer quelle est la part relative de cette source à la pollution globale. En effet, il faudrait faire de nombreuses expériences en prenant en compte l'âge, le type de bois mais aussi connaître avec le plus de précision possible la quantité de bois que consomment les habitants de la vallée afin de réaliser de manière continue les corrélations entre cette utilisation et la présence de COV spécifique dans l'atmosphère.

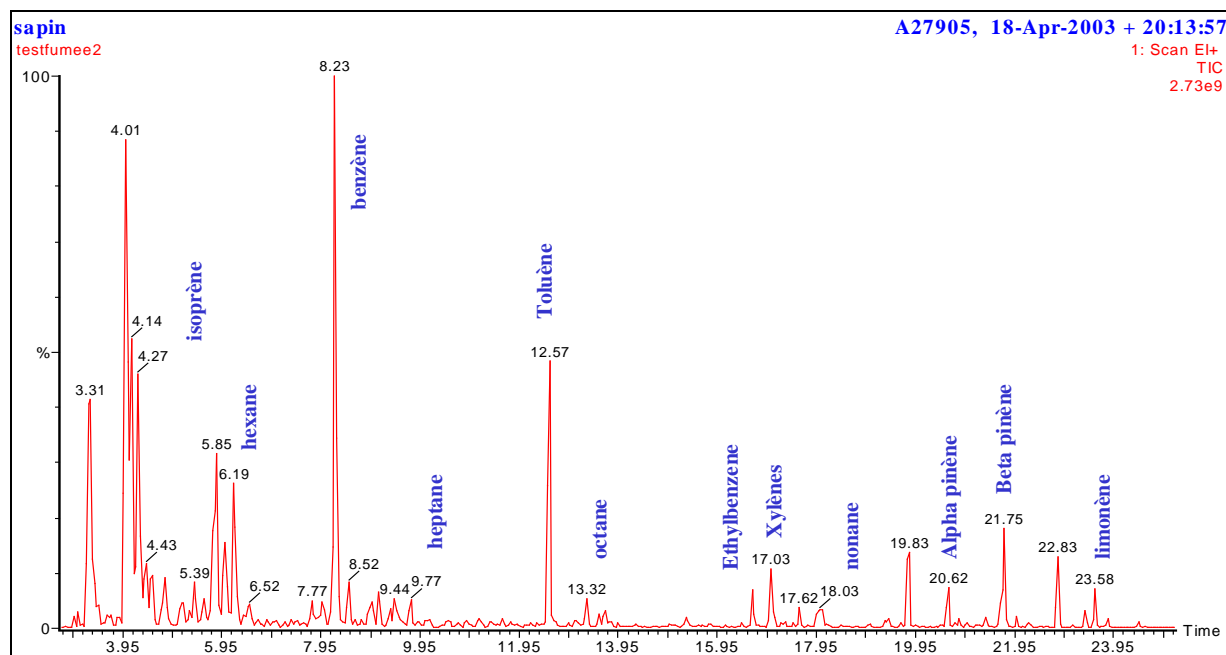


Figure 19 : Exemple d'un chromatogramme des fumées de la combustion du pin

## 4.2. Rapports de monoterpènes

D'après la littérature peu de données relatives à la spéciation des COV existe en ce qui concerne les fumées de combustion de bois. Toutefois Lobert et al (1991) ont étudié le phénomène de la combustion de la biomasse et ont calculé la quantité de COV émise par année. Schauer et al (2001) ont aussi étudié les émissions de la combustion du pin et ont pu mettre en évidence la présence d'alcane, d'aromatiques, d'HAP et des dérivés du phénol et du guaiacol.

A partir des prélèvements réalisés, des rapports de concentrations entre les terpènes ont pu être établis pour le site de Chamonix (Tableau 18). En comparant ces rapports avec ceux de la littérature (Manninen et al, 2002) les valeurs obtenues sont différentes de celles de la

végétation. Cependant, le rapport de limonène/ $\alpha$ -pinène est très proche du rapport obtenu pour la combustion. Ce résultat permet de montrer à nouveau que les terpènes, habituellement d'origine biogénique, sont bien émis par une source anthropique, liée à l'utilisation du bois comme source de chauffage.

	Végétation Finlande	Végétation Allemagne	Combustion bois	Chamonix Chamonix
<b>B-pinene/<math>\alpha</math>-pinene</b>	0.26	0.19	-	0.94
<b>Limonene/<math>\beta</math>-pinene</b>	0.59	0.21	-	3.63
<b>Limonene/<math>\alpha</math>-pinene</b>	0.11	0.04	3.11	3.42

Tableau 18. Rapports de monoterpènes pour la végétation, la combustion et Chamonix

### 4.3. Modélisation

Un système de modèles (Figure 20) a été développé pour réaliser des études sur la qualité de l'air, prenant en compte les processus chimiques et dynamiques, dans les vallées alpines (Brulfert et al, 2005a).

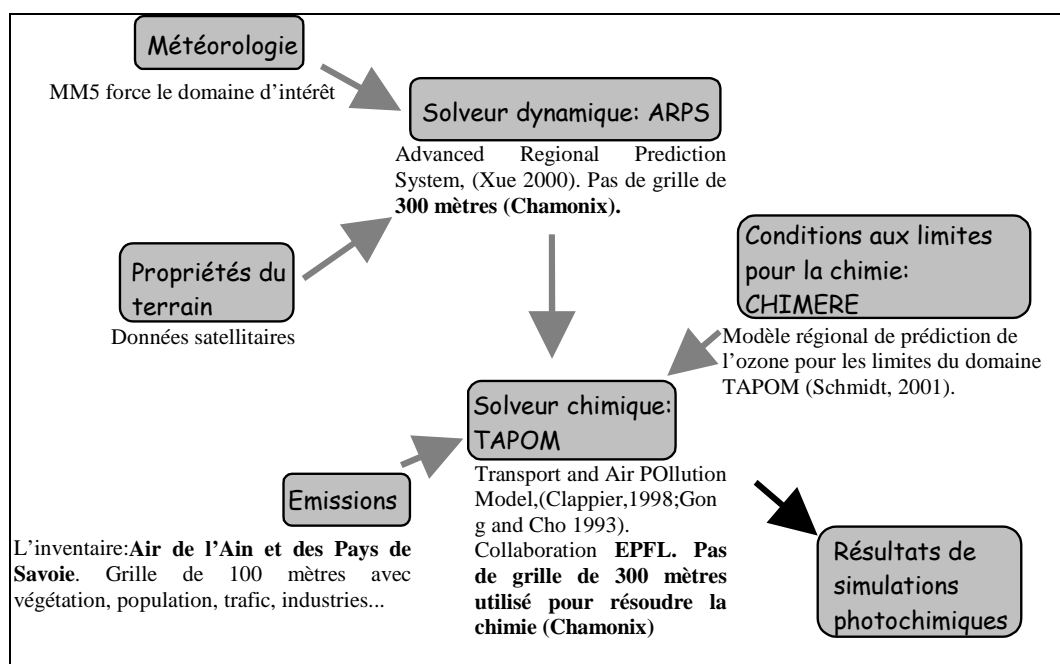


Figure 20 : Système de modèles développé pour la qualité de l'air dans les vallées alpines

Les simulations numériques présentées ici ont été réalisées avec l'Advanced Regional Prediction System (ARPS), version 4.5.2 (Xue et al., 2000, 2001). Les conditions aux limites latérales sont forcées par l'extérieur à partir de simulations à grandes échelles réalisées avec le Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesoscale Model (MM5) version 3 (Grell *et al.*, 1995). MM5 est un code non hydrostatique qui permet le calcul de la météorologie à différentes échelles. ARPS est couplé « off-line » par le modèle de chimie-transport TAPOM (Transport and Air POLLution Model) développé au LPAS de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Clappier, 1998; Stockwell et al, 1997, Gong and Cho, 1993).

Des concentrations chimiques ont été fournies par le modèle CHIMERE. La vallée de Chamonix est alors résolue sur une grille de 93 x 103 nœuds avec une résolution horizontale de 300 mètres. Les dimensions du domaine final sont donc alors de 25 x 25 km.

Les effets thermiques locaux qui gouvernent la circulation du vent dans la vallée sont correctement représentés par ARPS. Des données météorologiques mais aussi chimiques comme l' O<sub>3</sub> et les NO<sub>x</sub> ont été utilisées pour évaluer les performances du modèle (Brulfert *et al.*, 2005a). La méthodologie et les facteurs d'émissions pour l'inventaire des COV sont identiques à ceux développé pour l'inventaire des émissions de la vallée de la Maurienne (Brulfert *et al.*, 2005b).

Dans le but de valider l'hypothèse d'une source typique de terpènes, nous avons réalisé de multiples simulations en faisant varier plusieurs paramètres tels que la présence ou non du trafic routier, du chauffage domestique et des émissions régionales (Rouvière et al, 2004).

Dans le tableau suivant sont présentés les différentes sources d'émissions qui ont été prises en compte pour les simulations.

Sources anthropiques		Sources biogéniques
<i>Sources ponctuelles</i>	<i>Sources liées au trafic</i>	
Chaudières commerciales	PL	Forêts
Chaudières résidentielles	VL	Prairie
Solvants domestiques	VL ville	
Industries	Utilitaires RN	
Stations services	Utilitaires autoroute	
Héliport		

**Tableau 19 : Différentes source d'émissions prise en compte par le modèle dans la vallée de Chamonix**

Ainsi, en prenant en compte une à une les sources émettrices à l'aide du modèle il est possible de chiffrer la contribution de chacune de ces sources pour les composés organiques volatils. Les résultats obtenus pour Chamonix sont présentés dans la figure 21.

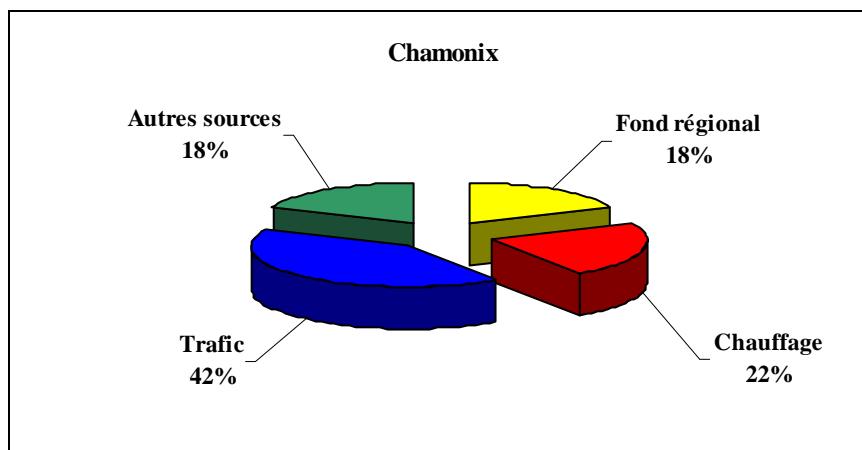


Figure 21 : Contribution des principales sources de COV à Chamonix, hiver 2003 (moyenne hebdomadaire)

L'analyse des résultats obtenus montre clairement que le chauffage domestique est une source significative de COV dans la vallée de Chamonix et plus particulièrement à Chamonix (Rouvière et al, 2006). Ces résultats viennent donc confirmer l'hypothèse d'une source d'émission bien spécifique de terpènes liée à la combustion du bois.

## Conclusions

Les travaux conduits dans le cadre du programme de POVA fournissent une série de données de mesures qui peuvent être employées dans différents modèles. Les connaissances qualitatives et quantitatives de telles émissions sont essentielles pour comprendre totalement la phénoménologie de la pollution dans une vallée alpine entourée de hauts sommets.

Les concentrations en hiver des monoterpènes étaient très hautes, dans la gamme du ppbvc. Ces teneurs s'expliquent principalement par une plus faible réactivité atmosphérique en hiver,

par la dynamique de la vallée et par l'existence d'une source anthropique spécifique : la combustion du bois.

Cette source a été mise en évidence par l'existence d'une corrélation entre la température et les concentrations en terpène, des rapports de concentrations similaires à ceux de la combustion, et la modélisation. En conséquence le chauffage domestique est une source importante d'émission de COV et doit être prise en considération dans la chimie atmosphérique, particulièrement en hiver et dans des études similaires où la végétation est importante.

On constate aussi que les fumées issues de la combustion du bois sont responsables d'émissions de multiples composés dont les COV et les HAP. Ces résultats montrent bien que la combustion du bois est une source de pollution atmosphérique non négligeable, et peut donc participer de manière significative à la pollution intérieure. Une prise en compte de l'étude de la qualité de l'air intérieur implique un approfondissement de la connaissance de la contribution des combustions en air intérieur. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier la combustion de différents types de bois afin de trouver des traceurs de combustions et de connaître les cinétiques et produits de dégradation de ces composés spécifiques, si nous voulons connaître avec plus de précision la contribution de cette source sur l'exposition des habitants d'un lieu clos et soumis à une chimie spécifique.

## **Références**

Atkinson R., 2000: Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.

Brulfert G., Chemel C, Chaxel E. and Chollet J.P., 2005a. Modelling photochemistry in alpine valleys. *Atmospheric Chemistry and Physics*, volume 5, number 9, 2341-2355.

Brulfert G., Chollet J.P., Jouve B., Villard H., 2005b. Atmospheric emission inventory of the Maurienne valley for an atmospheric numerical model. *Science of the Total Environment*, in press. Available on the editor web site.

Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A. and Sparapani R., 1993. Identification and determination of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds in forest areas of Northern and Southern Europe and a remote site of the Himalaya region by high-resolution gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography.A* 643, 55-69.

Clappier A., 1998. A correction method for use in multidimensional time splitting advection algorithms: application to two and three dimensional transport. *Monthly. Weather. Review* 126, 232-242.

Colomb A., 2002. Les composés organiques volatils dans les vallées alpines : sources, évolutions et transformations. Thèse de l'université Joseph, France.

Fontaine H., 2000. Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles: établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite. Thèse de l'Ecole des Mines de Douai, France.

Fraser M.P., Kleeman M.J., Schauer J.J., Cass G.R., 2000. Modeling the atmospheric concentration of individual gas-phase and particulate-phase organic compound. *Environmental Science and Technology* 34,1302-1312.

Goldan P.D., Kuster W.C. and Fehsenfeld F.C., 1995. Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) program 1990. *Journal of Geophysical Research* 100, 25945-25963.

Gong W. and Cho H.-R., 1993. A numerical scheme for the integration of the gas phase chemical rate equations in a three-dimensional atmospheric models. *Atmospheric Environment* 27, 2147-2160.

Grell G.A., Dudhia J. and Stauffer D.R., 1995: A description of the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesoscale Model (MM5). NCAR Technical Note NCAR/TN-398+STR, NCAR, Boulder, CO, 117 pp.

Guenther A., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W.A, Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. and Zimmerman P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100, 8873 – 8892.

Hakola H., Tarvainen V., Laurila T., Hiltunen V., Hellen H. and Keronen P., 2003. Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmospheric Environment* 37, 1623-1634.

Jaffrezo J.L., Albinet A., Aymoz G., Besombes J.L., Bonsang B., Brulfert G., Chapuis D., Chazette P., Chemel C., Chollet J.P., Colomb A., Couvert P., Cozic J., Fréjafon E., Geffroy S., Jacob V., Jambert C., Jouve B., Leoz-Garziandia E., Marchand N., Masclet P., Perros P.E., Rimetz J. and Villard H., 2005. The program POVA (Pollution des Vallées Alpines): general presentation and some highlights. Submitted to *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*.

Jenkin M.E. and Clemitshaw K.C., 2000. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34, 2499-2527.

Larssen S., Sluyter R. and Hemis C. Criteria for EUROAIRNET, the EEA air quality monitoring and information network, 1999. <http://reports.eea.eu.int/TEC12/en>



Lobert J. M., Scharffe D. H., Hao W.-M., Kuhlbusch T. A, Seuwen R., Warneck P. and Crutzen P. J, 1991: Experimental evaluation of biomass burning emissions: Nitrogen and carbon containing compounds. In *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, edited by J. S. Levine, MIT Press, Cambridge, MA, USA, 289-304.

Manninen A.M., Pasanen P., Holopainen J.K., 2002. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood, *Atmospheric Environment* 36, 1763–1768.

Olivier J.G.J., Bouwman A.F., Van der Maas C.W.M., Berdowski J.J.M, Veldt C., Bloos J.P.J., Visschedijk A.J.H., Zandveld P.Y.J. and Haverlag J.L., 1996. Description of EDGAR Version 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1°x1° grid. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Report No. 771060 002 / TNO-MEP Report No. R96/119, Bilthoven, Netherlands, 170 pp.

Pio C.A., Valente A.A., 1998 Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forests. *Atmospheric Environment* 32, 683-691.

Prévôt A. S. H., Dommen J., Baumle J. and Furger M., 2000. Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in a Alpine valley. *Atmospheric Environment* 34, 1413-1423.

Rouvière A., 2003. Etude des composés organiques volatils (COV) dans les vallées alpines. Participation au programme POVA (Pollution des vallées Alpines). DEA CPAPE.

Rouvière A., Brulfert G., Chemel C., Jacob V., Baussand P., and Chollet J.P., 2004. Volatile organic compounds in the atmosphere of deep narrow alpine valleys: measurement and numerical modelling. 9<sup>th</sup> FECS Conference on Chemistry and the Environment, 2<sup>nd</sup> SFC meeting on Environmental Chemistry, Bordeaux, France, 29/08/04-01/09/04. <http://magnet.lptc.u-bordeaux.fr/DCE9/>.

Rouvière A., Brulfert G., Chemel C., Baussand P., and Chollet J.P., 2006. Monoterpenes source emissions from Chamonix in the Alpine Valleys. *Atmospheric Environment* 40, 19, 3613-3620.

Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R. and Simoneit B.R.T., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources, 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* 35, 1716–1728.

Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R. and Simoneit B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology* 36, 3806-3814.

Schmidt H., Derognat C., Vautard, R., Beekman M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment* 35 : 6277-6297.

Staudt M., Bertin N., Hansen U., Seufert G., Ciccioli, P., Foster P., Frenzel B., and Fugit J.L., 1997. Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* (L.) under field conditions. *Atmospheric Environment* 31, Supplement 1,145-156.

Stockwell R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S., 1997. A new mechanism for atmospheric chemistry modelling. *Journal of Geophysical Research* 102, 25847-25879.

Went F.W., 1960, Blue hazes in the atmosphere. *Nature* 187, 641-643.

Wotawa G. and Kromp-Kolb H., 2000. The research project VOTALP – general objectives and main results. *Atmospheric Environment* 34, 1319-1322.

Xue M., Droegemeir K. K., Wong V., 2000. The advanced regional prediction system (ARPS) – A multi-scale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction model. Part I : Model dynamics and verification, *Meteorology and atmospheric physics*, 75, 161-193.

Xue M., Droegemeir K. K., Wong V., Shapiro A., Brewster K., Carr F., Weber D., Liu Y. and Wang D., 2001. The advanced regional prediction system (arps) – a multi-scale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction tool. Part II: Model physics and applications. *Meteorology and Atmospheric Physics* 76, 143-165.



# **Chapitre IV**

**Etude qualitative des émissions  
de combustion de différentes  
essences de bois**



## *Chapitre IV*

# *Etude qualitative des émissions de combustion de différentes essences de bois*

Depuis des millions d'années le bois est utilisé comme une source d'énergie (chauffage, cuisine). C'est un matériau qui existe et se renouvelle naturellement. Aujourd'hui le bois énergie suscite un regain d'intérêt en raison du prix grandissant des énergies fossiles, de par sa disponibilité et de ses vertus écologiques.

Le bois comme la biomasse est issue du processus de la photosynthèse. Il est considéré comme une énergie renouvelable en raison de sa durée de reconstitution qui est relativement courte (15 à 200 ans) par rapport au pétrole (100 à 450 millions d'années). De plus le bois ne contribue pas à l'effet de serre car la quantité de dioxyde de carbone dégagée lors de la combustion du bois est comparable à celle produite lors de sa décomposition. Ce qui est un atout primordial pour maîtriser les émissions de gaz à effet de serre suite au protocole de Kyoto (1997). Cependant le « bois énergie » est aussi valorisé pour d'autres raisons économiques (faible coût, économie des énergies fossiles), et environnementales (combustible naturel).

### **I. Le bois**

Selon la norme française (NF B 50-003) le bois se définit comme « un ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction, et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses ».

## 1. Les feuillus et résineux

Il existe deux grandes familles de bois, différenciées par leur structure morphologique :

- les feuillus ou angiospermes,
- les résineux ou gymnospermes.

Les feuillus possèdent des feuilles plates et larges et qui commencent à tomber à l'approche de l'hiver. Ils constituent environ les deux tiers des boisements. Les résineux comprennent environ 700 espèces que l'on trouve généralement en groupe et qui forment les grandes forêts. (Figure 22).

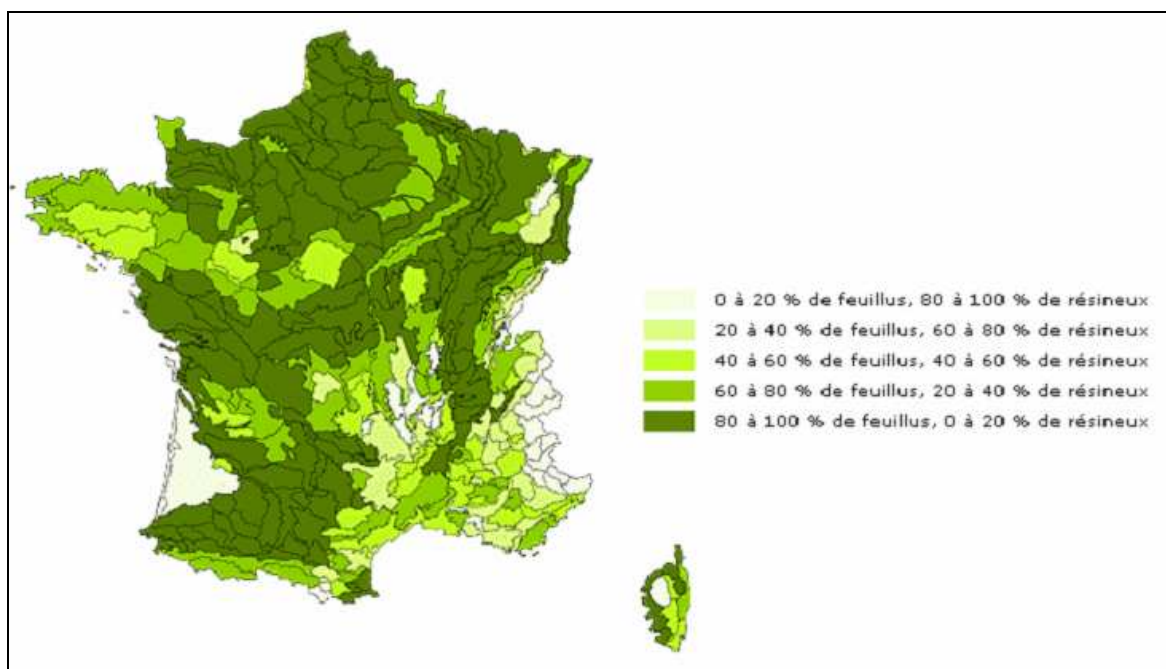


Figure 22 : Répartition des feuillus et résineux en France

Les essences de bois se distinguent notamment par leur densité. On parle aussi de bois dur ou tendre.

Le bois dur est un bois résistant, dense et lourd, qui possède un pouvoir énergétique important. Le bois dur (chêne, charme, hêtre, frêne, etc.) est plus long à sécher, plus pénible à fendre, plus difficile à enflammer, mais plus énergétique à la combustion. Ses braises et le feu dure plus longtemps. Généralement il est plus adapté au chauffage au bois, à condition qu'il soit sec (teneur en eau < 10%).

Le bois tendre ou mou (pin, sapin, peuplier, tremble, fruitiers) est peu dense, léger et possède un faible contenu énergétique. Il flambe rapidement. Ses braises durent peu, c'est pourquoi le bois tendre n'a pas d'intérêt en tant que bois de chauffage, si ce n'est pour le démarrage du feu.

## 2. La composition chimique du bois

Le bois se compose principalement de matières organiques (59%), de cendres (0,5-1%) et d'eau (40%). Les matières organiques regroupent la cellulose, l'hémicellulose et la lignine dont la composition varie selon le type de bois : bois tendre, bois dur (Tableau 20).

Composition	Bois dur	Bois tendre
Cellulose	40-50%	40-55%
Lignine	15-30%	25-30%
Hemi-cellulose	10-30%	10-15%
Autre substances	0.5-2%	0.5-2%

Tableau 20 : Composition du bois

La cellulose, constituant essentiel du bois, est incluse dans une matrice de lignine et d'hémicellulose. C'est un polymère linéaire non ramifié de l'anhydro- $\beta$ -D glucopyranose, contenant 49 % d'oxygène en masse et dont le degré de polymérisation (DP) en nombre varie de 8 000 à 10 000.

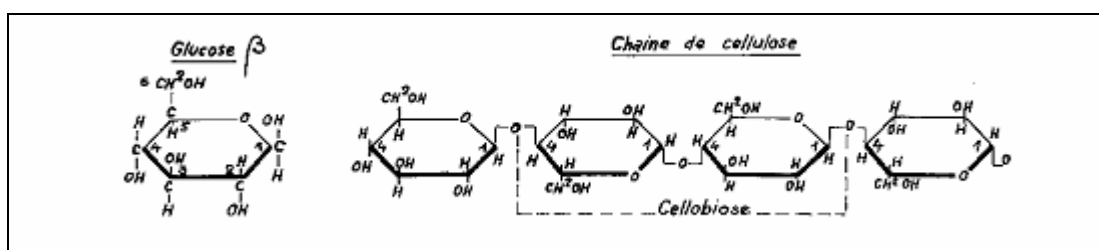


Figure 23 : Polymère de la cellulose

L'hémicellulose est constituée de macromolécules mixtes et de différents polymères ramifiés de différents oses tels que l'hexose et le pentose (Annexe IV.1). L'hémicellulose est assez



hydrophile et s'apparente à la cellulose, mais son DP est seulement de l'ordre de 100 à 200. Les sucres anhydres à 5 carbones contiennent 54 % en masse d'oxygène.

La lignine diffère complètement de la cellulose et de l'hémicellulose. Elle est composée de polymères ramifiés de structure complexe stable (phénylpropane). Les polymères composants la lignine sont des alcools : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. Ces molécules peuvent être ensuite oxydées et former des radicaux qui sont susceptibles d'interagir entre eux pour former de nouveaux composés.

D'une manière générale les résineux contiennent principalement des monomères de l'alcool coniférylique alors que l'alcool sinapylique est davantage présent dans les feuillus (Annexe IV.2).

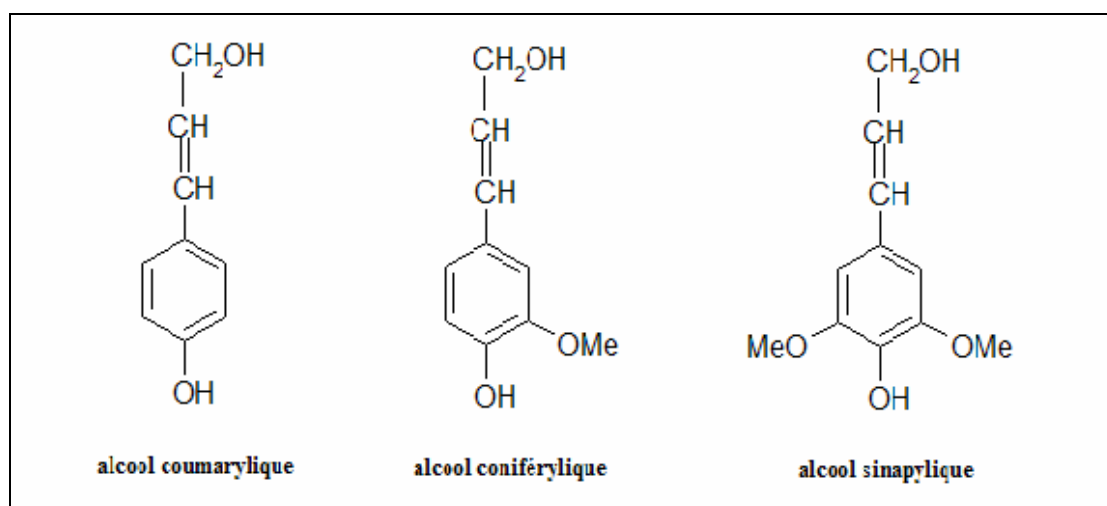


Figure 24 : Polymères composants la lignine

Etant donné que le bois est utilisé comme un moyen de chauffage, il est susceptible de participer de manière significative à une pollution intérieure. La combustion du bois met en jeu divers processus de pyrolyse gazéification entraînant l'émission de composés spécifiques.

## **II. Le phénomène de combustion**

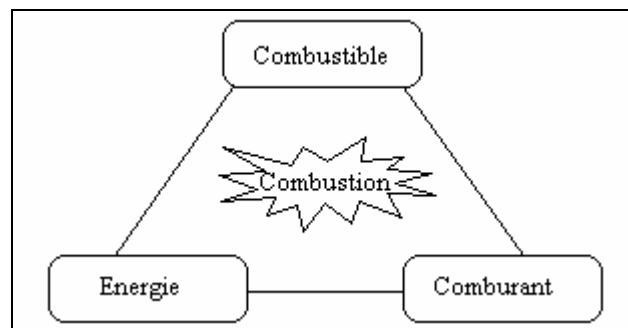
### **1. Définition de la combustion**

La combustion est une réaction exothermique correspondant à l'oxydation (partielle ou totale) d'un combustible. Elle permet de convertir l'énergie chimique contenue dans la biomasse, en chaleur, en énergie mécanique ou encore en électricité.



### **2. Principe de la combustion du bois**

Le bois est un combustible solide. Pour réaliser une combustion du bois, il est nécessaire d'associer trois éléments (Figure 25) : un combustible (charbon de bois), un comburant (oxygène) et de l'énergie (chaleur, flamme, étincelle).



**Figure 25 : Le triangle du feu**

La combustion du bois se déroule en trois phases :

- L'évaporation de l'eau : même si le bois est convenablement sec, il contient encore 15 à 20% d'humidité. Au fur et à mesure que le bois chauffe dans la chambre de combustion, l'eau s'évapore. Cette phase consomme de l'énergie thermique et plus le bois sera humide plus il faudra d'énergie ; au contraire d'un bois sec qui brûlera plus facilement. La température de cette phase ne dépasse pas 100°C.

- Le dégazage ou gazéification, qui s'effectue à partir de 200°C. L'apparition de la fumée est le signe concret de la décomposition du bois massif qui se vaporise en un nuage de gaz combustible et de gouttelettes de goudron. En présence d'air, les gaz combustibles s'enflamment. Cette phase, contrairement à la précédente, produit de la chaleur (énergie), laquelle entretient le processus. La température peut alors atteindre 800°C.
- La carbonisation. Plus la combustion du bois avance et plus les gaz et les goudrons s'évaporent du bois, il ne reste alors que du charbon. Ce charbon constitué essentiellement de carbone produit une lueur rouge, processus pyrolytique émettant peu de fumée. Ce processus est également à l'origine du monoxyde de carbone. Le seul résidu restant est la cendre si la combustion est totale.

Lorsque la combustion est complète les gaz émis sont principalement le dioxyde de carbone, les oxydes d'azotes et la vapeur d'eau. Par contre si la combustion est incomplète les émissions contiennent également du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des résidus solides (COV, HAP).

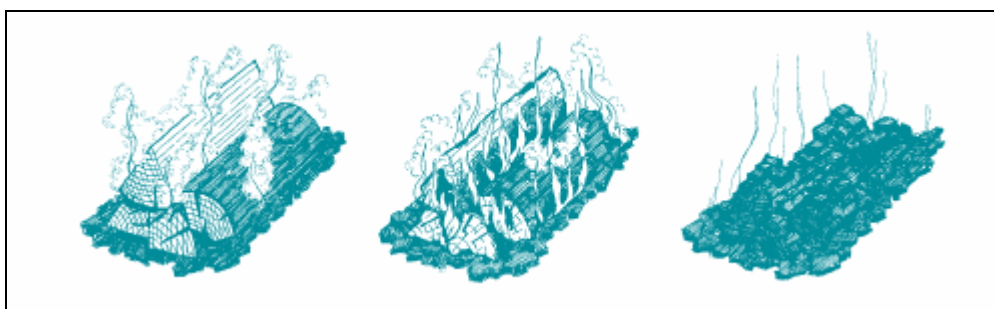


Figure 26 : Phases de la combustion : évaporation, gazéification, carbonisation

### 3. Facteurs influençant la combustion

Les émissions de combustion de n'importe que type de carburant dépendant directement de la composition chimique du carburant et des conditions de combustion.

Divers facteurs peuvent influencer le processus de combustion. On retrouve principalement :

- l'humidité. Plus le bois est sec, plus la combustion sera complète. En effet si le bois est trop humide une quantité importante de vapeur d'eau va se dégager entraînant ainsi

une diminution de l'efficacité de la combustion et une augmentation des émissions d'imbrûlés (limitation de la température de réaction),

- la température. Plus celle ci sera importante plus la combustion sera complète,
- l'air. L'excès d'air doit être bien maîtrisé afin de réguler l'oxydation du combustible au plus proche de la stoechiométrie,
- le bois. Suivant les essences de bois utilisées la combustion sera plus ou moins rapide,
- la dimension du bois. Plus les morceaux de bois sont petits et plus le processus de combustion est rapide.

#### **4. Polluants émis lors de la combustion du bois**

Parmi les contaminants présents dans les fumées de bois on retrouve : le moxyde de carbone, les COV, l'acroléine et le formaldéhyde, les particules fines (PM 2,5), les oxydes d'azotes et les HAP, dioxines et furanes (Mitra et al, 2002; Kjällstrand et al, 2000 ; Bhargava et al, 2002). Les proportions de ces constituants sont variables d'une essence de bois à l'autre et différents selon la température de combustion. Plus la température de carbonisation sera faible et plus le pourcentage de matière volatiles sera importante et inversement, plus la température de combustion sera élevée et plus le rendement de carbonisation sera important entrainant ainsi un pourcentage de matières volatiles plus faible.

### **III. Etude qualitative de combustion de différents bois**

#### **1. Dispositif expérimental et analytique**

Pour réaliser les diverses combustions des essences de bois nous avons utilisé un four de combustion dont le dispositif expérimental est représenté schématiquement ci-dessous (Figure 27).

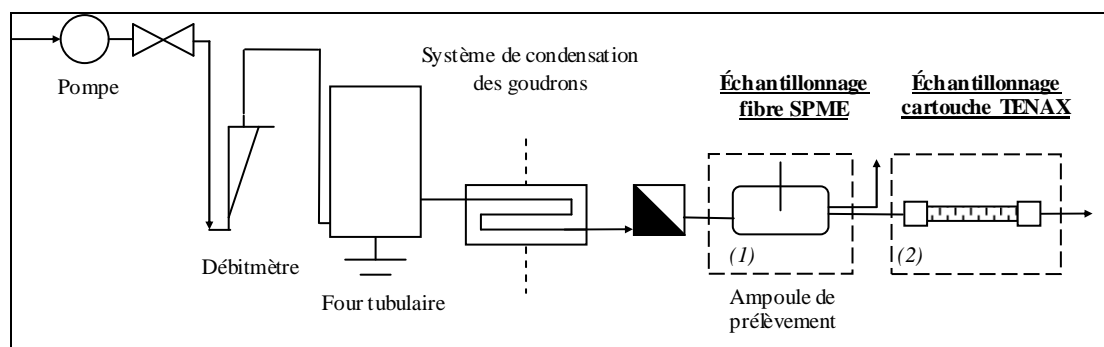


Figure 27 : Procédé de combustion et analyse

Une pompe centrifuge de prélèvement atmosphérique permet de faire circuler un débit d'air dans l'installation. Celui-ci est réglé à 5,5 ou à 12 L/min. L'air est ensuite introduit dans le four tubulaire préalablement chauffé à 500 °C. La combustion, réalisée en excès d'air, démarre dès l'introduction d'une masse donnée de biomasse (entre 0,4 et 0,5 g). Le flux d'air entraîne ensuite les fumées générées par la combustion vers le système de piégeage des goudrons (phase condensable des gaz), constitué d'un condenseur à - 4 °C suivi d'une colonne d'absorption fonctionnant avec du 1-méthoxy-2-propanol à 98,5 % (diamètre 4 cm). A l'issue de ce piégeage, les gaz non condensés sont dirigés vers une ampoule de prélèvement (diamètre 12,5 cm). Deux fonctionnements sont possibles : soit les fumées sont conservées et stockées dans cette enceinte (extraction statique), soit elles sont directement rejetées à l'atmosphère (extraction en continu). Au cours de cette étude tous les essais de combustions seront réalisés en fonctionnement statique (Annexe IV.3).

La méthode d'échantillonnage des COV peut être réalisée selon deux techniques de prélèvement différentes :

- la technique de la Micro Extraction en Phase Solide (SPME) simple, efficace et sélective. Le temps d'exposition de la fibre est de 15 minutes (Guéhenneux et al, 2002). Ces fibres permettent donc d'extraire une quantité très faible de fumées à température ambiante (1).
- La deuxième possibilité est de réaliser des prélèvements sur des cartouches Tenax disposées en sortie de l'ampoule de prélèvement (2). Les prélèvements sont réalisés à l'aide du SASS.

Une fois les prélèvements effectués, la première étape de l'analyse des échantillons est réalisée par désorption à haute température : pour les cartouches TENAX on utilise le Turbomatrix de Perkin Elmer et pour les fibres SPME on injecte directement la fibre dans

l'injecteur d'un chromatographe. Les composés piégés sur l'adsorbant sont ainsi libérés, puis séparés dans une colonne chromatographique couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS Perkin Elmer) qui fournit des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes dans l'échantillon analysé.

Les conditions de désorption thermique, de séparations chromatographiques et les paramètres de la spectrométrie de masse sont rassemblés dans l'annexe IV.4.

## 2. Les différentes essences de bois

Cinq essences de bois très secs (humidité < 7 %) utilisées pour le chauffage au bois sont étudiées. On retrouve des bois durs, mi-durs et tendres (Tableau 21).

Essences	Classe	Catégorie
Hêtre	Feuillus	Bois dur
Charme	Feuillus	Bois dur
Merisier	Feuillus	Bois mi dur
Aulne	Feuillus	Bois tendre
Pin	Résineux	Bois tendre

Tableau 21 : Essences de bois étudiées

## 3. Analyse qualitative des fumées de combustion par SPME

### 3.1. Composition des fumées

Les chromatogrammes des analyses des émissions générées par la combustion des différentes essences de bois en fonction du temps de rétention sont présentés sur la figure 28. Les chromatogrammes obtenus sont complexes et présentent un grand nombre de pics ce qui montre la diversité des produits générés obtenue selon les essences de bois.

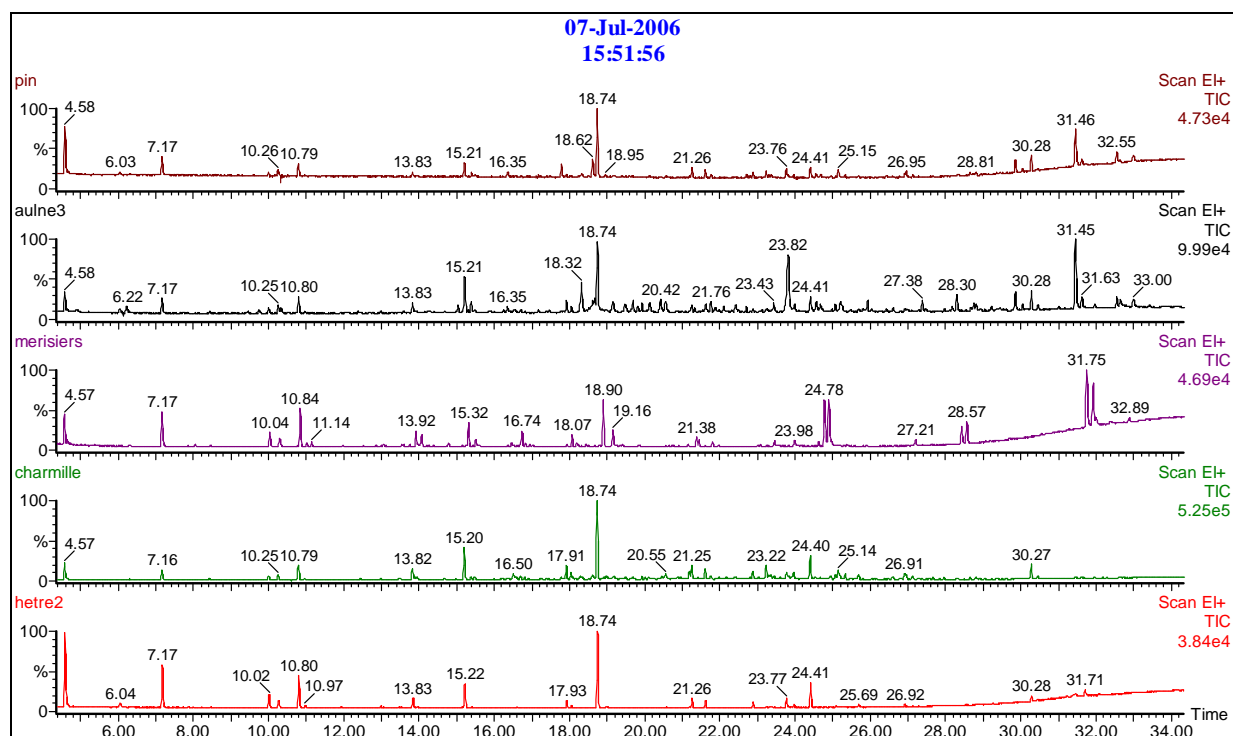


Figure 28 : Chromatogrammes issus des combustions des différentes essences de bois (SPME)

Les fumées se composent de nombreux COV appartenant à différentes classes. On retrouve principalement des alcanes (lourds), des aromatiques, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, du catéchol, du guaiacol (méthoxyphénols) et leurs dérivés. Il est donc important comme l'avait montré Guéhenneux (2003) de cibler les études sur des molécules traces. Les principaux composés présents dans les fumées de combustions de tous les bois sont répertoriés dans le tableau suivant.

	Composés	Temps de rétention
Aromatiques	Benzène	4,6
	Toluène	7,2
	Ethylbenzène	10,0
	Phénylpropane	10,3
	Styrène	10,8
	Catéchol (benzène diol)	18,3 ; 19,7 ; 19,9
Alcanes	Indane	14,8
Acides	Hexanoate d'hexyl ou Hexanoic acid hexyl ester	23,2
Alcènes	3 tétradécène	23,2
Methoxyphénols	4 méthyl 2 méthoxy phénol	20,55
	phénol 3 4 dimethoxy	21,8
	phénol 2.6 dimethoxy 4.2 propényl	28,3
HAP	Indène	15,2
	Naphtalène	18,7
	Lévoglucosan	23,8
	Acénaphtylène	24,4
	Fuorène	26,9
	Anthracène	30,3
	Phénanthrène	30,5
	Pyrène	35,6

**Tableau 22 : Composés communs aux combustions des différentes essences de bois**

La présence de ces composés et plus particulièrement des méthoxyphénols et des HAP à déjà été établie lors de nombreuses études sur différents types de combustions (Kjällstrand et al, 1998 ; Hawthorne et al, 1989). Or au cours de notre étude ce composé est un composé récurrent présent dans les fumées de combustion des différentes essences de bois. Ce résultat est en accord avec la littérature car il résulte de la décomposition de la lignine.

### 3.2. Proportions des composés

Les composés présents dans les fumées de combustion peuvent être classés suivant le protocole établi par Milne et al. (1998), en différentes classes :

primaires : caractérisés par des produits dérivés de la cellulose (alcanes, alcènes, alcools,...),

secondaires : caractérisés par les phénols, les méthoxyphénols et les oléfines,

tertiaires : caractérisés par les dérivés méthylés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques.



La proportion de ces différentes phases dépend de nombreux paramètres : la taille des copeaux de bois, la présence d'humidité, les conditions d'expériences de la combustion telles que la température, le temps de réaction ou encore la vitesse de chauffage (Encimar et al, 2002).

En fonction de ce protocole, nous avons pu établir les proportions de primaires, secondaires et tertiaires pour toutes les essences de bois (Figure 29).

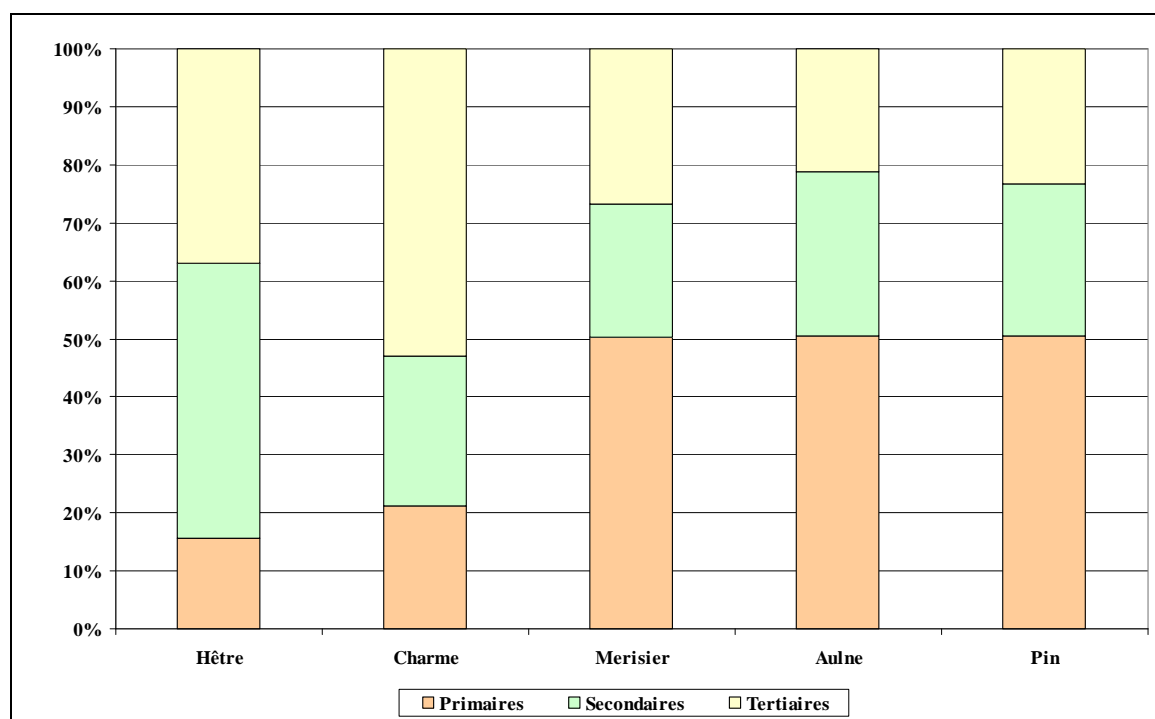


Figure 29 : Proportion des composés pour les essences de bois selon Milne (SPME)

D'après l'histogramme établi on constate à première vue que les bois tendres (aulne et pin) ainsi que les bois durs (hêtre et charme) possèdent des répartitions similaires entre les composés primaires, secondaires ou tertiaires. Le merisier, bois mi-dur, à tendance à se rapprocher de la composition des bois tendres.

Les résultats obtenus semblent logiques. En effet, plus le bois à brûler est dur, plus la combustion va être lente et plus la température de combustion va être élevée. De plus la température de combustion est directement liée au rendement de carbonisation. Ce qui signifie que pour des températures de combustion très élevées, la carbonisation sera optimale et les

produits obtenus seront principalement des composés tertiaires. Cette remarque est bien corroborée par l'analyse des répartitions primaires, secondaires et tertiaires, présentée sur le graphique précédent. En effet la quantité de composés tertiaires est plus importante dans le cas des bois durs.

#### **4. Analyse qualitative des fumées de combustion par Tenax**

*Cette partie est traitée de manière analogue à l'analyse qualitative des fumées de combustion par SPME.*

##### **4.1. Composition des fumées**

D'après la littérature il est aussi possible d'analyser les fumées de combustion même s'il existe des pertes significatives de l'information sur les composés polaires, les composés carbonylés, les alcools et alcènes (Kjällstrand et al, 2000).

Les chromatogrammes obtenus (Figure 30) sont différents d'une essence à l'autre et comportent de nombreux composés. Les principaux composés obtenus sont des aromatiques (toluène, éthylbenzène, phényéthylène), des acides (hexanoic acid éthyl ester) des méthoxyphénols, des terpènes (alpha pinène, limonène) et quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques (indène et naphthalène).

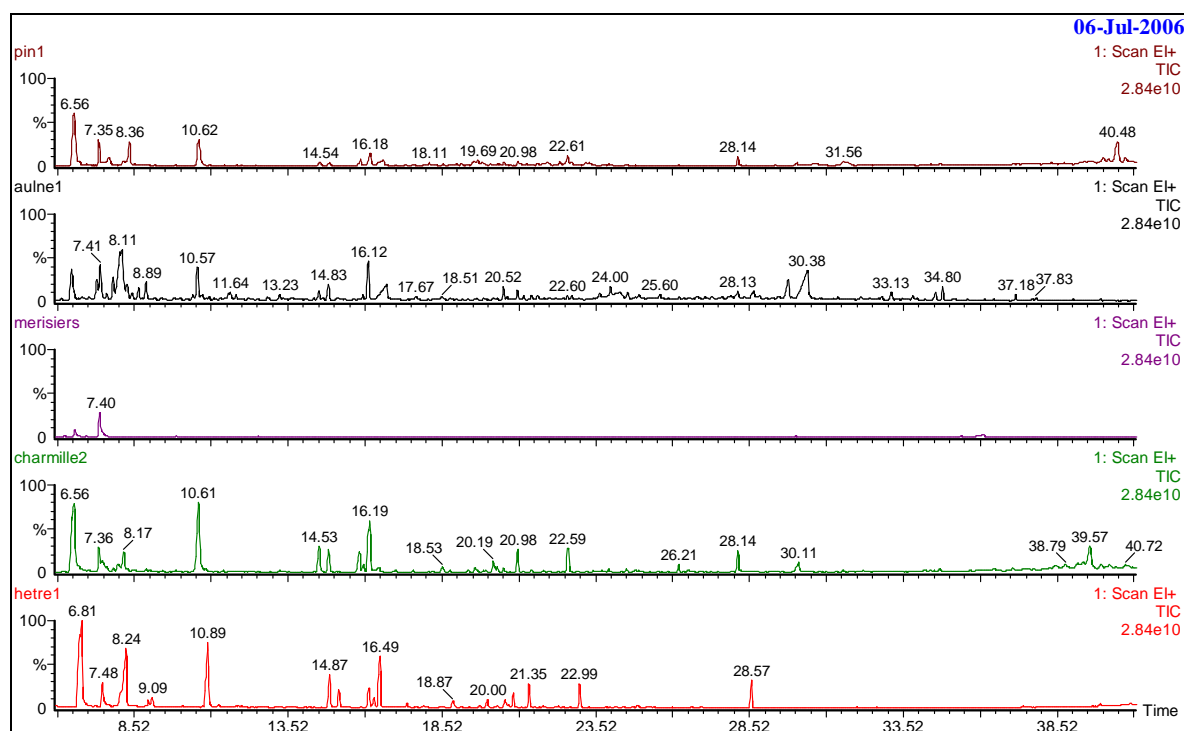


Figure 30 : Chromatogrammes issus des combustions des différentes essences de bois (Tenax)

#### 4.2. Proportions des composés

Toujours selon le protocole de Milne, les fumées de combustion des différentes essences de bois peuvent être répertoriées selon les trois classes de composés (Figure 31).

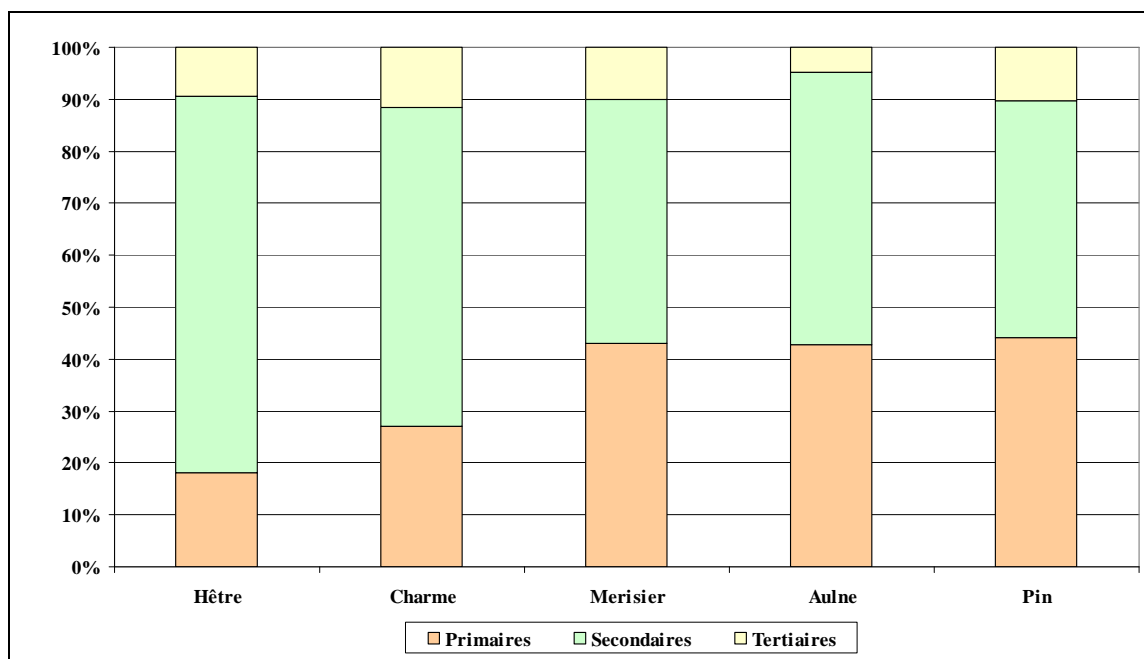


Figure 31 : Proportion des composés pour les essences de bois selon Milne (Tenax)

On constate à nouveau d'après l'histogramme des similitudes de répartition des proportions pour les bois durs et tendres.

Pour les bois durs les composés secondaires sont les composés majoritaires alors que pour les bois tendres il y a autant de composés primaires que de secondaires.

## **5. Conclusions**

Un certain nombre de composés cibles a pu être identifiés grâce aux deux méthodes d'échantillonnage. Quelques composés sont présents à la fois sur les fibres SPME (100 µm) et les cartouches Tenax tels que l'éthyltoluène, l'hexanoate d'hexyl, l'indène ou encore le naphthalène. D'autres sont plus spécifiques à une méthode de prélèvement. En effet, les composés plus lourds (tertiaires) sont plus facilement détectables et analysables par SPME (HAP : naphthalène, anthracène, phénanthrène). Le prélèvement sur Tenax est donc limité aux composés « légers » (composés primaires et secondaires). Ces résultats permettent de conclure quant à la complémentarité de ces deux techniques d'échantillonnages afin d'avoir accès à un nombre de composés le plus proche de la réalité.

Les guaiacols et syringols sont les composés prédominants des méthoxyphénols provenant des bois tendre et durs (Hawthorne et al, 1989). Ainsi nous pouvons dire que le 4 méthyl 2 méthoxy phénol, composé secondaire, est identifié comme un traceur des procédés de transformation thermique du bois, commun aux processus de combustion. Ce composé est également présent quelque soit l'essence brûlée. Ce résultat confirme donc d'autres études où ce composé a été également identifié comme un composé spécifique de la combustion du bois (Simoneit, 2002 ; Hawthorne et al, 1989 ; Ingemarson et al, 1998).

## **IV. Etude qualitative de combustion de différentes biomasses**

Dans la recherche de sources d'énergies renouvelables contribuant peu ou pas à l'effet de serre, les procédés de transformation thermochimique de la biomasse apparaissent comme une voie innovante, tant en combustion qu'en pyrolyse. Des ressources importantes de biomasse

(composés lignocellulosiques, algues, cultures agricoles non alimentaires, déchets ménagers, déjection animale) peuvent être traitées par des procédés de transformation thermique (combustion, pyrolyse, gazéification, McKendry 2002a, 2002b, Ferrasse et al. 2003) en vue d'obtenir des produits à forte valeur énergétique tels que les biocarburants de synthèse ou l'hydrogène pour l'alimentation de piles à combustible.

Les émissions gazeuses issues de ces procédés contiennent des impuretés sous forme de gaz condensables (goudrons) ou incondensables qu'il convient d'éliminer de la partie valorisable des gaz. Une précédente étude (Guéhenneux et al, 2005), menée en partenariat avec le CEA - centre de Cadarache, a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres de la pyrolyse (temps de séjour, température) sur la nature, les proportions et le rôle joué par les goudrons dans la tenue du procédé. Par ailleurs, il a été montré (Guéhenneux, 2003) que certaines molécules générées au cours de pyrolyse ou de combustion étaient caractéristiques des biomasses utilisées.

Le tableau ci-dessous rassemble ces principales molécules traces retenus dans le cas de pyrolyse de biomasse.

Classification	Composés communs	Composés caractéristiques par biomasse			
		Bois	Paille	Colza	Blé
<b>Primaires</b>	Acide hexadecanoïque	Heptanal Tetradecene 2-butanone-4-hydroxy	Heptanal	1,4,3,6-dianhydro-d-glucopyranose Tetradecene	Tetradecène
<b>Secondaires</b>	2-methoxy-4-vinyl phenol	2-methoxy-4-methyl phenol	Indene	Benzene butyl	Furanmethanol
<b>Tertiaires</b>	Bis(2-éthylhexyl)phtalate	Bis(2-éthylhexyl)phtalate	Bis(2-éthylhexyl)phtalate	di-n-octyl phtalate	di-n-octyl phtalate

**Tableau 23 : Traceurs mis en évidence lors de pyrolyses de différentes biomasses (Guéhenneux, 2003)**

L'analyse systématique de l'évolution de ces traceurs (instant d'apparition, concentrations émises) pourrait permettre de suivre au cours du temps la qualité des gaz issus de la combustion. Il serait alors possible d'optimiser ces combustions afin d'une part de faciliter les traitements de purification nécessaires à l'issue de la thermo conversion et d'autre part d'optimiser la valeur énergétique des produits de la combustion.

Dans ce but, des combustions de trois types de biomasses différentes (bois, fétuque et sorgho) ont été réalisées à 500°C dans le four tubulaire du laboratoire. L'humidité des biomasses est de l'ordre de 8%. Les gaz générés ont été recueillis et analysés en vue de rechercher et d'identifier à nouveau des molécules traces.

Les chromatogrammes des analyses des émissions générées par la combustion des différentes essences de bois en fonction du temps de rétention sont présentés sur la figure suivante.

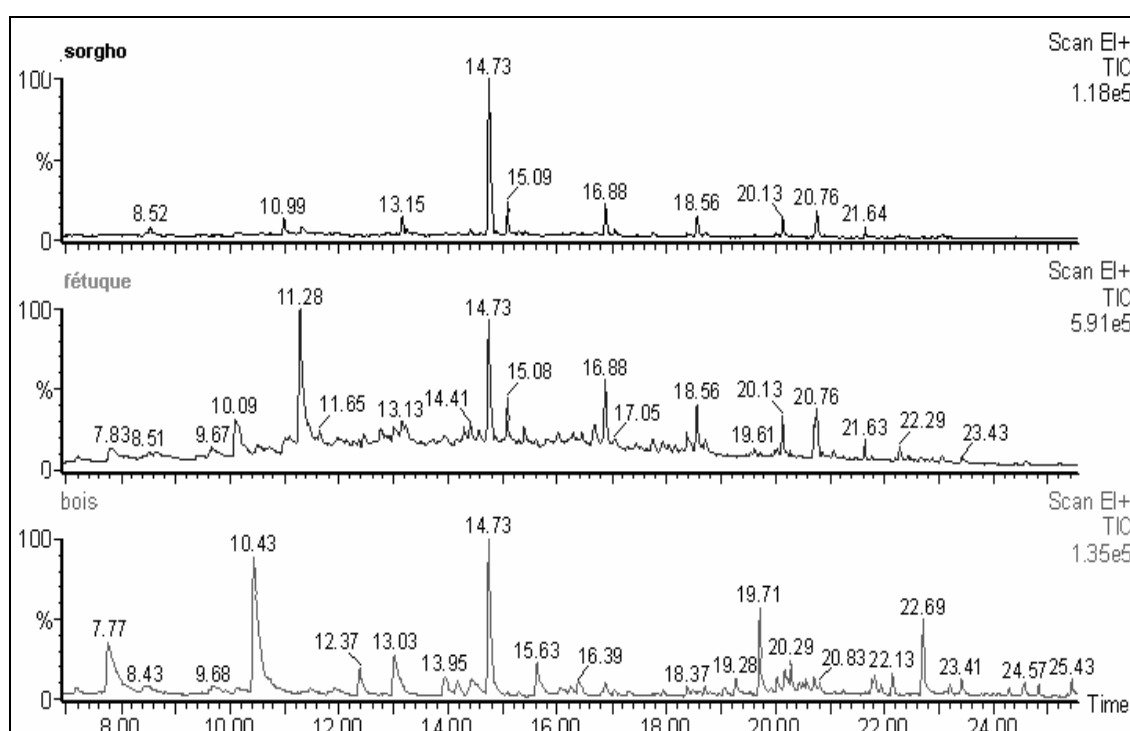


Figure 32 : Comparaison des spectres obtenus par GC/MS pour le sorgho, la fétuque et le bois

Une première analyse globale des spectres montre une différence notable entre le spectre du sorgho et ceux de la fétuque et du bois : les pics, moins nombreux et majoritairement moins intenses mettent en évidence la présence d'un moins grand nombre de composés, émis en moindre quantité.

En outre, la mise en parallèle de ces analyses permet de mettre en évidence les composés qui ont été identifiés pour les trois types de biomasse et que nous avons donc pu choisir comme composés cibles pour les études sur la combustion du bois, de la fétuque et du sorgho. Ces

différents composés sont rassemblés dans le tableau 24 ci-dessous. Certains sont communs aux trois espèces (cas du 2 méthoxy 4 vinyl phénol) d'autres bien spécifiques tels que le 2 méthoxy 4 méthyl phénol pour le bois (composé ligno-cellulosique) et du 2, 3, dihydro benzofuranne pour le sorgho (graminées).

Composé cible	bois	fétuque	Sorgho	Classification
<b>Traceurs communs</b>				
2 méthoxy 4 vinyl phénol	13,03	13,13	13,15	Secondaire
Hexanoate d'hexyl	14,73	14,73	14,73	Primaire
3 tétradécène	16,88	16,88	16,88	Primaire
2 hexadécène 3,7,11,15 tétraméthyl	20,83	20,76	20,76	Primaire
<b>Traceurs spécifiques</b>				
4 méthyl phénol	7,77	7,83	-	Secondaire
2 méthoxy 4 méthyl phénol	10,43	-	-	Secondaire
2,3 dihydro benzofuran	-	11,28	-	Secondaire

**Tableau 24 : Traceurs de combustion de différentes biomasses (temps de rétention en minutes)**

Les composés choisis issus de nos analyses appartiennent aux classes primaires et secondaires. Ceci est en accord avec les conditions de réaction (Température = 500°C) et l'interprétation déjà présentée par Milne et al (1998).

Par ailleurs, il est intéressant de comparer ce choix de traceurs de combustion avec ceux établis dans le cas de la pyrolyse par Guehénneux (2003), présentés dans le tableau 23.

Différents points sont à souligner :

parmi les composés secondaires, le 2 méthoxy 4 vinyl phénol a été identifié comme traceur commun à toutes les biomasses analysées, quelles que soient les conditions de conversions thermo-chimiques,

parmi les traceurs spécifiques, le 2 méthoxy 4 méthyl phénol a été mis à nouveau en évidence pour le bois, qu'il s'agisse de pyrolyse ou de combustion.

Il semble donc que certains composés puissent être définis comme composés cibles dans diverses conditions de conversion thermo-chimique et aussi pour toutes les espèces végétales.

## **Conclusions**

Cette étude porte sur l'analyse des émissions gazeuses générées par les procédés de combustion des différentes essences de bois et des différentes biomasses. Les analyses ont en outre été réalisées selon deux techniques : l'adsorption sur fibres SPME et l'adsorption sur cartouches Tenax. La comparaison des résultats ainsi obtenus a permis d'identifier et de définir un certain nombre de composés récurrents qui pourraient être utilisés comme traceurs de combustion.

Ces résultats pourraient donc désormais simplifier les études des procédés de conversions thermochimiques de déchets divers. En effet, les composés ciblés sont représentatifs du type de procédé mis en œuvre et du type de matière première utilisée. Il s'agit donc ensuite de relier les émissions de ces composés aux conditions de fonctionnement de la conversion thermochimique pour d'une part optimiser leurs rendements énergétiques et d'autre part envisager les étapes de purification des phases gazeuses générées.

Enfin, certains des composés mis en évidence et sélectionnés comme traceurs sont spécifiques du type de biomasse utilisée. Il est donc possible de relier la nature des composés générés à la structure morphologique et à la nature des composés présents initialement dans la biomasse. Celle-ci est en effet constituée, dans des proportions variables selon les espèces végétales :

- de composés cellulosiques et hémicellulosiques, à l'origine de produits tels que l'hexanoic acid hexyl ester, le 3 tétradécène
- de lignine, de structure moléculaire globale variable selon les espèces, mais toujours à base d'unités phénylpropane, diversement réticulées et substituées. La lignine se transforme au cours des procédés de conversions thermochimiques en produits phénoliques (guaiacol et dérivés), dont un des produits est le 4 méthyl 2 méthoxy phénol, pouvant alors être considéré comme traceur de combustion biomasse.

En outre la présence de ces traceurs en milieu intérieur peut permettre d'évaluer l'impact que peut avoir aussi l'utilisation du bois comme source de chauffage sur la qualité de l'air dans les habitations.

Enfin les émissions issues de la combustion de la biomasse (dont le bois) sont à l'origine de nombreux composés gazeux et particulaires, aussi dans l'air intérieur que dans l'air ambiant,



et qui peuvent avoir des impacts directs ou indirects (composés secondaires issus de la réactivité de ces composés) sur la santé ou sur l'environnement. C'est dans cette optique que nous avons choisi d'étudier la cinétique et les mécanismes de dégradation d'un traceur de la combustion du bois : le 4 méthyl 2 méthoxy phénol appelé couramment le p-créosol.

## **Références**

Bhargava A., Dlgogorski B.Z., Kennedy E.M., 2002. Emission of polyaromatic hydrocarbons, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans from fires of wood chips. *Fire Safety Journal* 37 : 659-672.

Chagger H.K., Kendall A., McDonald A., Pourkashanian M., Williams A., 1998. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. *Applied Energy* 60 : 101-114.

Encimar J.M., Gonzalez J. F. and Gonzalez J., 2002. Steam gasification of *Cynara cardunculus* L.: influence of variables *Fuel Processing Technology* 75 : 27-43.

Ferrasse J-H, Seyssiecq I, Roche N., 2003. *Déchets* 30 : 20-24.

Guéhenneux G., Aragon Gimeno B., Baussand P., Jacob V. and Kaluzny P., 2002. Influence of sampling conditions on solid-phase microextraction for the extraction of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons, *Polycyclic Aromatic Compound* 22 : 537–547.

Guéhenneux G., 2003. Etude des composés organiques semi volatils en milieux extrêmes par micro extraction en phase solide. Thèse de l'University Joseph Fourier, Grenoble I, France.

Guéhenneux G., Baussand P., Brothier M., Poletiko C. and Boissonnet G., 2005. Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorisation. *Fuel* 84 : 733-739.

Hawthorne S.B., Krieger M.S, Miller D.J and Mathiason M.B., 1989. Collection and quantification of methoxylated phenol tracers for atmospheric pollution from residential wood stoves. *Environmental Science Technology* 23 : 470-475.

Ingemarson A., Nilsson U., Nilsson M., Pederson J.R. and Olsson J.O., 1998. Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID. *Chemosphere* 36 : 2879-2889.

Kjällstrand J., Ramnäs O., Petersson G., 2000. Methoxyphenols from burning of scandinavian forest plant materials. *Chemosphere* 41 : 735-741.

McKendry P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 83: 37–46.

McKendry P., 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technology. *Bioresource Technology* 83: 47–54.

McKendry P., 2002. Energy production from biomass (part 3): gasification technology. *Bioresource Technology* 83: 55–63.

Milne TA., 1999. Biomass gasifiers tars. The Biomass Energy Foundation Press.

Mitra A.P., Morawska L., Sharma C., Zhang J., 2002. Chapter two : methodologies for charcterisation of combustion sources and for quantification of their emissions. *Chemosphere* 49 : 903-922.

Rouvière A, Thivel P X, Delpech F, Baussand P., 2005. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 – 2005 ISBN 2-910239-66-7, Ed. Lavoisier, Paris, France. *In press*

Simoneit B R T., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17; 129-162.

# **Chapitre V**

**Etude des émissions de COV en  
air intérieur en relation avec la  
combustion du bois**



## ***Chapitre V***

# ***Etude des émissions de COV en air intérieur en relation avec la combustion du bois***

Aujourd'hui le bois représente 15% de la consommation énergétique de la planète. Environ 50% du bois récolté dans le monde est utilisé soit pour le chauffage soit pour la cuisson des aliments.

En France, La consommation de bois énergie est estimée à environ 9 Mtep depuis 30 ans, avec une consommation domestique assez stable depuis plusieurs années de l'ordre de 50 millions de stères soit 7 Mtep/an. En effet la consommation du bois s'est accrue depuis plusieurs années, devenant la deuxième source d'énergie après le fioul pour le chauffage des maisons individuelles. Une maison individuelle sur deux possède un système de chauffage au bois qui est souvent utilisé comme chauffage d'appoint

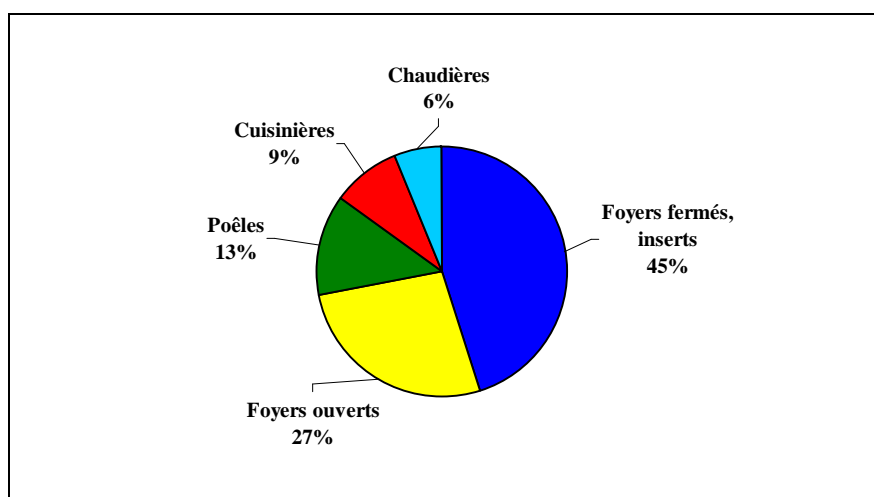
Suite au protocole de Kyoto en 1997, de nombreux pays dont la France se sont résolus à maîtriser les émissions de gaz à effet de serre. Pour cela, le développement du bois énergie a été mis en place, n'étant pas directement responsable des émissions de gaz à effet de serre.

Cependant le chauffage au bois représente une source importante de contaminant dans l'atmosphère : monoxyde de carbone (CO), composés organiques volatils (COV), particules fines (PM<sub>2,5</sub>), oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les fumées dégagées par la combustion du bois sont aussi bien présentes à l'extérieur qu'à l'intérieur des maisons et représentent un impact significatif sur la pollution atmosphérique, impact qui devrait s'accroître dans les années à venir.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier les émissions de COV en air intérieur en relation avec la combustion du bois, et plus particulièrement dans des habitations utilisant des appareils de chauffage au bois.

### **I. Le chauffage domestique au bois**

Les principaux appareils utilisés par les personnes se chauffant au bois sont les foyers fermés et inserts (45%), puis les foyers ouverts, les poêles, les cuisinières et les chaudières individuelles. (Figure 33).



**Figure 33 : Répartition des appareils utilisés en France en 2001 (ADEME)**

Depuis quelques années la vente d'appareils de chauffage domestique au bois augmente de manière significative (Figure 34), dont principalement les foyers fermés et inserts (200000/an). Par contre les ventes de cheminées à foyers ouverts restent stables (95000/an).

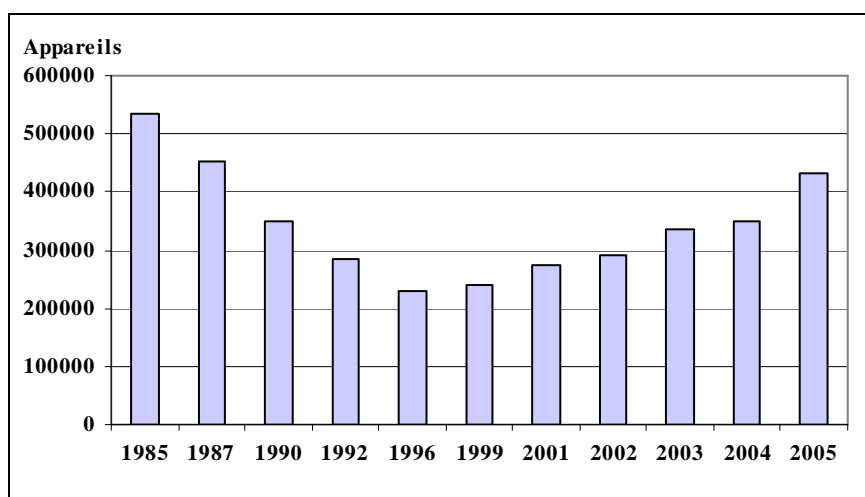


Figure 34 : Evolution des ventes d'appareils de chauffage au bois (ADEME)

Notre étude porte sur l'impact de la pollution dans les habitations à partir des groupes d'appareils de chauffage au bois les plus utilisés : les foyers fermés (maison individuelle de Valence) et les foyers ouverts (maison individuelle de Moirans).

## II. Partie expérimentale

### 1. Présentation des sites de prélèvements

Deux sites de prélèvements ont été échantillonnés. Il s'agit de deux maisons individuelles possédant des types d'appareils différents de chauffage au bois.

#### *1.1. Maison individuelle de valence – foyer fermé*

Cette maison se situe à la périphérie de la ville de Valence dans un quartier boisé, isolé de la route principale. D'une superficie totale de 120 m<sup>2</sup>, la pièce où s'est déroulée l'étude est le salon (40 m<sup>2</sup>) dont la cheminée est une cheminée à foyer fermé. Le bois de chauffage principalement utilisé dans cette maison est le frêne.



Il est nécessaire de connaître le type de mobilier de la pièce où se déroule l'étude car il est clairement établi que les matériaux, peintures, moquettes, ... participent aussi à l'émission de COV.

Le salon de cette habitation est occupé par des meubles en bois, le sol est recouvert de carrelage, les murs de peinture et des poutres en bois sont apparentes au plafond.

### ***1.2. Maison individuelle de Moirans – foyer ouvert***

Cette maison d'une superficie de 200 m<sup>2</sup> se situe en milieu rural près de Moirans. La cheminée à foyer ouvert est aussi placée dans le salon (35m<sup>2</sup>). Le bois utilisé pour le chauffage est principalement du charme.

Cette pièce contient également des meubles modernes (résine de synthèse), du carrelage au sol et des peintures aux murs et plafond. Il n'y a pas de bois dans cette pièce.

## **2. Les prélèvements**

### ***2.1. Conditions de prélèvements***

Les conditions de prélèvements ci-dessous sont applicables pour les deux sites échantillonnés pour les cartouches Tenax :

- durée de prélèvement : 15 minutes,
- fréquence : toutes les heures pendant 24 h,
- débit : 0,1 L/min.

Ces prélèvements ont été réalisés à l'aide du système automatique de prélèvement (SASS).

### ***2.2. Description du site de prélèvement***

Pour les deux sites, les pièces où s'est déroulée l'étude, font approximativement la même superficie et le même volume. Le SASS a été placé à une distance de 5 m de la cheminée et la ligne de prélèvement à une hauteur de 1,5 m (Figure 35).

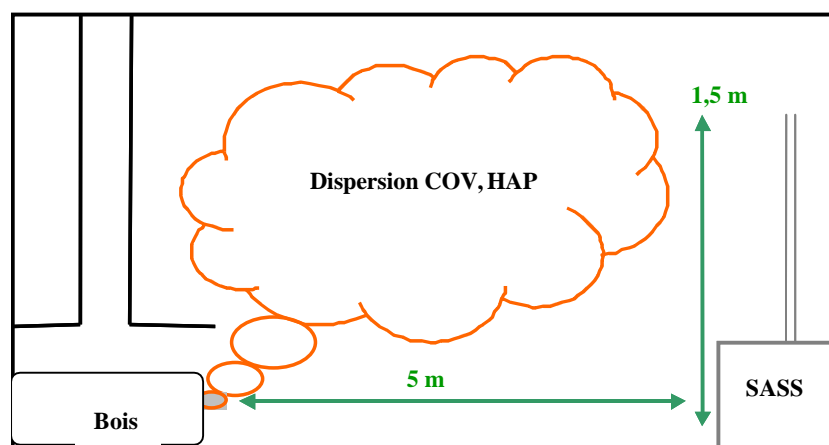


Figure 35 : Schéma du dispositif de prélèvement

Au cours des prélèvements l'apport de sources supplémentaires de polluants a été réduit au maximum. Les fenêtres sont restées fermées afin de limiter tout échange d'air entre l'extérieur et l'intérieur. Il n'y avait pas d'appareils électriques en service dans la pièce, ni d'émission possible de composés due à la cuisine. Les sources liées à l'activité humaine ont été également limitées par l'absence d'utilisation de solvants et de fumée de cigarettes. Seuls les matériaux de la pièce ont pu jouer un rôle dans les émissions de COV « de fond ».

### III. Résultats expérimentaux

L'analyse des échantillons est réalisée pour les composés organiques volatils non carbonylés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Au cours de nos analyses, les composés organiques volatils que l'on étudie regroupent des aromatiques, des alcanes, des chlorés et des terpènes. Afin de pouvoir quantifier ces composés, il a fallu réaliser des séries d'étalons en chambre de simulation atmosphérique (200 L). En effet, pour chaque série d'analyses deux séries d'étalons étaient nécessaires compte tenu de la sensibilité du couplage.

## 1. Cheminée à foyer fermé

### 1.1. Identification des polluants

Les COV, classés par famille de composés se répartissent de la manière suivante, d’après la figure 36 : les aromatiques, les alcanes et les terpènes sont les composés majoritairement présents en proportion quasi égales dans la pièce.

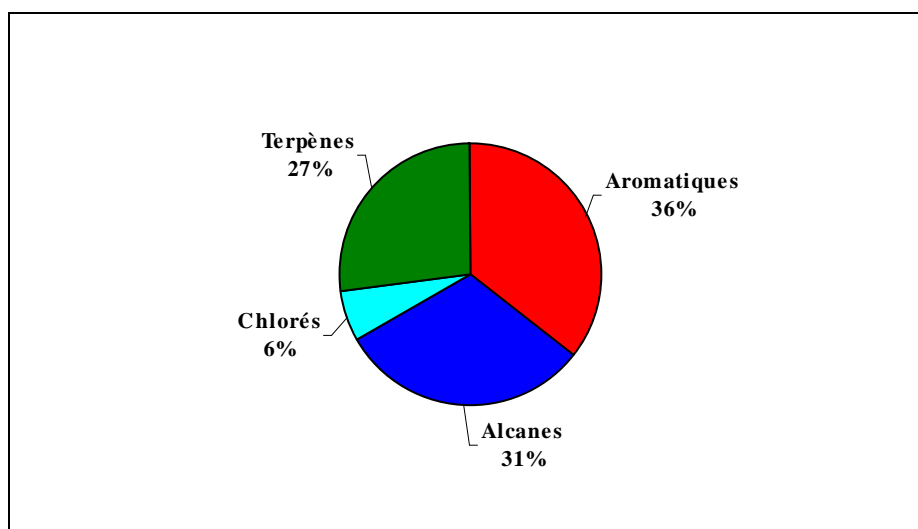


Figure 36 : Répartitions des COV

### 1.2 Evolution journalière des COV

La figure 37 représente les variations des familles de composés au cours d’une journée présents dans l’air intérieur de la pièce contenant la cheminée à foyer fermé.

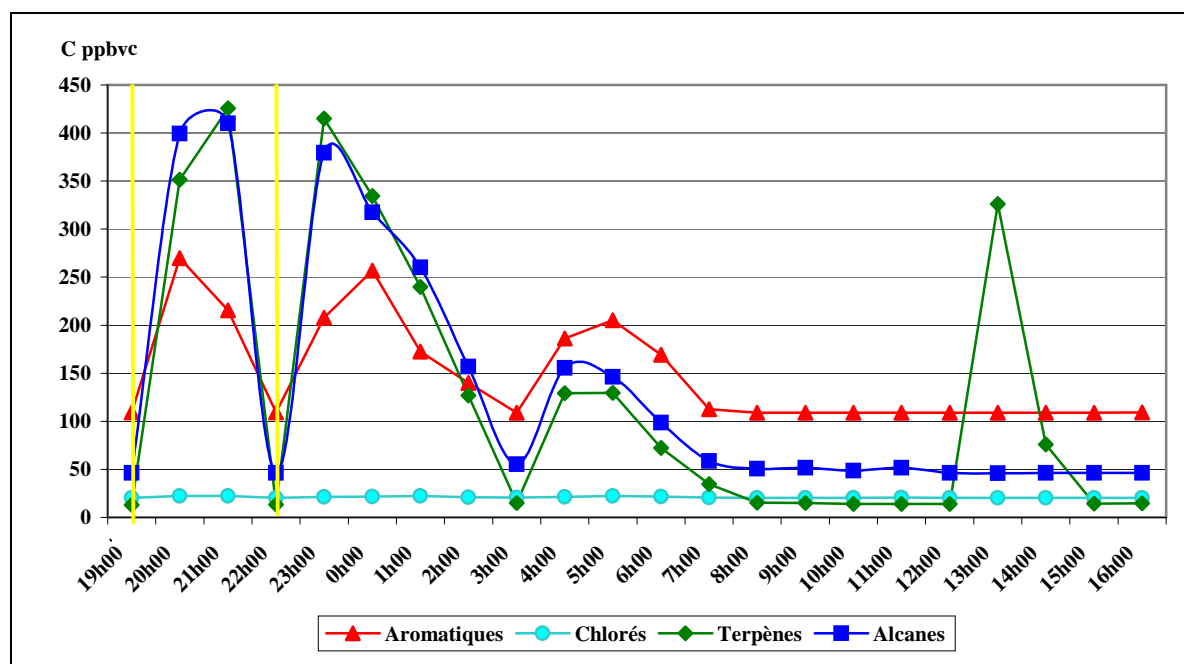


Figure 37 : Evolution journalière des différentes familles de COV

Les traits jaunes sur le graphique correspondent à l’allumage du feu. Nous avons dans ce cas allumé une deuxième fois le foyer après extinction. On constate également que le deuxième allumage donne également une bouffée en COV tout à fait comparable au premier allumage.

Après le deuxième allumage (22h) la combustion du bois se déroule normalement. Toutes les concentrations des composés, exceptés celles des chlorés, augmentent de manière significative avec un maximum vers 0h00. Ensuite les concentrations commencent à baisser jusqu'au retour vers les concentrations initiales (avant le démarrage de la combustion).

Les concentrations des composés ont toutes augmentées de manière non négligeable :

- d’un facteur 3 pour les aromatiques,
- d’un facteur 8 pour les alcanes,
- d’un facteur 16 pour les terpènes.

Quant aux Chlorés, la combustion du bois ne semble pas avoir eu d’incidences sur les concentrations de ces composés, ce qui pourrait signifier que la source de ces composés n’est pas liée à la combustion.

On constate aussi une augmentation nette de la teneur en terpène vers 13h correspondant à l’apparition d’un pic sur le graphique. Ce pic s’explique en effet par une inhalation nasale

réalisée par l’habitant dont la composition indique clairement la présence de terpènes. A partir de ce résultat, on constate clairement que l’activité humaine à une importance sur les teneurs des composés en air intérieur.

## 2. Cheminée à foyer ouvert

### 2.1. Identification des polluants

De la même manière que précédemment les COV sont classés par famille de composés et se répartissent de la manière suivante sur la figure suivante. Ce sont les alcanes qui sont présents en plus grande proportion, suivis des aromatiques et des alcanes.

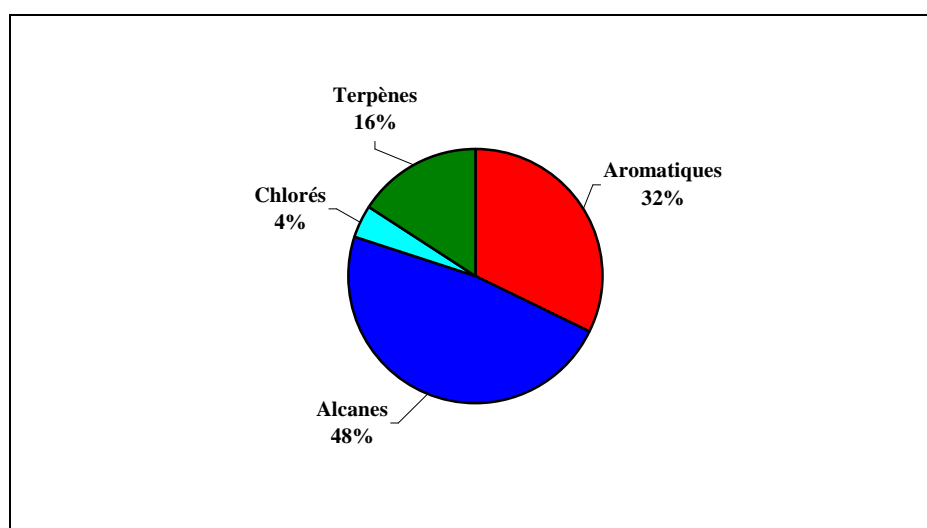


Figure 38 : Répartitions des COV

### 2.2 Evolution journalière des COV

La figure 39 représente les variations des familles de composés au cours d’une journée présents dans l’air intérieur de la pièce contenant la cheminée à foyer ouvert. Le trait jaune sur le graphique représente à nouveau le démarrage du feu.

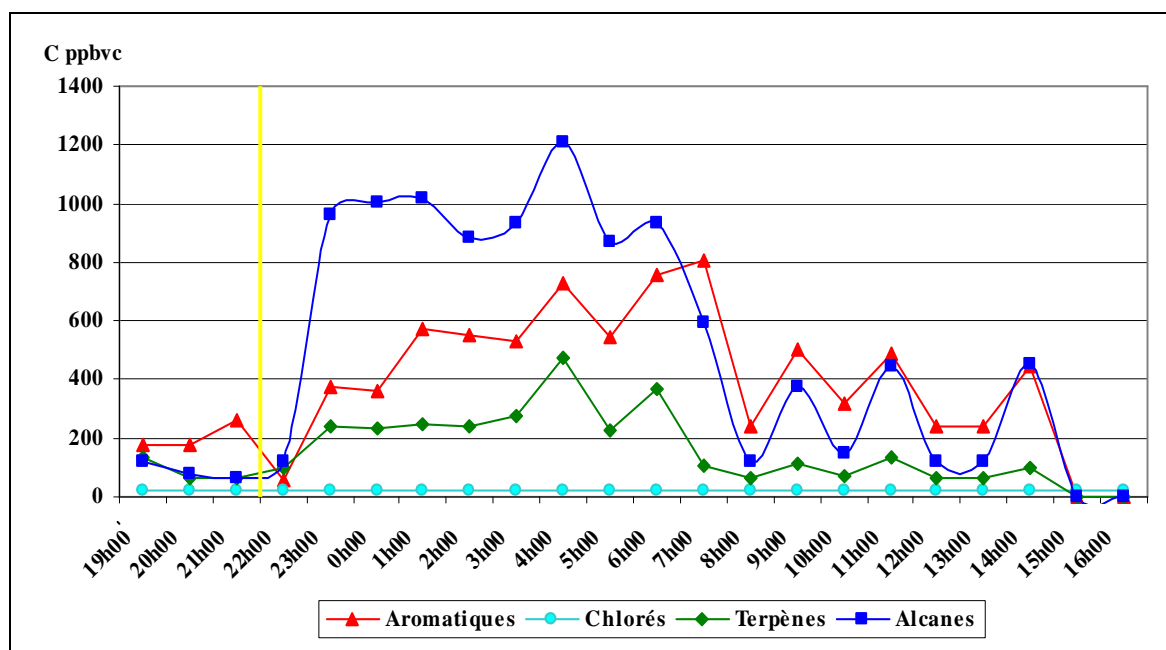


Figure 39 : Evolution journalière des différentes familles de COV

On observe aussi dans ce cas là, une augmentation des concentrations de tous les composés, excepté des chlorés, après le début de la combustion du bois.

Ici aussi les concentrations des composés ont toutes augmentées de manière non négligeable :

- d'un facteur 3 pour les aromatiques,
- d'un facteur 8 pour les alcanes,
- d'un facteur 9 pour les terpènes.

Les teneurs en COV restent à peu près constantes tout au long de la combustion pendant environ 8 h, durée de la combustion des bûches de bois.

### 3. Comparaison foyer ouvert - foyer fermé

D'après les concentrations moyennes journalières des COV mesurés, il est évident que les concentrations retrouvées dans la pièce possédant une cheminée à foyer ouvert sont nettement plus élevées (Tableau 25). Cette différence est observable pour l'ensemble des COV excepté pour le limonène où cette tendance s'inverse. Ceci peut s'expliquer en partie par l'existence dans la pièce possédant le foyer fermé de mobilier et des poutres en bois, susceptibles d'émettre des terpènes.

	Foyer fermé	Foyer ouvert
<b>Benzène</b>	18.0	54.3
<b>Toluène</b>	22.0	51.0
<b>Ethylbenzène</b>	26.6	60.9
<b>m+p-xylène</b>	65.7	123.1
<b>o-xylène</b>	26.6	118.3
<b>heptane</b>	23.8	45.2
<b>Heptane</b>	5.3	75.6
<b>Octane</b>	10.0	121.1
<b>Nonane</b>	20.4	106.8
<b>Décane</b>	49.3	126.9
<b>Undécane</b>	28.8	129.6
<b>Dichlorométhane</b>	10.0	14.5
<b>Trichloroéthylène</b>	10.0	22.6
<b>Tétrachloroéthylène</b>	8.5	16.0
<b><math>\alpha</math>-pinène</b>	15.0	159.6
<b>Limonène</b>	106.7	40.2

**Tableau 25 : Concentrations moyennes journalière en ppbvc des COV**

On peut aussi constater d’après les évolutions journalières (Figures 5 et 7) que les alcanes sont les composés majoritairement présents, suivi des aromatiques et des terpènes. On constate que l’évolution des composés se corrèle au fonctionnement du feu avec une « bouffée » de COV après le démarrage du feu puis une diminution lente jusqu’à l’extinction.

Comme la combustion est plus lente dans une cheminée à foyer ouvert les composés vont avoir tendance à être émis plus régulièrement et à plus long terme, ce que l’on observe bien sur les graphiques.

Les composés chlorés restent en concentration à peu près constante sur 24 h signifiant ainsi qu’ils ne sont pas émis lors de la combustion du bois. On constate la présence de ces composés dans les deux études et leurs évolutions ne sont pas corrélées au fonctionnement des cheminées mais qu’ils sont issus d’une autre source dans l’habitation.

#### 4. Rapport de monoterpènes

Comme nous l'avons constaté dans le chapitre III, la combustion du bois est marquée par un rapport particulier entre les monoterpènes. Dans le tableau suivant les rapports de concentrations du limonène sur l' $\alpha$ -pinène sont reportés ainsi que ceux obtenus lors des combustions des différentes essences de bois (chapitre IV).

	Maisons		Bois				
	Valence	Moirans	Hêtre	Charme	Frêne	Aulne	Pin
<b>Limonène/<math>\alpha</math>-pinène</b>	0,57	0,25	0,85	0,23	0,84	1,64	1,96

**Tableau 26 : Rapports de monoterpènes**

On constate d'après ce tableau une disparité du rapport de monoterpènes pour les combustions de différentes essences de bois. On peut cependant regrouper ces bois, à nouveau, en deux catégories : les bois durs et les bois tendres.

Comme déjà remarqué, le rapport limonène /  $\alpha$ -pinène pour les bois durs est inférieur à 1 alors que pour les bois tendres il est supérieur à 1.

Le tableau suivant montre que les rapports trouvés à l'intérieur des habitations sont bien en accord avec l'essence utilisée (bois dur). La pollution engendrée dans les habitations est donc corrélée aux essences de bois utilisées, ce qui apporte une indication sur l'exposition des personnes. Nous pouvons alors par simple suivi de ce rapport avoir un renseignement sur la proportion des composés primaires, secondaires et tertiaires.

#### 5. Détection de composés traces

Après l'analyse de tous les chromatogrammes obtenus sur les deux sites, la présence de quelques composés a pu être mise en évidence. Effectivement nous avons retrouvé du lévoglucosan, du guaiacol, du créosol, du naphthalène et de l'anthracène. Cependant les aires



chromatographiques obtenues sont très faibles et du fait de la sensibilité du GC/MS, une étude quantitative de ces composés est impossible (même en travaillant sur les ions spécifiques).

Ces composés avaient été également mis en évidence lors de l'étude des combustions de différentes essences. Malgré leur faible quantité, leur toxicité peut être notable d'où l'objet de notre étude cinétique portant sur le 4 méthyl guaiacol dont la littérature ne fait pas mention à ce jour.

## **Conclusions**

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence que :

- des niveaux de concentrations de COV sont globalement plus importants pour une cheminée à foyer ouvert en comparaison avec une cheminée à foyer fermé,
- une répartition des COV assez similaire avec une prédominance des alcanes et des aromatiques ; et une proportion importante de terpènes,
- des rapports de monoterpènes sont spécifiques à l'essence de bois utilisé pour la combustion.

Ces premières interprétations restent à confirmer par des données complémentaires en suivant par exemple les concentrations des particules, du CO<sub>2</sub>, ou encore déterminer les teneurs des composés carbonylés, ...

Même si le bois énergie reste privilégié en France à l'heure actuelle dans le but de répondre au besoin de la maîtrise des émissions de gaz à effet de serre, suite au protocole de Kyoto, il est à noter que la combustion du bois contribue de manière significative à la pollution de l'air intérieur. Comme il a été montré dans cette étude, cet effet est d'autant plus important que la combustion est mal maîtrisée; la qualité de la combustion ayant un impact direct sur les composés émis et donc sur les personnes présentes dans ces lieux clos.

## **Références**

ADEME, 2004. Programme national bois énergie 200-2006. Rapport d'activités 2000-2004



# **Chapitre VI**

**Cinétique et mécanisme de  
dégradation atmosphérique d'un  
traceur de combustion du bois**



## ***Chapitre VI***

### ***Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphérique d'un traceur de combustion du bois***

Les réactions avec les radicaux hydroxyles OH sont les premiers mécanismes par lesquels les composés organiques volatils sont dégradés dans l'atmosphère (Atkinson, 2000; Brasseur et al, 1999). Depuis plus de vingt ans les données concernant les cinétiques, les mécanismes de dégradation et la réactivité des COV avec les radicaux OH ne cessent de s'accroître (Atkinson, 1989, 1994).

La présence de certains COV et en particulier les hauts niveaux de concentrations atmosphériques des composés aromatiques polycycliques (HAP) peuvent être directement imputables aux émissions anthropiques issues notamment de la combustion des énergies fossiles et de la biomasse, l'utilisation de solvants (Piccot et al, 1992). Aussi de nombreuses études montrent les corrélations étroites qui existent entre la combustion des hydrocarbures et la pollution de l'air (Lewis et al, 2000 ; Calvert et al, 2001). Lorsque ces composés sont émis dans l'atmosphère ils subissent systématiquement des dégradations sous l'influence de la photolyse ou des radicaux, conduisant à la formation de composés secondaires généralement plus oxydés, d'aérosols secondaires ainsi qu'à la formation d'ozone troposphérique (Odun et al, 1997 ; Kleindienst, 1999 ; Hurley et al, 2001).

D'après les résultats obtenus à partir de combustions de différentes essences de bois et les différentes biomasses, un composé récurrent a été mis en évidence. Il s'agit du 2 méthoxy 4 méthyl phénol appelé plus couramment le p-créosol ou créosol que l'on peut considéré comme un traceur de combustion. La constante cinétique de ce composé ainsi que ses produits de dégradation sont à ce jour inconnus dans le but d'évaluer l'impact de ce composé sur la chimie troposphérique et de pouvoir déterminer ses constantes cinétiques en milieu homogène et hétérogène. Afin d'évaluer cette constante de dégradation nous avons utilisé notre chambre de simulation atmosphérique (CSA). Le principal but est de suivre l'évolution globale d'une

atmosphère dans des conditions aussi proches que possible de la réalité, avec un contrôle des différents paramètres influençant l'évolution des composés. Un protocole analytique approprié doit conduire à la connaissance des schémas réactionnels mis en jeu lors de la dégradation de ce composé.

Pour ce faire il est indispensable d'énoncer quelques rappels de cinétique et de présenter notre enceinte de simulation atmosphérique. Ensuite plusieurs manipulations préliminaires sont nécessaires afin d'optimiser les études cinétiques et connaître les produits de dégradation du crésol en présence de radicaux hydroxyles. La durée de vie atmosphérique de ce composé pourra être ainsi déterminée.

## **I. Généralités**

### **1. Rappels de cinétique**

La cinétique chimique est une discipline souvent empirique qui cependant permet, à l'aide de résultats expérimentaux, d'élucider des mécanismes réactionnels, de déterminer des lois de vitesse de réaction et de calculer des constantes cinétiques.

Pour déterminer une constante cinétique d'un produit il existe deux méthodes d'étude :

- la méthode absolue qui consiste à suivre l'évolution en temps réel de l'espèce réactive étudiée,
- la méthode des cinétiques comparées ou méthode relative.

C'est la méthode des cinétiques comparées qui sera utilisée au cours de ce travail étant la mieux adaptée à notre méthodologie analytique. Elle est aussi couramment employée pour l'étude des constantes cinétiques en chambre de simulation atmosphérique.

#### *Méthode des cinétiques comparées*

C'est une méthode très simple. On choisit un produit de référence de constante cinétique connue (Ref) et on suit l'évolution du composé étudié (X) par rapport à cette référence :





Les composés de référence sont choisis de telle sorte que les réactions avec les radicaux hydroxyles présentent un ordre similaire à celui de la réaction du composé X avec  $\text{OH}^\bullet$ .

Pour un réacteur fermé et en considérant des cinétiques d'ordre 1 on peut écrire :

$$\left( \frac{d[X]}{dt} \right) = -k_X [X][\text{OH}^\bullet]$$

$$\left( \frac{d[\text{Ref}]}{dt} \right) = -k_{\text{Ref}} [\text{Ref}][\text{OH}^\bullet]$$

En effectuant le rapport des vitesses et après intégration puis élimination de la concentration en radicaux OH et du temps, l'équation suivante peut être écrite :

$$\boxed{\ln \left( \frac{[X]_0}{[X]_t} \right) = \frac{k_X}{k_{\text{Ref}}} \ln \left( \frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t} \right)}$$

$[X]_0$  et  $[\text{Ref}]_0$  sont les concentrations des composés au temps  $t=0$

$[X]_t$  et  $[\text{Ref}]_t$  sont les concentrations des composés à l'instant  $t$  de la réaction

La relation obtenue ci-dessus montre que la représentation graphique de  $\ln([X]_0/[X]_t)$  en fonction de  $\ln([\text{Ref}]_0/[\text{Ref}]_t)$  est théoriquement une droite de pente  $a = k_X/k_{\text{ref}}$ . Connaissant  $k_{\text{ref}}$  il est alors possible d'en déduire  $k_X$ .

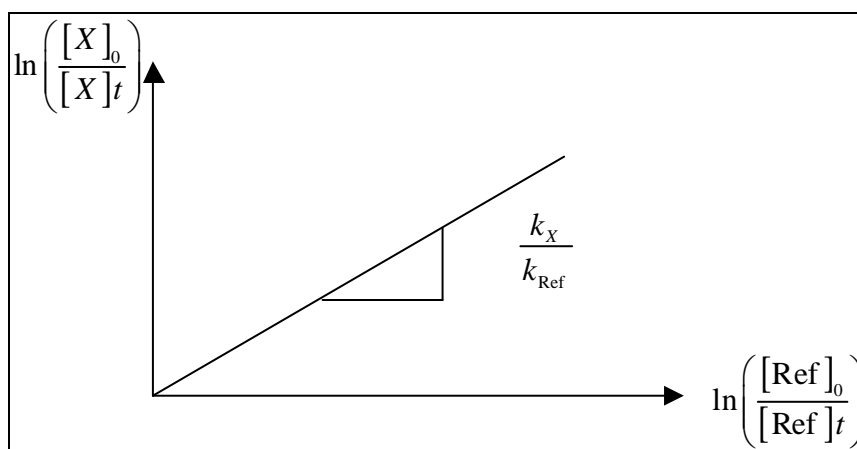


Figure 40 : Représentation graphique de  $\ln([X]_0/[X]_t)$  en fonction de  $\ln([\text{Ref}]_0/[\text{Ref}]_t)$



## 2. Choix des produits de référence

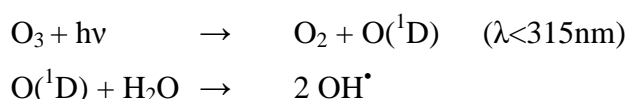
L'octane et le nonane ont été choisis comme composés de référence en raison de leurs vitesses de réaction vis à vis du radical hydroxyle qui sont bien connues. De plus avec ces deux composés il n'y aura aucun impact du point de vue analytique (pas d'artefact) et en milieu hétérogène les particules n'auront aussi aucun impact sur la réactivité de ces deux alcanes (Comte, 2004 ; Denis, 1995).

## 3. Le radical hydroxyle

Le radical hydroxyle possède une durée de vie très courte, c'est une espèce très réactive. Le maintien de sa concentration, moyenne globale estimée à  $1.8 \times 10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup> (Prinn et al, 1995), implique que la vitesse de production soit au moins aussi importante que sa vitesse de consommation. La concentration des radicaux hydroxyles dans l'atmosphère varie de 1 à  $10 \times 10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup> (Krol et al, 1998 ; Spivakovsky et al, 2000).

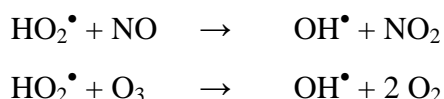
Les sources des radicaux hydroxyles peuvent être multiples :

- par photolyse de l'ozone selon :

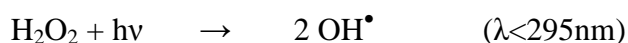


(O(<sup>1</sup>D)) est un état électronique excité de l'atome d'oxygène en opposition à son état fondamental O(<sup>3</sup>P))

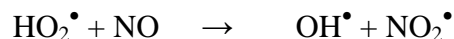
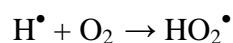
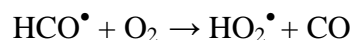
- par réduction du radical HO<sub>2</sub> issu de l'oxydation des COV selon :



- par photolyse du peroxyde d'hydrogène selon :



- par photolyse du formaldéhyde selon :



- par photolyse de l'acide nitreux selon



Toutes les réactions présentées ci dessous ont lieu dans l'atmosphère générant ainsi des radicaux OH, susceptibles de réagir avec les COV. La principale source des radicaux hydroxyles est la photolyse de l'ozone.

## 4. Le protocole expérimental

### 4.1. La chambre de simulation atmosphérique

Afin de mieux appréhender la chimie troposphérique, de nombreuses expérimentations sont réalisées en chambre de simulation atmosphérique (CSA). Elles permettent de déterminer les mécanismes des réactions chimiques atmosphériques ainsi que les constantes cinétiques correspondantes. Au cours des manipulations en chambre de simulation atmosphérique, il est également possible de suivre l'évolution des intermédiaires réactionnels et des produits de réactions.

La simulation constitue une méthode fiable pour mettre en évidence des interactions particulières. L'atmosphère reconstituée doit permettre de reproduire des conditions aussi proches que possible de l'atmosphère naturelle (présence de vapeur d'eau, de poussières, irradiation variable, ...) avec une bonne maîtrise des paramètres influençant les réactions étudiées (concentration, température, ...).

L'enceinte de simulation utilisée est un réacteur de forme parallélépipédique de base carrée (d'environ  $1 \times 1 \times 2$  m). Son volume est de  $1,926 \text{ m}^3$  et sa surface intérieure de  $9,76 \text{ m}^2$ . Il est constitué de panneaux d'altuglass de 20 mm d'épaisseur, recouverts de feuilles de téflon.

Deux ouvertures (face supérieure et face inférieure) permettent l'accès dans le réacteur si nécessaire. Une agitation éventuelle est obtenue par une hélice de type marine fixée sur la face inférieure. Son fonctionnement peut être continu ou séquentiel (période d'agitation réglables de 7 à 19 s avec des périodes d'arrêt de 8 à 30s), la vitesse de rotation est de 1200 tr/min. Le réglage de l'agitation doit permettre d'obtenir des conditions suivantes au mieux les conditions atmosphériques (Dehault, 1983).

Les processus photochimiques provoqués par le rayonnement solaire sont initiés par un dispositif d'irradiation constitué d'une lampe à vapeur de mercure de 700 W, générant des longueurs d'ondes de 350 à 800 nm.

L'injection des réactifs gazeux se fait au travers d'un septum, les liquides sont introduits dans l'enceinte par l'intermédiaire d'un injecteur chauffant balayé par de l'air sec, connecté directement à la chambre. Il y a également un dispositif de prélèvement des gaz constitué d'une rampe de 6 prises d'échantillons.

Avant toute expérience le réacteur est purgé pendant deux à trois jours grâce à un balayage d'air pur préalablement filtré sur cartouches épuratrices (blanc exempt de traces de COV).

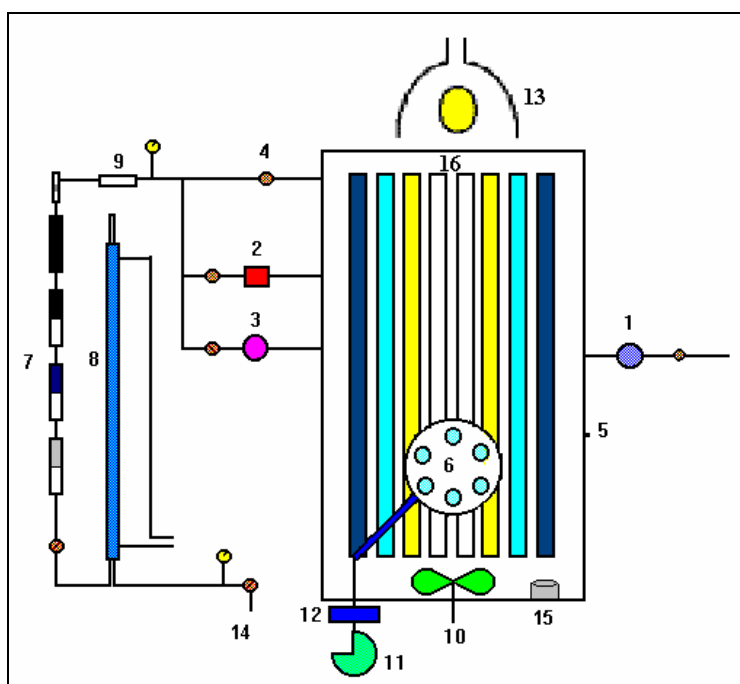


Figure 41 : Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de 2 m<sup>3</sup>

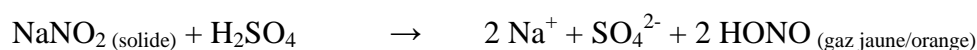
1 : injection des gaz	7 : filtration de l'air	13 : lampe à vapeur de Hg
2 : injection des liquides	8 : condenseur	14 : air comprimé
3 : injection des particules	9 : filtre à particules	15 : badge
4 : vanne de purge	10 : hélice	16 : rampe des néon
5 : introduction des OH•	11 : pompe	
6 : rampe de prélèvement	12 : débitmètre massique	

#### 4.2. Génération des radicaux hydroxyles

Au cours de notre étude, les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la photolyse de l'acide nitreux (Le Calvé et al, 1997). Cet acide est produit par réaction de l'acide sulfurique concentré sur une solution saturée de nitrite de sodium (NaNO<sub>2</sub>). Le gaz est ensuite entraîné par un flux d'air vers un barboteur contenant un dessicant pour éliminer la vapeur d'eau.

Les réactions mises en jeu sont :

- la production de l'acide nitreux



- le photolyse de l'acide nitreux

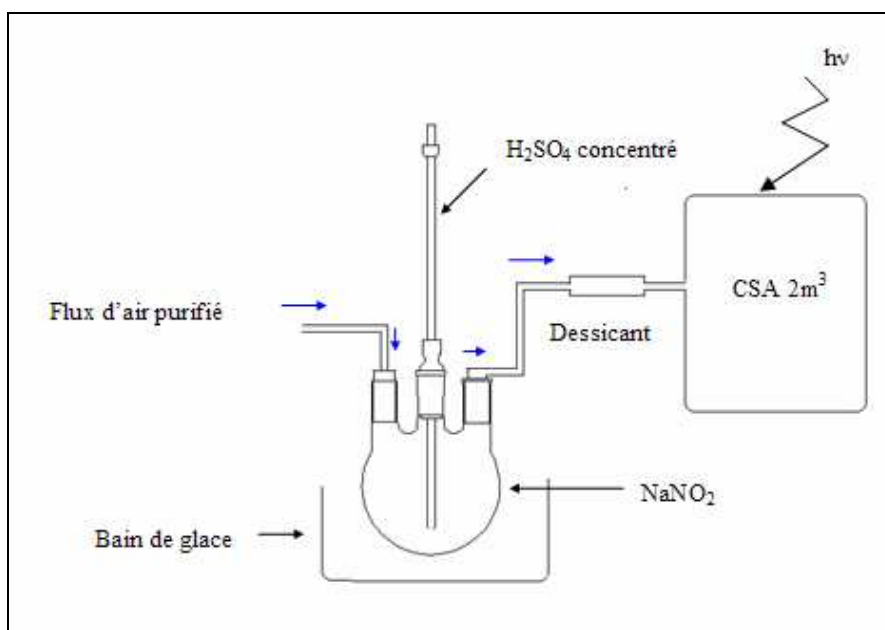
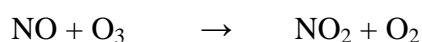


Figure 42 : Schéma de génération des radicaux hydroxyles

Bien qu'il existe d'autres possibilités pour produire ces radicaux, notamment la photolyse du peroxyde d'hydrogène (Picquet *et al*, 1998) ou du nitrite de méthyle (Kwok *et al*, 1997 ; Atkinson *et al*, 1982), l'usage de l'acide nitreux présente un avantage. Sa photolyse s'accompagne d'une production d'oxyde d'azote NO, capable de réduire l'ozone selon la réaction ci-dessous (l'ozone étant produit lors de l'oxydation des COV et drainé par le flux d'air). Cependant généralement la concentration en oxyde d'azote est insuffisante pour réduire totalement l'ozone formé alors on en introduit en excès au sein de la CSA. Ainsi la compétition entre l'oxydation par les radicaux hydroxyles et l'ozone peut être ainsi réduite lors de l'étude cinétique.



Les radicaux hydroxyles sont injectés de manière non quantitative dans l'enceinte en raison de leur mode de génération. Toutefois on peut considérer qu'ils sont présents en excès en comparaison aux composés étudiés.

#### ***4.3. Prélèvements et analyses***

L'échantillonnage des composés nécessite deux types de cartouches :

- pour les COV des cartouches Tenax,
- pour les composés carbonylés des cartouches DNPH.

L'analyse de ces échantillons se fait soit par GC/MS ou par HPLC (Chapitre II).

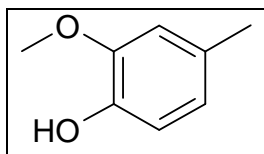
## **II. Etudes préliminaires**

### **1. Le composé étudié : le 2 méthoxy, 4méthyl phénol ou p-crésol**

Ce composé qui est un dérivé du phénol, possède les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- Formule brute : C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>
- Masse molaire M = 138,16 g/mol

- Densité  $d = 1.09$
- Température d'ébullition  $T = 230^{\circ}\text{C}$
- Formule développée :



Autres noms : p-cresol, 2methoxy ; p-cresol, p méthylguaiacol ; creosol ; 4 méthylguaiacol

*Remarque : les déterminations des aires chromatographiques du créosol se sont faites à partir des ions spécifiques d'après le spectre de masse (Annexe VI.1).*

## 2. Test de pureté

Avant d'étudier la cinétique de certains produits et leurs produits de dégradation, il est indispensable de déterminer et vérifier la pureté des produits. En effet, si notre produit n'est pas pur alors les impuretés peuvent aussi réagir avec les radicaux hydroxyles formant ainsi d'autres composés secondaires supplémentaires. Pour ce faire des analyses ont été effectuées sur un couplage GC/MS. Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le tableau suivant.

Appareillage	GC/MS Perkin elmer
Mode d'injection	Injection directe
Colonne chromatographique	
Programme de température	40°C pendant 5 min puis rampe de 5°C/min jusqu'à 250°C et maintient à 250°C pendant 5 min
Paramètre de masse	35 à 350 uma, scan 1s, interscan 0.1s

**Tableau 27 : Conditions expérimentales des tests de pureté**

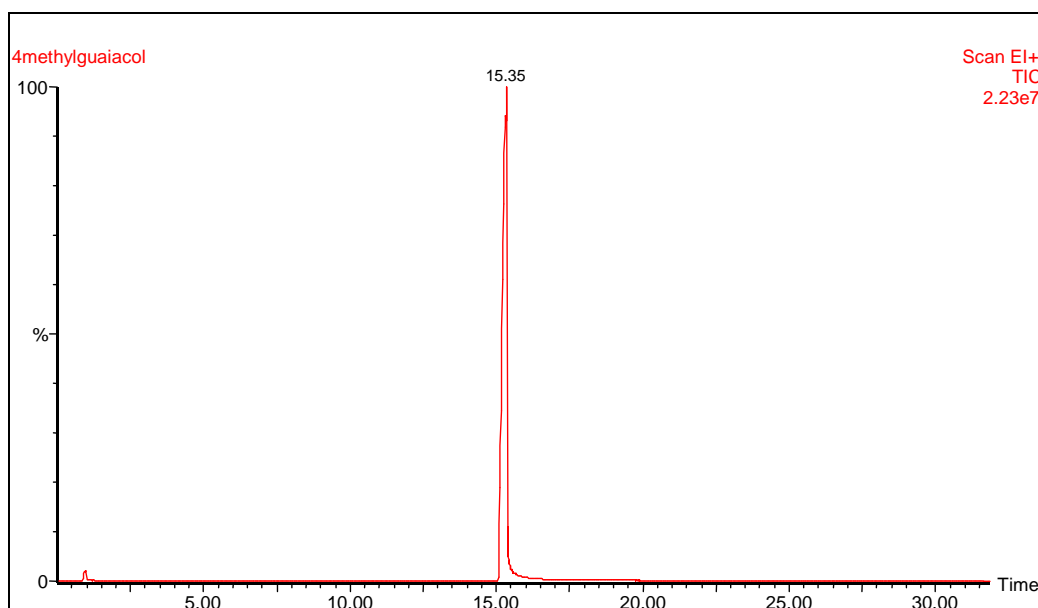


Figure 43 : Chromatogramme de pureté du p-crésol

Les composés identifiés sont les suivants :

Temps de rétention (min)	Composé
12,7	2 methoxy phenol
15,35	4 methyl 2 methoxy phenol
17,90	3, 4 dimethoxy toluène
20,05	Vanillin
20,41	3 hydroxy 4 methoxy benzaldéhyde
23,64	Benzène 2 cyclohexylethyl
35,64	2 methoxy 6 methyl phenol

Tableau 28 : Composés présents dans l'échantillon commercial du p-crésol

Le calcul de pureté a été effectué à partir des aires chromatographiques. On obtient les proportions suivantes :

- p-crésol : 99,6%
- impuretés : 0,4%

Sur l'échantillon commercial le pourcentage de pureté est donné supérieur à 99%. Les résultats obtenus confirment la pureté du produit.

### 3. Estimation de la durée de vie atmosphérique

L'équation de la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur le p-crésol (C) va permettre de déterminer la durée de vie atmosphérique de cette espèce en fonction de la constante de vitesse.



$$v = \frac{-d[C]}{dt} = k_{C+OH} [C]^{\alpha} [OH]^{\beta}$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant les ordres partiels de chacun des réactifs

L'ordre global de cette réaction est considéré comme égal à deux en considérant que l'ordre est égal à la molécularité. Par conséquent l'unité de cette constante de vitesse sera en  $\text{cm}^3 \text{molécules}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

D'après l'équation précédente et après intégration, il est possible d'en déduire la durée de vie atmosphérique ( $\tau$ ) de notre espèce :

$$\tau = \frac{1}{k_{C+OH} [OH]}$$

Afin de déterminer la durée de vie de ce composé, il est nécessaire de connaître la constante de vitesse de la réaction considérée. Celle-ci étant inconnue, on va pouvoir estimer la durée de vie de cette espèce en prenant la constante de vitesse d'un composé très proche du p-crésol (4 méthyl 2 methoxyphenol) : le p-crésol (4 methylphenol), même si l'absence de la fonction méthoxy peut avoir une influence non négligeable.

$$k_{\text{p-cresol}+OH} = 4,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Perry et al, 1977)}$$

$$[OH^{\bullet}] = 1 \times 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$$

$$\tau = 6,3 \text{ h}$$

On peut alors supposer que la durée de vie de notre composé (p-crésol) est du même ordre de grandeur que celle du p-crésol. Cette estimation de la durée de vie va nous permettre d'avoir une base de temps pour réaliser les études de stabilité et de cinétiques.



#### 4. Stabilité des composés dans l'enceinte en milieu homogène

Le suivi de l'évolution des concentrations des espèces est nécessaire en chambre de simulation atmosphérique afin d'évaluer l'impact du dépôt des composés sur les parois et l'impact de la photolyse directe des composés (sous irradiation et sans photosensibilisateur).

##### 4.1. Etude de la stabilité sans irradiation

Cette étude va nous permettre de voir si il existe un dépôt des composés sur les parois, si l'homogénéisation du milieu est satisfaisante et si l'enceinte est parfaitement étanche.

Les effets de parois incluent la contamination des parois de l'enceinte, les réactions hétérogènes possibles et la perte de produits sous forme de déposition ou d'adsorption sur les parois. Afin de visualiser la stabilité des composés dans l'enceinte les aires chromatographiques sont reportées en fonction du temps sur la figure suivante.

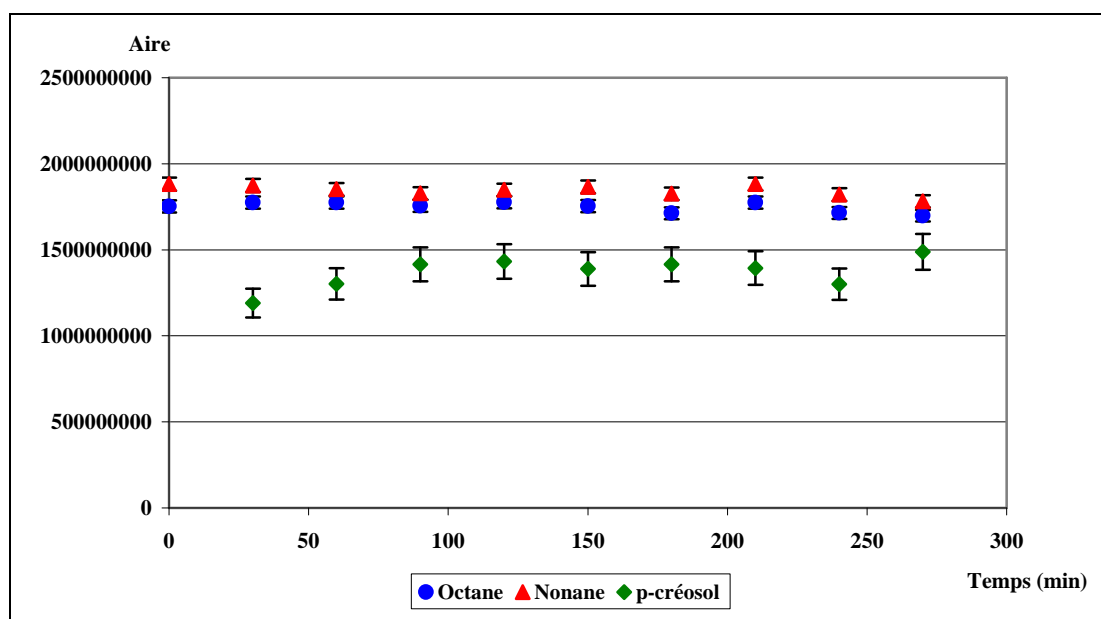


Figure 44 : Evolution des composés dans l'enceinte sans irradiation

On constate que les composés sont stables dans l'enceinte. Les variations enregistrées sont de l'ordre de  $\pm 2\%$  pour l'octane et le nonane, et de  $\pm 7\%$  pour le créosol. Ce qui signifie que la chambre de simulation atmosphérique est bien étanche, qu'il n'y a pas de dépôt significatif sur les parois et que l'homogénéisation initiale est satisfaisante.

#### 4.2. Etude de la stabilité avec irradiation

Cette étude permet de voir s'il existe une photolyse directe des composés dans l'enceinte (Figure 45). De plus, on peut évaluer l'impact de l'irradiation sur la température dans l'enceinte.

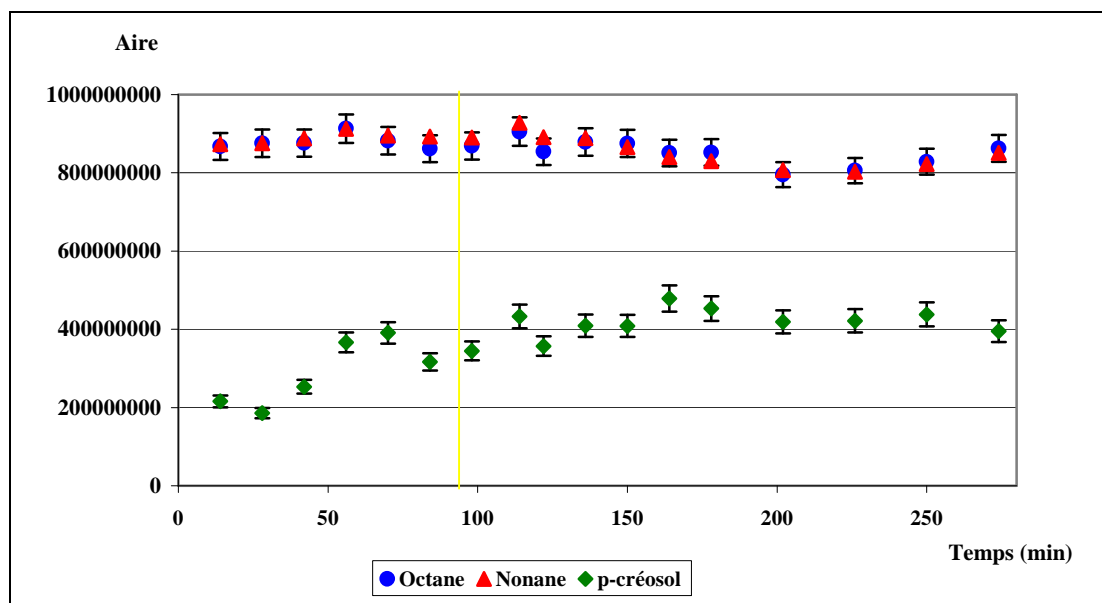


Figure 45 : Evolution des composés dans l'enceinte sous irradiation UV

D'après la figure 46, on constate que les concentrations des composés restent stables malgré la présence de photons.

La température de l'enceinte augmente d'environ 3°C au cours de la manipulation. Afin de déterminer si cette variation de température peut avoir un impact sur la détermination de la constante cinétique de notre produit il faut estimer l'incertitude de cette variation pour un composé de référence.

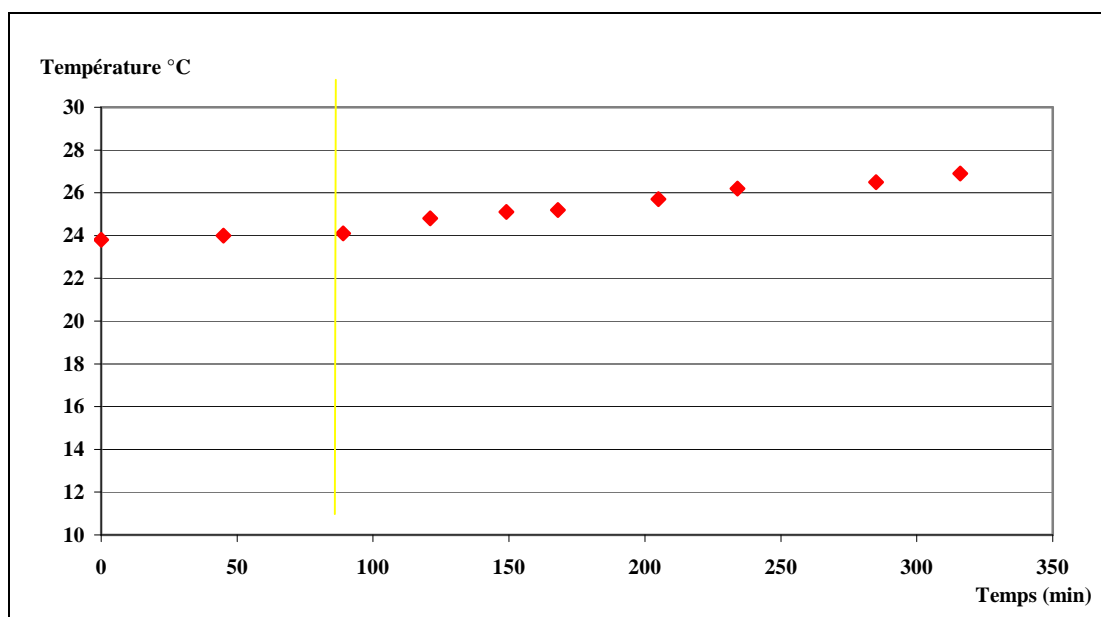


Figure 46 : Evolution de la température dans l'enceinte irradiée.

D'après Atkinson, il est possible de calculer selon la température la constante cinétique de réaction de l'octane.

Température (K)	k ( $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Ecart (%)
298	8.11	-
301	8.18	0.9
295	8.05	0.7

Tableau 29 : Valeurs des constantes de réaction de l'octane en fonction de la température

D'après le tableau précédent une variation de 3°C entraîne un écart de 1 % sur la valeur de la constante cinétique de réaction. Cet écart est donc négligeable au vu des autres sources d'erreurs telles que les prélèvements, l'analyse, la détermination graphique des constantes cinétiques, ...

## 5. Stabilité des composés dans l'enceinte en présence de particules (milieu hétérogène)

### 5.1. Les particules

Parmi, la diversité des aérosols qui sont présents dans l'atmosphère (d'origines anthropiques ou biogéniques, liquides, solides, de composition chimiques différentes), les études de

stabilité et de cinétique en milieu hétérogène sont réalisées avec de la muscovite, aérosol crustal classique qui appartient à la classe des composés aluminosilicates [Jacob, 1989]. Les roches éruptives, sédimentaires sont constituées pour une grande part de mica dont l'un des représentants est la muscovite  $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ . La raison pour laquelle nous avons retenu les particules minérales terrestres pour créer notre milieu hétérogène est que l'émission de poussières crustales atteint environ 40% en masse des émissions totales, biogéniques et anthropiques confondues (Boissard, 2003).

Parmi les paramètres physiques qui influencent la catalyse hétérogène, il est important de connaître les caractéristiques de la muscovite (Tableau 30).

Densité	$d = 0,29 \text{ g/L}$
Surface spécifique	$S = 2 \text{ m}^2/\text{g}$
Rayon	$D = 3,5 \text{ }\mu\text{m}$

**Tableau 30 : Caractéristiques de la muscovité (données CMMP)**

Dans le cas de cette étude de stabilité nous introduisons en plus des composés (octane, nonane et créosol) un gramme de particules de muscovite soit  $0,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour estimer leur impact sur la stabilité des concentrations en vu d'une cinétique en milieu hétérogène. L'intérêt d'une telle expérience réside dans le fait que la présence d'une phase solide en suspension dans l'air suppose une adsorption de composés à sa surface. Comme précédemment nous avons effectué cette étude de stabilité avec et sans irradiation UV.

*Remarque : pour l'ensemble des manipulations de stabilité et de cinétique en milieu hétérogène un filtre à particules a été placé en amont du SASS afin de ne pas obstruer les électrovannes du système de prélèvement.*

### **5.2. Etude de la stabilité sans irradiation**

D'après la figure 47, les composés sont stables dans l'enceinte. Les variations enregistrées sont de l'ordre de  $\pm 3,5 \%$  pour l'octane et  $6 \%$  le nonane, et de  $\pm 6 \%$  pour le créosol. Ce qui signifie que la chambre de simulation atmosphérique est bien étanche et qu'il n'y a pas de dépôt significatif sur les parois ni d'adsorption sur les particules de muscovite et que l'homogénéisation est correcte.

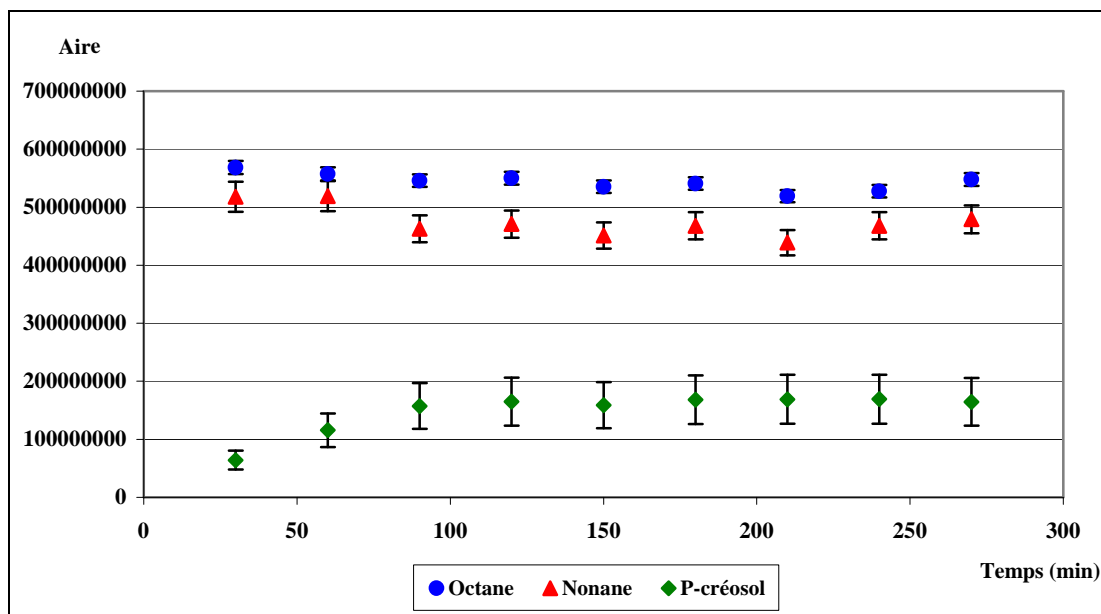


Figure 47 : Evolution des composés dans l'enceinte sans irradiation

### 5.3. Etude de la stabilité sous irradiation

D'après la figure 48, on remarque que les composés sont stables malgré la présence de photons. Les variations enregistrées sont de l'ordre de  $\pm 3,1$  % pour l'octane et  $\pm 4,2$  % le nonane, et de  $\pm 7,5$  % pour le crésol. Le pourcentage de variation du crésol ayant été calculé à partir de la 120<sup>ème</sup> minutes, c'est-à-dire à partir du moment où le crésol se stabilise réellement dans l'enceinte.

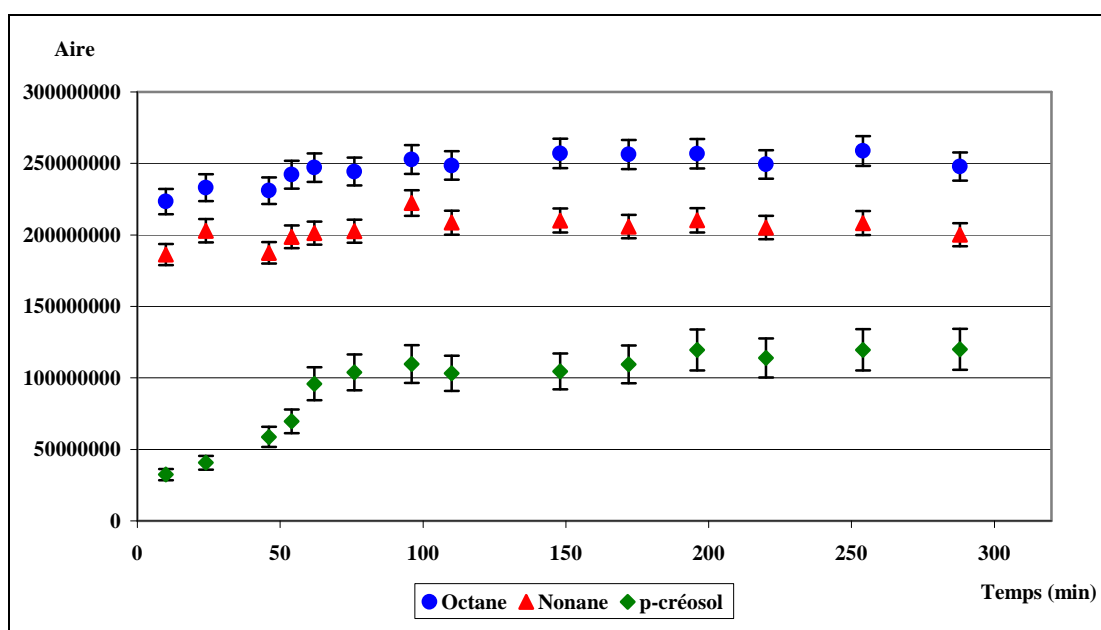


Figure 48 : Evolution des composés dans l'enceinte sous irradiation

### ***Conclusions sur les études de stabilité en milieu homogène et hétérogène***

Compte tenu des résultats présentés précédemment notre enceinte de simulation peut être considérée comme un réacteur fermé parfaitement agité permettant de reproduire des conditions proches de la réalité. On remarque sur l'ensemble des études de stabilité (milieu homogène et hétérogène) que le crésol a un temps de stabilisation dans l'enceinte supérieur aux alcanes. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce composé ne possède pas les mêmes propriétés physico-chimiques que les alcanes avec une tension de vapeur plus faible. Cette phase de stabilisation peut être également influencée par la présence d'un volume mort en bas de l'enceinte entraînant une homogénéisation plus lente de l'atmosphère en raison du positionnement de l'hélice. Il est donc indispensable avant le démarrage de toute étude cinétique de laisser la CSA s'homogénéiser au minimum deux heures après l'injection des produits.

## **III. Etude cinétique en milieu homogène**

### **1. Validité de la méthode expérimentale choisie**

#### ***1.1. Détermination de la constante cinétique relative de l'octane***

Afin de valider la méthode expérimentale choisie, nous avons déterminé la constante cinétique de l'octane en prenant le nonane comme produit de référence.

Les expériences ont été réalisées en injectant 5  $\mu\text{L}$  de produit dans la chambre de simulation atmosphérique à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , à pression atmosphérique avec une humidité relative comprise entre 5 et 10%.

La détermination de la constante cinétique de l'octane se fait par méthode graphique (Figure 49) où sont reportées les logarithmes des rapports des aires chromatographiques du nonane en fonction de l'octane (cinétique relative).

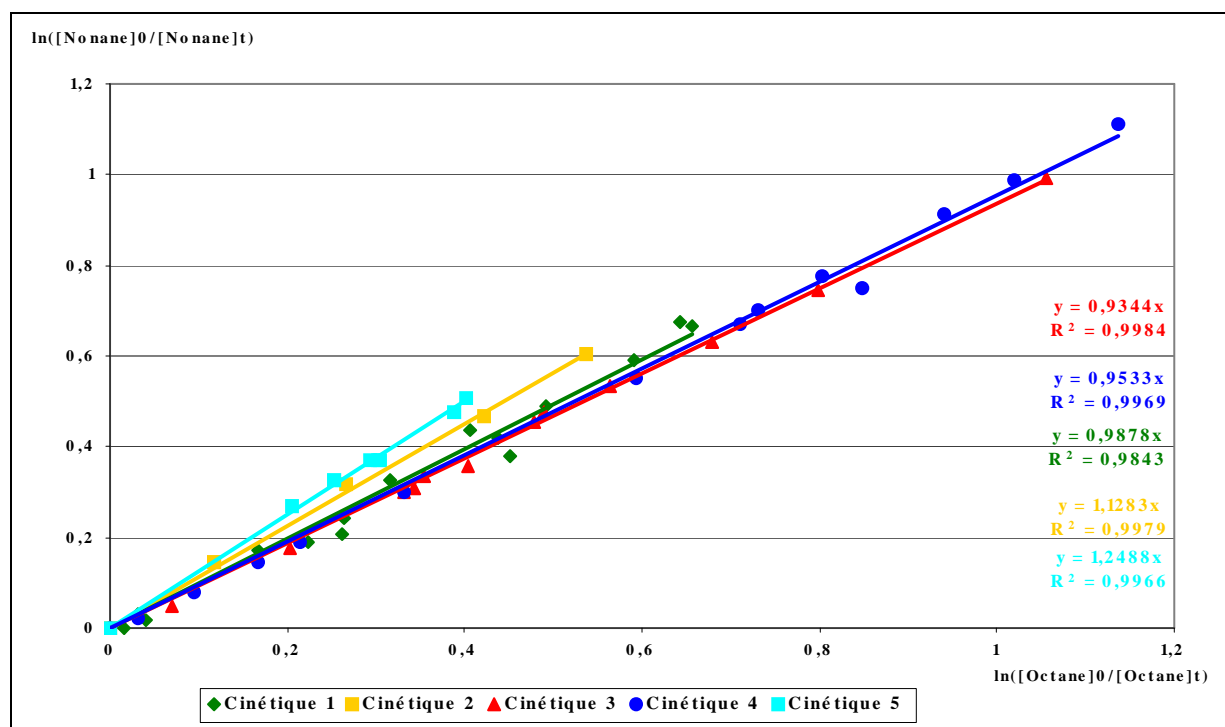


Figure 49 : Courbe de la cinétique relative de l'octane en fonction du nonane

On constate que les points expérimentaux sont bien alignés démontrant la validité de l'équation cinétique décrite précédemment. A partir de la pente de la droite obtenue la constante expérimentale de l'octane peut donc être calculée.

La valeur de la constante cinétique du nonane utilisée pour le calcul de la constante cinétique de l'octane est donnée par la littérature (Atkinson, 2003) :

$$k_{\text{Nonane}+\text{OH}^\bullet} = 2,53 \times 10^{-17} \text{ T}^2 e^{\left(\frac{436 \pm 34}{\text{T}}\right)} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dans le tableau suivant sont répertoriées les valeurs des constantes cinétiques obtenues de l'octane pour cinq expériences réalisées dans les mêmes conditions.

Expériences	T°C	Coefficient régression linéaire	Pente	k nonane ( $10^{-12} \text{ cm}^3$ molécules $^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	k octane ( $10^{-12} \text{ cm}^3$ molécules $^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
Cinétique 1	24	0,9805	0,9863	9,69	9,88
Cinétique 2	25	0,9979	1,12	9,71	8,67
Cinétique 3	24	0,9984	0,9344	9,69	10,37
Cinétique 4	21,5	0,9969	0,9533	9,65	10,12
Cinétique 5	22	0,9966	1,2488	9,66	7,73

Tableau 31 : Valeurs des constantes cinétiques relatives de l'octane

On peut alors en déduire une valeur moyenne de la constante cinétique de l'octane, que l'on retrouve aussi si l'on moyenne l'ensemble des points obtenus pour les différentes études (Annexe VI.2).

$$k_{\text{Octane}+\text{OH}\cdot} = (9,4 \pm 1,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### 1.2. Comparaison de la constante de réaction de l'octane avec la littérature

Différentes études de cinétique ont permis de déterminer la constante cinétique de l'octane à partir de la méthode de cinétique relative (Tableau 32). On constate que la valeur de la constante cinétique relative à l'octane est proche de celles trouvées dans la littérature. De nombreuses études conduites au laboratoire ont montré que la surestimation de la constante peut être due à des effets d'artéfacts analytiques liés à l'utilisation du Tenax. La valeur déterminée reste toutefois dans une fourchette d'incertitude tout à fait acceptable.

$k \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$	T (K)	Référence
8,25±0,11	299±2	Atkinson et al, 1982
8,03	300±3	Behnke et al, 1988
8,16±0,28	312	Nolting et al, 1987
8,68	298	Atkinson,
9,4 ±1,2	296±2	Rouvière et al, 2006

Tableau 32 : Constantes cinétiques de l'octane obtenue par méthode relative

D'après Atkinson, la constante cinétique de l'octane à 298 K est donnée avec une incertitude de l'ordre de 20%. Nous retrouvons ici pour notre constante une incertitude d'environ 13%.

Ces remarques valident donc notre protocole analytique, qui peut être utilisé par la suite.

## 2. Détermination de la constante cinétique du p-créosol

Afin d'évaluer la différence de réactivité des différents réactifs (octane, nonane et p-créosol), les courbes d'évolution sont présentées sur la figure suivante.



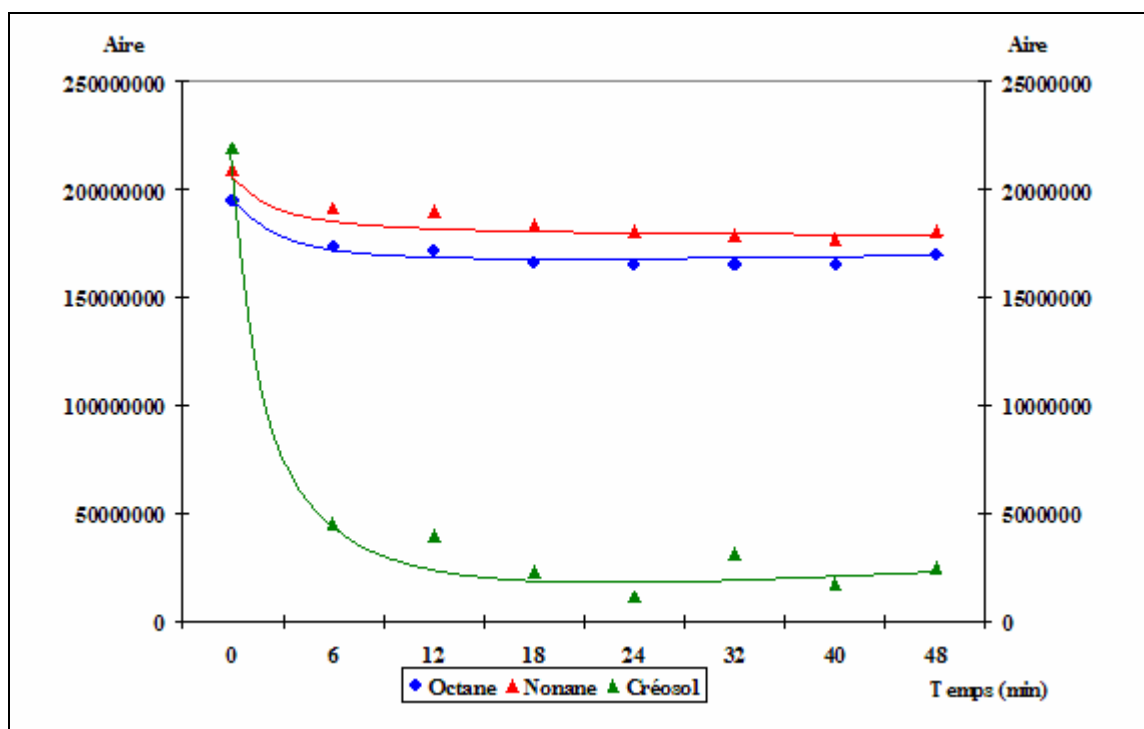


Figure 50 : Courbes d'évolutions des aires chromatographiques en fonction des réactifs

Il en ressort clairement une différence d'évolution des composés en fonction du temps signifiant une différence de réactivité entre les deux types de réactifs (alcanes et créosol). Par conséquent on s'attend à une constante cinétique beaucoup plus élevée, correspondant à une dégradation plus rapide de notre composé.

Les logarithmes des aires chromatographiques du p-créosol en fonction du temps ont été tracés. Le coefficient de régression linéaire étant supérieur à 0.96 on peut appliquer l'ordre 1 sur notre loi cinétique.

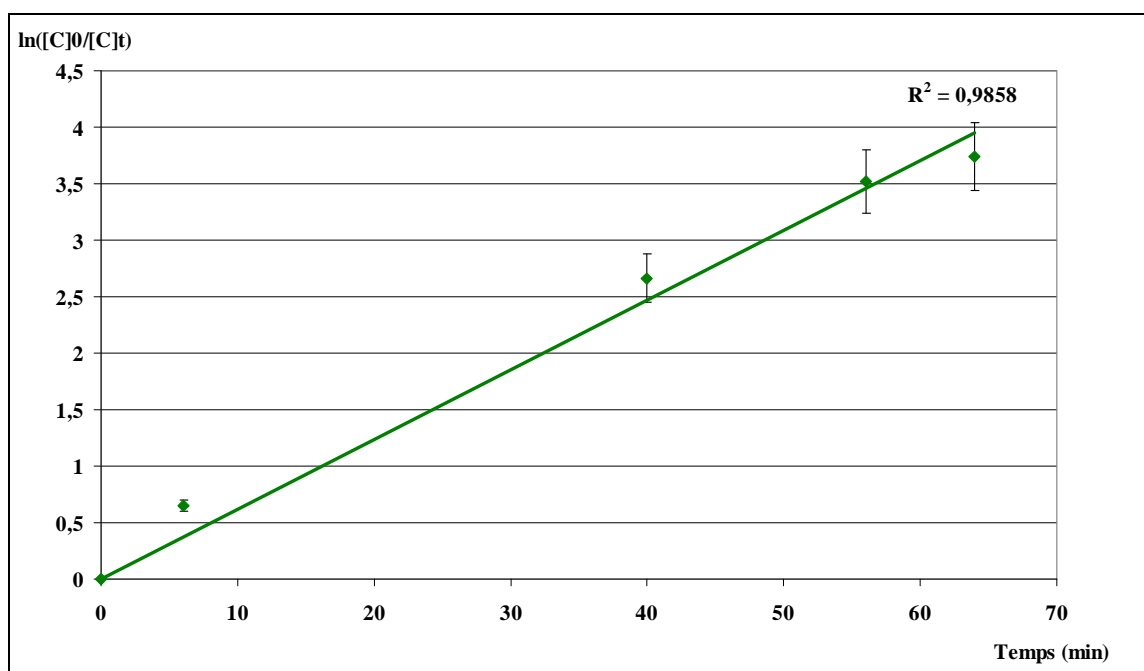


Figure 51 : Evolution du logarithme des aires chromatographiques du crésol en fonction du temps sous irradiation

Les deux figures précédentes nous ont permis de valider le choix des produits de référence (alcanes) et de valider l'équation cinétique établie précédemment. Afin de déterminer la constante cinétique relative du crésol, on reporte sur un graphique les logarithmes des rapports des aires chromatographiques du crésol en fonction de l'octane (Figure 52).

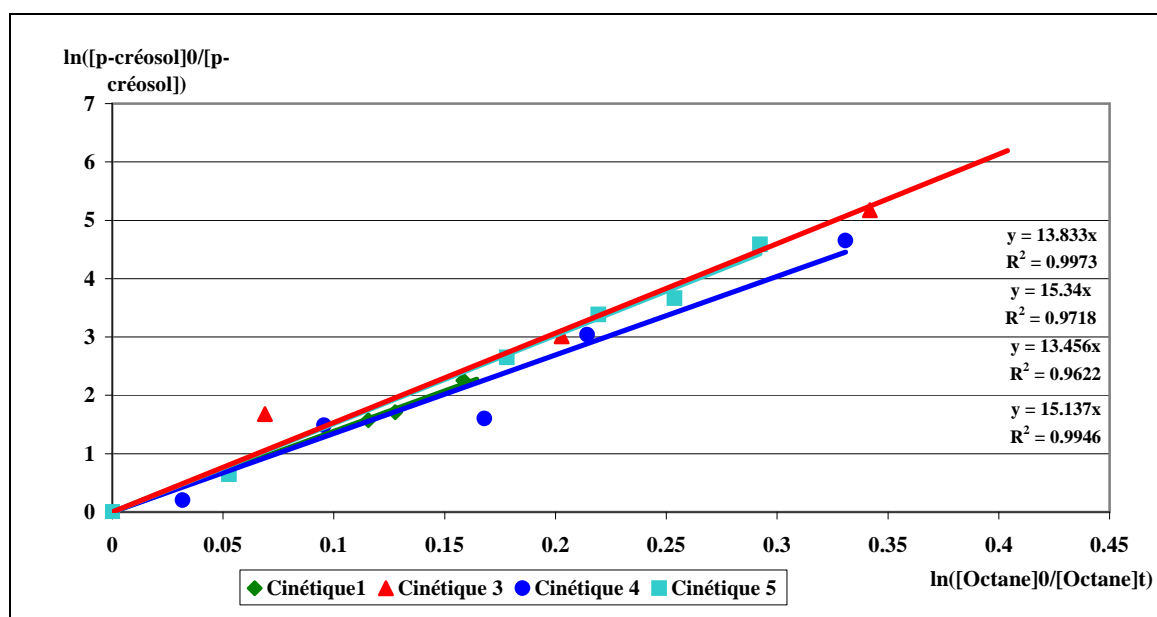


Figure 52 : Courbe de la cinétique relative du p-crésol en fonction de l'octane

Grâce aux valeurs des pentes obtenues pour les différentes expériences de cinétique, la constante cinétique du crésol peut être calculée (Tableau 33).

Expériences	T (K)	Pente	k octane ( $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	k p-crésol ( $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
Cinétique 1	297	13,833	9,88	136,7
Cinétique 3	297	15,34	10,37	159,1
Cinétique 4	295	13,456	10,12	136,2
Cinétique 5	295	15,137	7,73	113,0

Tableau 33 : Constantes cinétiques du p-crésol

On peut alors en déduire une valeur moyenne de la constante cinétique du p-crésol :

$$k_{\text{p-crésol}+\text{OH}\cdot} = (136 \pm 16) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

D'après le tableau suivant, on peut comparer la constante cinétique du crésol avec des constantes cinétiques d'autres composés qui sont plus ou moins proches au niveau de leur structure et de leurs propriétés.

	Atkinson, 1994	Calvert et al, 2001	Semadeni et al, 1995
<b>Benzène</b>	1,28 (T=298K)		
<b>Toluène</b>	6,19(T=298K)		
<b>Phénol</b>	12	27	12,02 (T=298K)
<b>Méthoxybenzène</b>	14,1 (T=298K) 19,6 (T=300K)		
<b>m-crésol</b>	57 (T=300K)	68	
<b>o-crésol</b>	40 (T=300K)	41	49,03 (T=298K)
<b>p-crésol</b>	44 (T=300K)	50	52,3 (T=298K)

Tableau 34 : Constantes cinétiques de quelques composés aromatiques ( $k \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

La valeur de la constante cinétique du crésol est largement plus élevée que celle du benzène et du toluène et est environ trois fois plus élevée que celles des crésols. Ceci peut s'expliquer en partie par la structure de notre composé qui possède un groupement méthoxy par rapport au crésol augmentant ainsi la réactivité avec les radicaux hydroxyles.

### 3. Durée de vie du créosol

A partir de la constante de vitesse du créosol en présence de radicaux hydroxyles est connue il est possible de déterminer la durée de vie de ce composé que nous estimons à environ 2h

$$\tau = 2 \text{ h}$$

Ce composé possède une durée de vie relativement courte signifiant qu'il ne peut se disperser loin de ses sources d'émissions. L'étude de la dégradation trouve ici toute sa validité si nous voulons évaluer l'impact sanitaire de ce composé dont la durée de vie courte explique la production rapide de composés secondaires qui pourront avoir un impact important.

## IV. Etude cinétique en milieu hétérogène

### 1. Détermination de la constante cinétique de l'octane

De la même manière que pour l'étude de la constante cinétique de l'octane en milieu homogène, les logarithmes des rapports des aires chromatographiques du nonane par rapport à l'octane sont reportés sur la figure suivante.

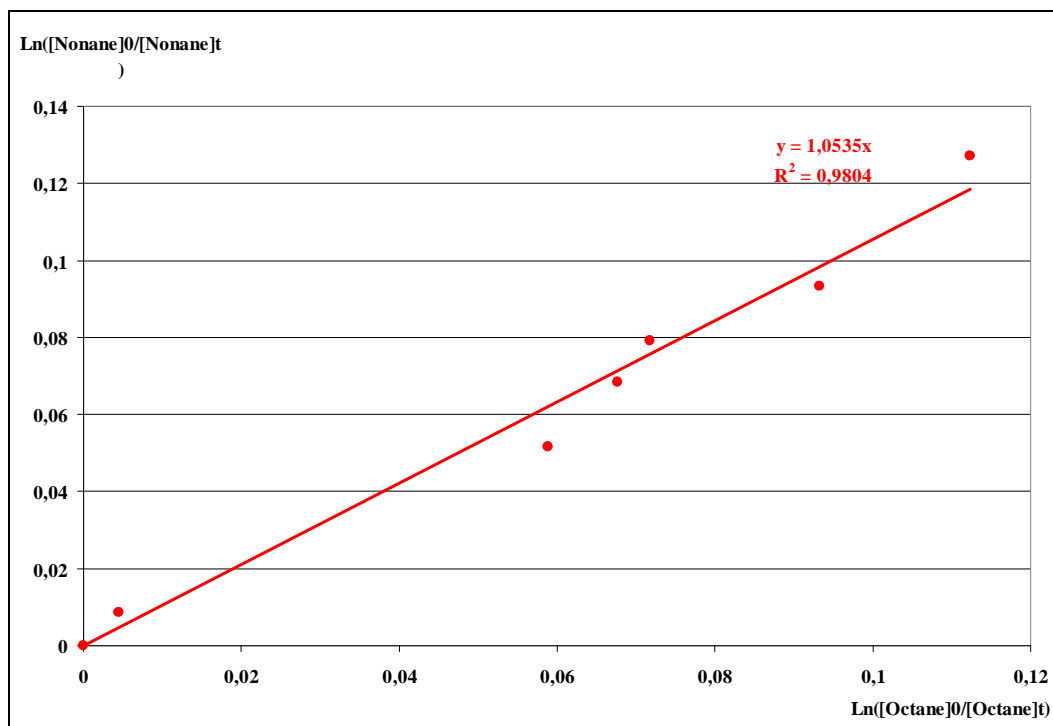


Figure 53 : Courbe de la cinétique relative de l'octane en fonction du nonane en milieu hétérogène

Si les particules n'ont aucune influence sur la réactivité des alcanes alors la valeur du rapport des constantes cinétiques des composés en milieu homogène ( $r = 1,0374$ ) doit être égale à la pente de la droite en milieu hétérogène ( $p = 1,0535$ ). L'écart obtenu entre ces deux valeurs est très faible, d'environ 2 % ( $\epsilon = 1,53\%$ ). Ceci signifie bien que les particules n'ont aucun impact significatif sur la réactivité des alcanes. Ce résultat a déjà été démontré auparavant lors de nombreuses études cinétiques (Denis, 1995 ; Jacob, 1989).

$$k_{\text{Octane}+\text{OH}^\bullet} = 9,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## 2. Détermination de la constante cinétique du p-créosol

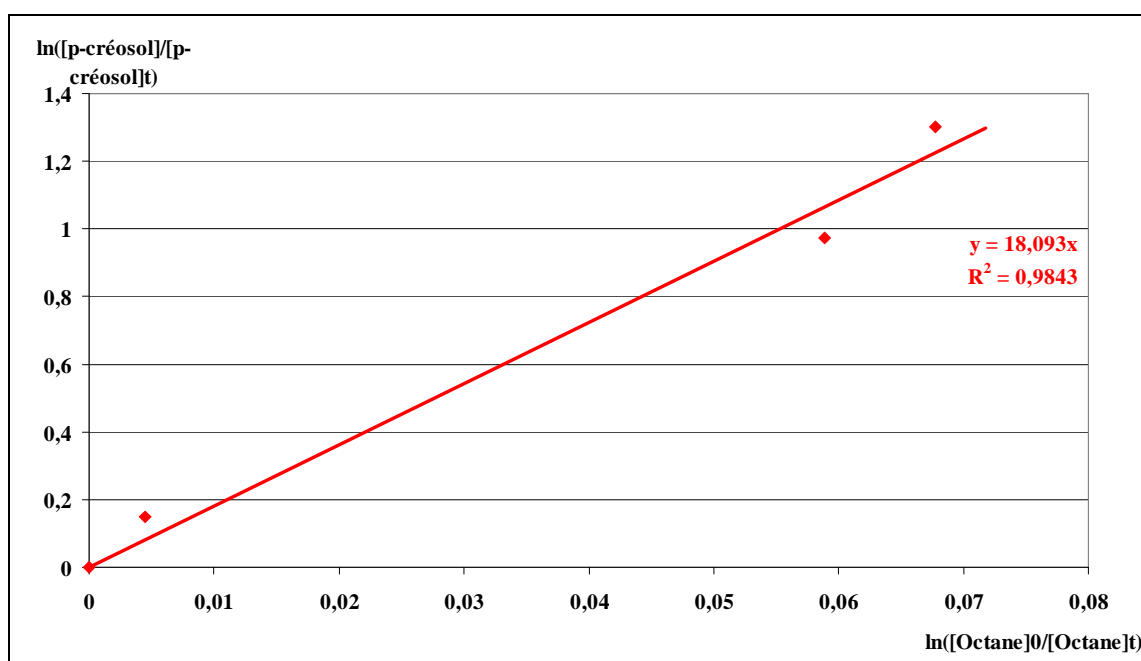


Figure 54 : Courbe de la cinétique relative du p-créosol en fonction de l'octane en milieu hétérogène

On constate que la pente de la droite est un peu plus élevée qu'en milieu homogène. On obtient la constante cinétique suivante du p-créosol en milieu hétérogène avec une incertitude d'environ 20 % :

$$k_{\text{p-créosol}+\text{OH}^\bullet} = (166 \pm 30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette constante cinétique est plus élevée que celle obtenue en milieu homogène ce qui peut se traduire par une influence notable de la muscovite sur la réactivité du créosol. Les études conduites antérieurement au GRECA ont montré que la présence d'une phase hétérogène peut avoir aussi bien un effet catalyseur qu'inhibiteur sur les vitesses de réaction. Il semble donc dans notre cas que la présence de particules, toujours accentuée par la combustion du bois en cheminée, accélère la dégradation du p-créosol. Ce résultat reste toutefois à confirmer par des manipulations complémentaires que nous n'avons pas pu conduire faute de temps.

## **V. Dégradation du p-créosol**

### **1. Produits de réactions**

Dans cette partie nous abordons la réactivité du créosol afin de déterminer les mécanismes de dégradation à partir des produits de dégradation. L'identification de ces produits a été possible grâce à l'utilisation de deux techniques analytiques : le GC/MS et l'HPLC ; ce qui signifie que seul les produits formés en phase gazeuse ont pu être décelés.

En superposant les différents chromatogrammes obtenus (Annexe VI.3) durant une même étude cinétique on peut repérer les composés qui apparaissent au cours du temps. Ces produits correspondent aux produits de dégradation du p-créosol en présence de radicaux hydroxyles (Tableau 35 et 36).



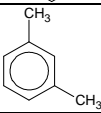
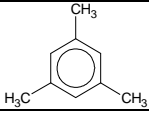
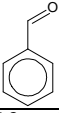
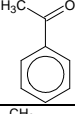
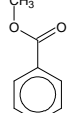
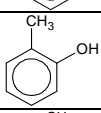
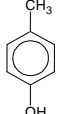
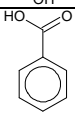
Nom	Tr (min)	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Formule
Benzène	6.34	78	
Toluène	9.93	92	
1,3 Diméthylbenzène ou m-xylène	14.20	106	
Triméthylbenzène ou mésitylène	17.14	120	
Benzaldéhyde	17.60	106	
Acétophénone	20.55	120	
Benzoic acid, methylester	20.67	136	
2-methylphenol ou o-crésol	21.20	108	
4-methylphenol ou p-crésol	22.05	108	
Acide benzoïque	24.71	122	

Tableau 35 : Produits de dégradation obtenus sur cartouche Tenax

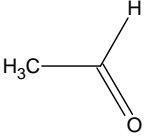
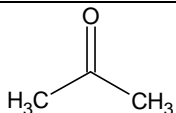
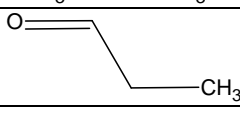
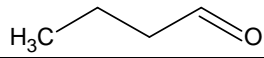
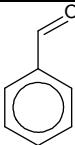
Nom	Tr(min)	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Formule
formaldéhyde	2,875	30	$\text{O}=\text{CH}_2$
acétaldéhyde	3,590	44	
acétone	4,582	56	
propionaldéhyde	4,799	58	
butanal	6,563	72	
Benzaldéhyde	7,197	106	

Tableau 36 : Produits de dégradation obtenus sur DNPH

On constate la présence de composés aromatiques majoritaires et de composés aldéhydiques dont l'existence peut s'expliquer par la présence de réactions de photoxydations et de photolyse.

Parmi les produits de dégradation obtenus à l'aide du GC/MS on remarque que quelques produits sont issus de la dégradation du Tenax (benzène, benzaldéhyde, acétophénone, acide benzoïque). Nous pouvons donc émettre des hypothèses sur la présence réelle de ces produits en tant que produits de dégradation.

Les analyses par dérivation DNPH montre la présence de benzaldéhyde dont l'évolution temporelle est représentée ci dessous (Figure 55).

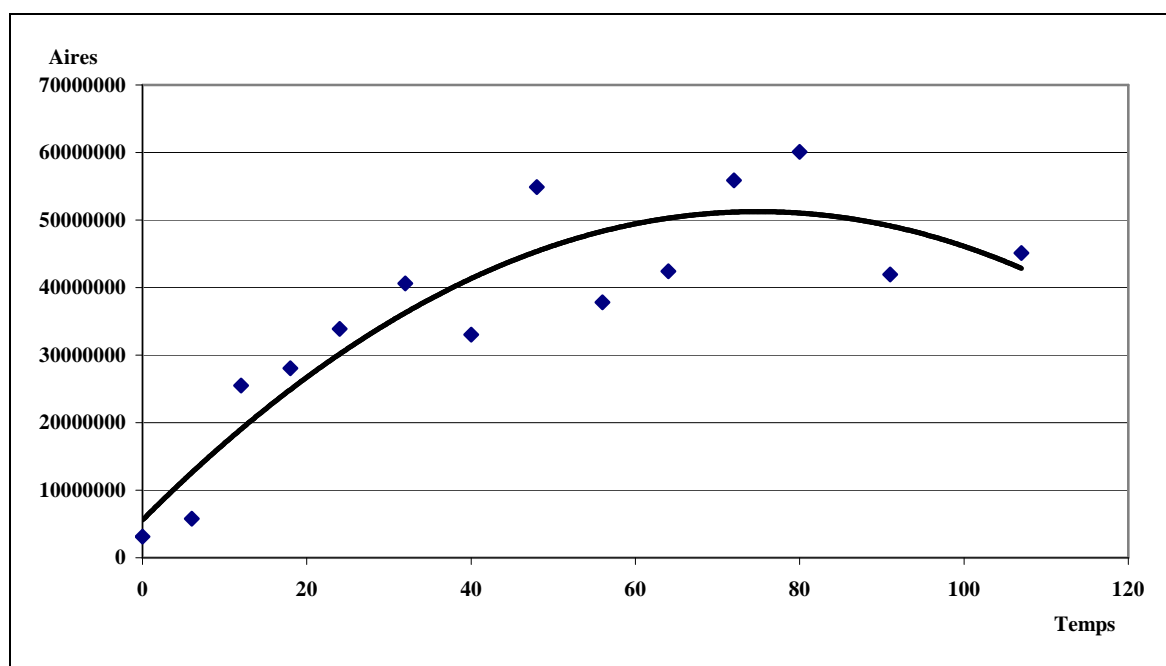


Figure 55 : Evolution des aires chromatographiques du benzaldéhyde en fonction du temps

Pour comprendre le processus de dégradation du créosol conduisant à la formation de composés secondaires, nous avons écrit un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes probables que nous avons présenté ci-dessous.

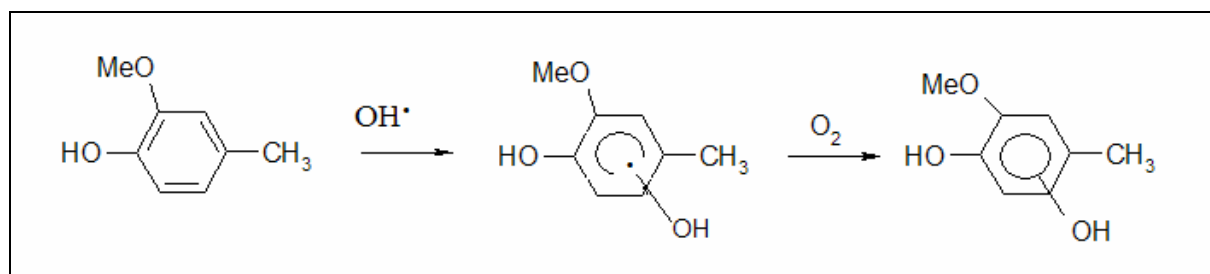
## 2. Mécanismes de dégradation

Il est bien connu que l'action des radicaux hydroxyles sur les phénols et créosols (Annexe VI.4 et V.5) conduisent majoritairement à l'addition du radical OH sur le noyau aromatique (environ 90%) et minoritairement à l'abstraction d'un proton (10%) (Atkinson, 1999, Calvert et al, 2001 ; Olariu et al,2002, Turpin, 2004).

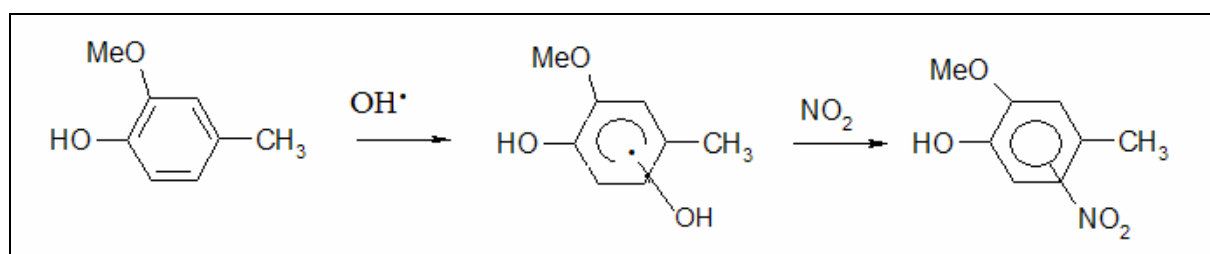


Nous pouvons donc établir les mécanismes suivants :

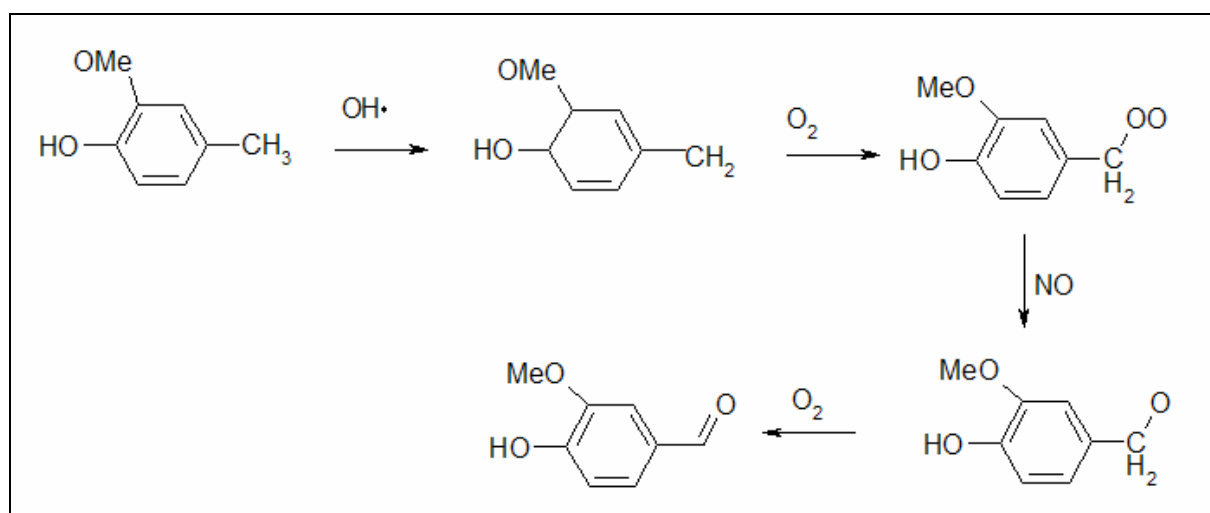
- Addition du radical OH sur le crésol



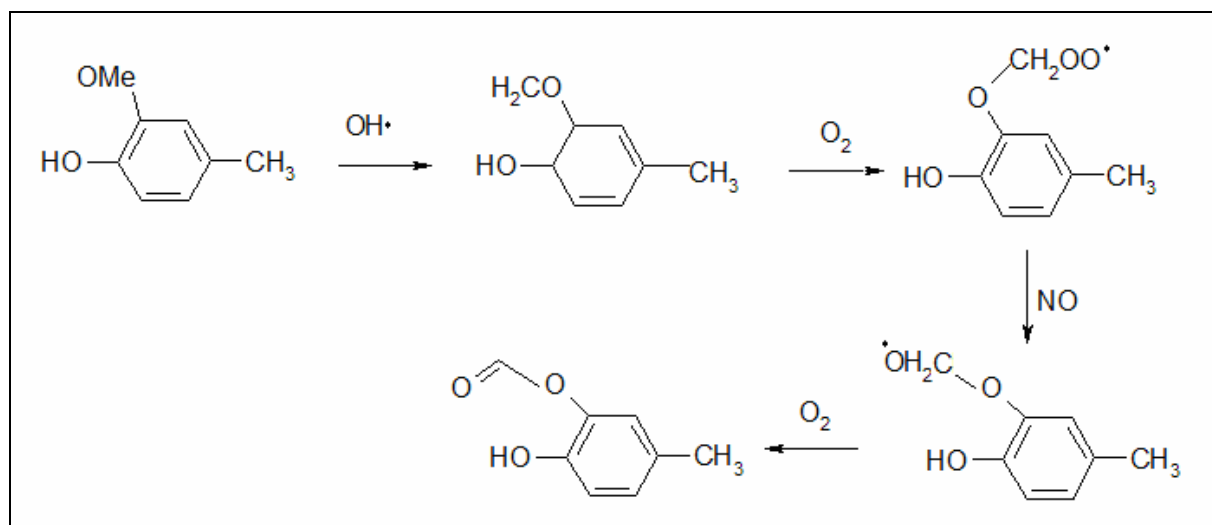
- Addition du radical OH sur le crésol en présence de NO



- Abstraction d'un proton sur le groupe méthyle du crésol

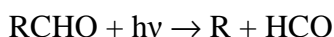


- Abstraction d'un proton sur le groupe méthoxy du crésol



Il est très difficile de déterminer avec précision les mécanismes de dégradation tant le nombre de chemins réactionnels est important et que la présence de certains composés peut être issue de plusieurs réactions différentes. Par conséquent les résultats présentés ci-dessus ne constituent donc que des hypothèses.

Les composés obtenus ci-dessus par abstraction ou addition n'ont pas été retrouvés lors des analyses. Ceci semble logique car ces composés sont très peu volatils et très polaire, et se retrouvent en phase condensée. Par contre ces composés sont susceptibles d'être photolysables ou d'être oxydés à nouveau par les radicaux hydroxyles pouvant ainsi expliquer la formation de composés carbonylés tels que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (Mellouki et al, 2003) selon la réaction suivante :



Cependant le produit résultant de l'abstraction d'un proton sur le groupe méthyle du crésol conduit à la formation du 4 hydroxy, 3 methoxy benzaldéhyde, couramment appelé la vanilline. Bien que pas détectée sur nos analyses nous avons identifié sa présence lors du nettoyage de l'enceinte qui présentait une forte odeur de vanille.

Toutefois il faut être très prudent avec ces hypothèses car la présence des différents produits de dégradation (benzène, acétophénone, ...) peut être aussi due à un artéfact lié à la thermodésorption. Pour confirmer nos résultats il faudrait obtenir les produits commerciaux (purs) issus des mécanismes écrits précédemment et effectuer ensuite des analyses au GC/MS dans le but d'apprécier l'éventuelle influence de la température de désorption.

## **Conclusions**

Les différentes études que nous avons menées sur le créosol nous ont permis de déterminer les constantes cinétiques en milieu homogène et hétérogène, en présence de radicaux hydroxyles, constituant une originalité de ce travail.

Grâce à cette constante nous avons pu conclure que ce composé avait une durée de vie très courte, d'environ deux heures. Cette durée de bien semble encore réduite par la présence de particules. Ce qui nous permet de dire que ce composé se dégrade très rapidement. Ainsi la source de toxicité de ce composé est très fortement liée à la présence des produits de dégradation apparaissant rapidement.

En ce qui concerne les produits de dégradation, nous avons pu identifier quelques produits toxiques tels que le benzène et les crésols. D'après les premiers résultats il est nécessaire de mener d'autres expériences afin d'affirmer ou d'infirmer les différentes hypothèses établies pour la détermination de produits de dégradation. Par conséquent nous ne pouvons conclure quant à la dangerosité potentielle de la dégradation du créosol. De plus, afin d'avoir une idée de l'impact de cette dégradation, il faudrait réaliser aussi des études complémentaires nous permettant de déterminer avec précision la concentration du créosol présent dans l'atmosphère (en air intérieur) ainsi que des composés secondaires issus de la dégradation. Il faudrait envisager d'utiliser d'autres techniques analytiques plus performantes, nous donnant ainsi accès à des informations supplémentaires quant aux produits de réactions (GC/IRTF/FID).

## **Références**

Atkinson R., 1989. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 1, 1–246.

Atkinson R., 1994. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 2, 1–216.

Atkinson R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment* 34 : 2063–2101.

Atkinson R., 2003. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 3, 4183–4358.

Atkinson R., 1985. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with organic compounds under atmospheric condition. *Chemical Reviews*, 85 : 69 -201.

Atkinson R., Aschmann S. M., Winer A. M. and Pitts J. N. J., 1982.. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkanes and alkenes at  $299 \pm 2$ . *International Journal of Chemical Kinetics*, 14, 507-516.

Brasseur G.P., Orlando J.J. and Tyndall G.S, 1999. *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, Oxford, UK.

Behnke W., Nolting F. and Zetzsch C., 1984. 8th International Symposium on Gas Kinetics, University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom, July 15-20.

Boissard C., 2005. Cours de DEA Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement.

Calvert J., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R., Seinfeld J., Wallington T. and Yarwood G., 2001. *Mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons*, Oxford University Press.

Comte J., 2004. Etude mécanistique et cinétique de la photodégradation de l'indène. DEA Chimie de la Pollution atmosphérique et Physique de l'Environnement. Paris VII Paris XII.

Dehault Philippe, 1993. Etude en enceinte de simulation de la contribution des poussières et de l'humidité à la réactivité chimique de l'atmosphère sous diverses irradiations. Système : toluène, chlore, muscovite, Thèse.

Denis I., 1995. "Photodégradation des composés organiques volatils biogéniques dans l'atmosphère. Etude de la réactivité du  $\beta$ -pinène vis à vis des radicaux hydroxyles. Cas de la réactivité en milieu hétérogène". Thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1.

Ferrari C., Roche A., Jacob V., Foster P. and Baussand P., 1996. Kinetics of the Reaction of OH Radicals with a Series of Esters under Simulated Conditions at 295 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28, 609.

Hurley M.D., Sokolov O., Wallington T.J., Takekawa H., Karasawa M., Klotz B., Barnes I. and Becker K.H., 2001. Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene. *Environmental Science and Technology* 35 : 1358–1366.

Jacob V., thèse : "Etude de la dégradation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques légers en présence d'aérosols de natures diverses – Modélisation du naphthalène". 1989, Université Joseph Fourier – Grenoble 1.

Kleindienst T.E., Smith D.F., Li W., Edney E.O., Driscoll D.J., Speer R.E. and Weathers W.S., 1999. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol. *Atmospheric Environment* 33 : 3669–3681.

Krol M., Van Leeuwen P.J., and Lelieveld J., 1998. Global OH trend inferred from methylchloroform measurements. *Journal of Geophysical Research*, 103, 10,697-10,711.

Kwok E. S., Atkinson R., Arey J., 1997. Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, flourene and 9,10-dihydroanthracene with OH radicals, NO<sub>3</sub> radicals, and O<sub>3</sub>. *International Journal of Chemical Kinetics.*, volume 29, issue 4 : 299-309.

Le Calvé S., Le Bras G., Mellouki A. Temperature dependance for the rate constant of the reactions of the OH radical with a series of formates. *Journal of Physical Chemistry*, 1997, issue 101: 5489-5493.

Lewis A.C., Carslaw N., Marriott P.J., Kinghorn R.M., Morrison P., Lee A.L., Bartle K.D. and Pilling M.J., 2000. A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres. *Nature* 405 : 778–781.

Mellouki A., Le Bras G. and Sidebottom H., 2003. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. *Chemical Reviews*, 103, 5077-5096.

Nolting, F., Behnke, W., and Zetzsch, C., 1988. A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and OH. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 6, 47–59.

Odum J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Forstner H.J.L., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., 1997. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environmental Science and Technology* 31 : 1890–1897.

Olariu R.I., Klotz B., Barnes I., Becker K.H. and Mocanu R., 2002. FT–IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-, m-, and p-cresol. *Atmospheric Environment*, Volume 36, Issue 22, 3685-3697.

Perry, R. A., Atkinson, R., Pitts, J. N.J., 1977. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of OH radicals with methoxybenzene and o-cresol over the temperature range 299-435 K. *Journal of Physical Chemistry*, 81 : 1607-1611.

Piccot S.D., Watson J.J. and Jones J.W., 1992. A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research* 97 : 9897–9912.

Picquet B., Heroux S., Chebbi A., Doussin J. F., Durand-Jolibois R., Monod A., Loirat H., Carlier P., 1998. Kinetics of the Reactions of OH Radicals with Some Oxygenated Volatile Organic Compounds under Simulated Atmospheric Conditions *International Journal of Chemical Kinetics*, 30: 839.

Prinn R. G., Weiss R. F., Miller B. R., Huang J., Alyea F. N., Cunnold D. M., Fraser P. J., Hartley D. E., Simmons P.G., "Atmospheric trends and lifetime of CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> and global OH concentrations". *Science*, 1995, volume 269 : 187-192.

Semadeni M., Stocker D.W. and Kerr J.A., 1995. The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *International Journal of Chemical Kinetics* 27, 287-304.

Spivakovsky C. M., Logan J. A., Montzka S. A., Balkanski Y. J., Foreman-Fowler M., Jones D. B. A., Horowitz L. W., Fusco A. C., Brenninkmeijer C. A. M., Prather M. J., Wofsy S. C., McElroy M. B., 2000. Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. *Journal of Geophysical Research*, Volume. 105, No. D7 , 8931.

Turpin, 2004. Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphérique de trois composés organiques volatils : l'acétone, le phénol, et le catéchol. Thèse de l'Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I.

# **Chapitre VII**

**Etude d'un nouveau support  
d'échantillonnage pour les COV**





## ***Chapitre VII***

### ***Etude d'un nouveau support d'échantillonnage pour les COV***

Actuellement plusieurs types d'adsorbants sont utilisés pour l'échantillonnage des Composés Organiques Volatils (COV) car il n'existe pas d'adsorbant universel permettant le piégeage de l'ensemble des composés. On retrouve principalement les adsorbants à base de carbone, les tamis moléculaires au carbone, et les polymères dont les charbons actifs, les zéolithes, les fullerènes, les fibres de silice mésoporeuses, les matériaux composites, les nanotubes de carbone et le Tenax (Chen et al, 2000 ; Pires et al, 2001 ; Kuntasal et al, 2005 ; Pinto et al, 2006).

Au sein du Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel (LGEI) de l'école des Mines d'Alès, de nouveaux adsorbants ont été synthétisés dans le cadre de l'ACI NPD 37, «Energie, Pollution Non-pollution, et nouvelles méthodes analytiques et capteurs» en collaboration avec le GRECA. L'objectif principal de ce contrat repose sur la mise au point de méthodologies d'analyse « émergentes » de COV « spécifiques » issus des industries de combustion et dont la problématique d'échantillonnage trouve ses limites dans le fait que les effluents chauds, humides et chargés en particules. Ainsi les adsorbants classiques ont des performances limitées dans des effluents de ce type.

Ces adsorbants : « les Nanostructures de Carbone » (NSC), sont des matériaux d'une nouvelle génération, qui sont facilement régénérables et qui présentent des propriétés hydrophobes supérieures à celles des matériaux existants. Ils doivent par conséquent permettre un piégeage efficace des composés organiques volatils (COV) dans les milieux issus des combustions. Les différents adsorbants étudiés ont été synthétisés par craquage de l'acétylène ( $C_2H_2$ ) en

présence de catalyseur sous forme d'oxyde (cobalt, fer ou nickel), élaborés sur un support d'alumine activée commerciale (AXENS IFP Group Technologies).

Notre rôle a été de tester ces adsorbants d'un point de vue des performances analytiques vis à vis des COV, appartenant à différentes familles chimiques rencontrées : alcanes, aromatiques, chlorés et terpènes. Pour cela, il est nécessaire de déterminer les volumes de perçage de ces adsorbants, de tester leur capacité de restitution des composés adsorbés, et leur répétabilité vis à vis des composés à analyser. Les résultats de cette étude sont comparés avec ceux obtenus avec un adsorbant couramment utilisé (le Tenax TA), afin de valider l'utilisation des NCS comme adsorbant dans l'optique d'une analyse quantitative de l'air relative par exemple à la pollution intérieure.

## **I. Les nanostructures de carbone**

Les nouveaux adsorbants à base de carbone ont été élaborés et caractérisés au cours d'un travail de thèse (Majoli, 2005). Il s'agit de nanostructures de carbone, matériaux possédant une surface spécifique élevée, un volume poreux important et étant hydrophobe. En effet, ces matériaux possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques et de très bonnes propriétés électriques. Ils font l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'année dans de multiples domaines : l'électronique (Barisci et al, 2004 ; Minett et al, 2002), l'aérospatial (Raffaella et al, 2005), l'environnement (Li et al, 2004).

Ces nanostructures de carbones sont des produits carbonés amorphes obtenues par voie catalytique par la méthode de Chemical Vapour Deposition (CVD). Un précurseur catalytique est placé dans un réacteur, installé dans un four tubulaire. La synthèse de NSC est réalisée par le contact direct du gaz réducteur ( $H_2$ ) et du gaz réactant ( $C_2H_2$ ) avec la surface catalytique (fabrication des NSC sur les précurseurs métalliques). Dans le cas d'utilisation des catalyseurs d'oxydes, les trois gaz (gaz inerte,  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ) réagissent de façon simultanée avec la surface solide.



Figure 56 : Elaboration des NSC

L'étude de la morphologie des surfaces catalytiques effectuée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de mettre en évidence l'existence de nouvelles structures fibreuses constituées de carbone. Les photographies illustrent la structure en filaments ainsi que des arrangements particuliers (type hélice) mais également le fait que ces structures sont creuses à l'intérieur (Figure 57).

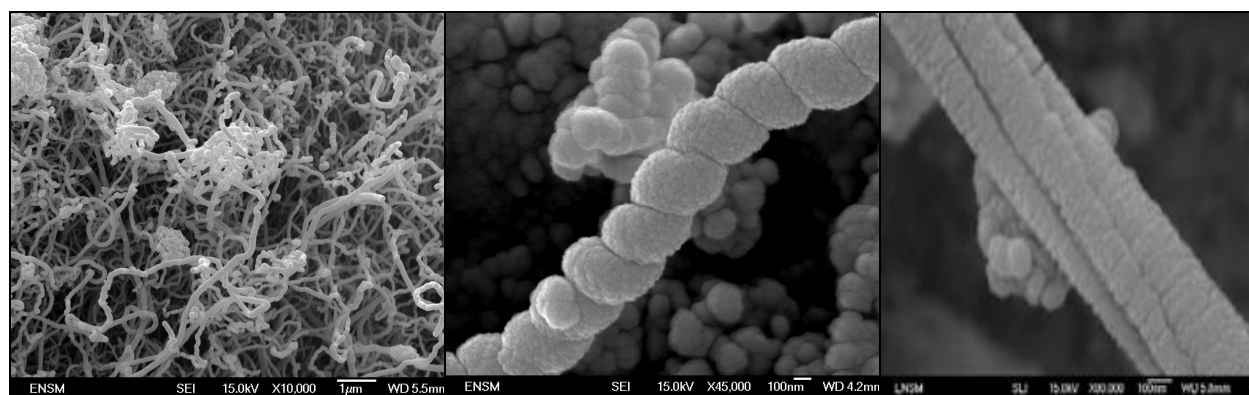


Figure 57 : Photographies MEB d'une NSC ; (a) vue générale ; (b) nanofibre en forme d'hélice ; (c) nanofibre

## 1. Propriétés des NSC

Les NSC ont été caractérisées en vue de leur utilisation comme adsorbant, c'est pourquoi l'étude des propriétés physico-chimiques de ces NSC est capitale.

Les propriétés suivantes ont été mises en évidence (Majoli et al, 2006) :

- une surface spécifique élevée et morphologie développée,
- un caractère hydrophobe important (paramètre essentiel pour le piégeage des COV),
- une haute résistance thermique,
- une cristallinité soulignée des structures actives (NSC),
- une haute capacité d'adsorption de composés organiques volatils,
- une régénération thermique facile des surfaces d'adsorbants,
- une dureté mécanique élevée.

### 1.1. Caractère hydrophobe

La méthode utilisée pour la détermination de l'hydrophobie des NSC est la perte au feu. Les échantillons sont pesés après avoir été mis à l'étuve pendant 3 h à 120°C. Les NSC élaborées sur les supports catalytiques suivants ont été étudiées : 2,5 % mas. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (produits I, II), 2,5 % mas. NiO (produits III, IV), 2,5 % mas. (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) / (produit V) et 2,5 % mas. (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NiO) (produit VI). Les données concernant leurs caractères hydrophobes sont présentées dans le tableau 37.

Produits	I	II	III	IV	V	VI
Degré d'hygrométrie, % mas.	100,00	99,99	99,99	99,96	99,97	99,98
Teneurs en carbone (NSC), % mas.	29,8	25,0	23,4	34,2	33,0	≤ 35,0

**Tableau 37 : Degrés d'hydrophobie des NSC élaborées au LGEI**

Les résultats obtenus démontrent que ces adsorbants présentent une bonne aptitude à l'échantillonnage des COV en raison d'une hydrophobie quasi totale. En effet ce paramètre est un paramètre fondamental car la présence de vapeur d'eau peut entraîner une diminution de sa capacité d'adsorption (compétition d'adsorption entre plusieurs composés) et donc ses performances intrinsèques en vue d'analyses quantitative.

### 1.2. Résistance thermique à l'air

La résistance thermique est mesurée par analyse thermique différentielle. Le résultat pour l'un des échantillons préparés au LGEI est représenté sur la figure suivante. Les meilleurs résultats (270-280°C) sont obtenus avec un catalyseur Ni. Pour les autres catalyseurs, la décomposition commence vers 200-230°C.

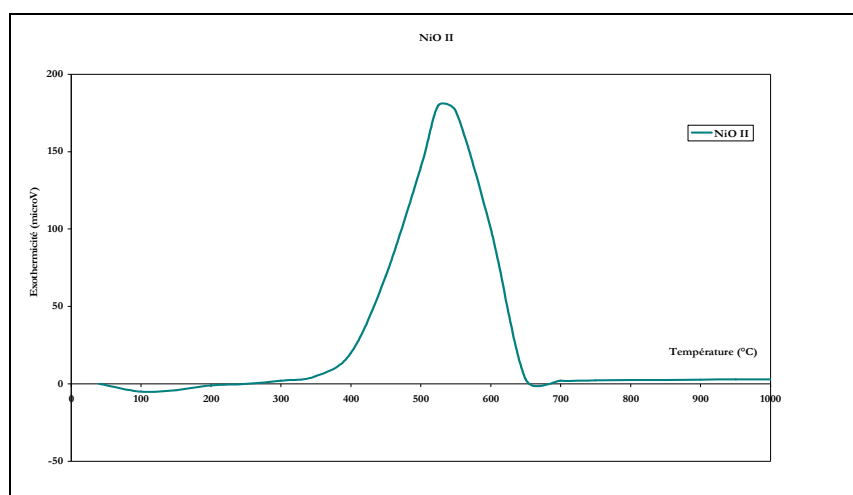


Figure 58 : Courbe de l'analyse thermique différentielle de l'échantillon NSC – Ni/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

On constate à l'analyse de la courbe ci-dessus que ces adsorbants sont thermostables, sous gaz inerte, jusqu'à 350°C environ. De même, la perte de masse (de carbone) étudiée par thermogravimétrie montre que cette perte devient significative au delà de 350-400°C. Cela permet d'envisager à la fois la désorption de ces supports (température utilisée 250-300°C) afin de récupérer les composés adsorbés et à la fois la régénération qui permet de s'assurer que l'adsorbant a libéré tous les composés retenus (température utilisée 300-320°C). Les NSC sont donc a priori compatibles avec les procédures analytiques employées à ce jour.

### 1.3. Identification du type de structure

La spectrométrie Raman a permis de mettre en évidence des structures multi-parois.

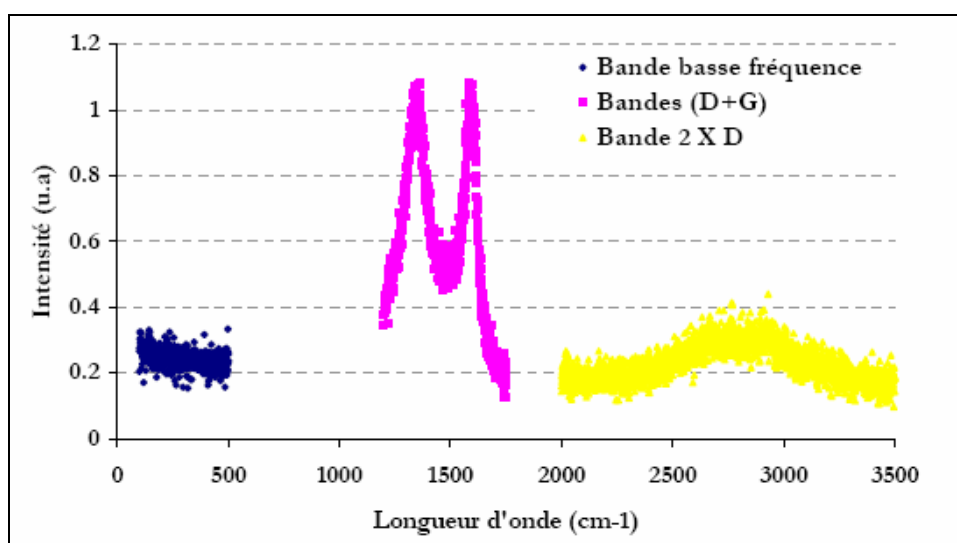


Figure 59 : Mise en évidence de la nature des nanofibres de carbone

Ce spectre révèle la présence de trois bandes entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  :

- entre  $100$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ , aucun signal n'est détecté : cette observation traduit l'absence d'un mode basse fréquence. Ce résultat permet de conclure quant à l'inexistence de structures carbonées de type monoparoi.
- entre  $1300$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , une large bande D, interdite dans le cas de graphite dit "parfait", mais qui se manifeste dès qu'il existe des structures microcristallines plutôt mal organisées. Ces défauts structuraux qui apparaissent à la surface des NFC (Nanofibres de Carbone - NFC) traduisent une importante distorsion des feuillets de graphite au sein des fibres (Luo et al, 2004 ; Maroto et al, 2000).
- vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , une bande G relative aux vibrations tangentielles. Cette bande signale aussi que les nanofibres de carbone greffées à la surface du catalyseur oxyde sont constituées de plans graphitiques.

On constate donc que les NSC sont des structures plutôt organisées, même si, il existe un certain nombre de défauts qui restent cependant compatibles avec une utilisation analytique de ces supports.

## **II. Propriétés analytiques**

### **1. Préparation des cartouches d'adsorbant**

Les cartouches d'adsorbant à base de NSC sont confectionnées de la même manière que les cartouches Tenax (voir Chapitre II), 200 mg d'adsorbant sont introduits dans une cartouche en acier inoxydable.

Après chaque analyse ou avant chaque échantillonnage, il convient de reconditionner les cartouches d'adsorbants en les désorbant à une température égale ou légèrement supérieure à la température de désorption analytique ( $T=300^{\circ}\text{C}$  sous flux d'azote).

## 2. Détermination des volumes de perçage

Le volume de perçage est le volume de gaz échantillonné au delà duquel le composé présent dans l'échantillon n'est plus retenu par l'adsorbant. Il dépend notamment :

- de la température d'adsorption (plus celle ci sera faible plus l'adsorption sera importante),
- de la concentration (l'adsorption sera plus importante pour des concentrations plus faibles),
- du débit du flux gazeux (plus le débit est important plus le volume de perçage diminue).

L'objectif de ces essais est de déterminer les volumes de perçage de différents adsorbants à base de nanostructures de carbone, dans le but d'évaluer leur efficacité par rapport au Tenax, l'adsorbant couramment utilisé. En effet, il est nécessaire de connaître le volume maximal de prélèvement qu'il ne faut pas dépasser sous peine de perçage. Pour ce faire, une atmosphère standard contenant différents COV (Tableau 38) a été réalisée dans la chambre de simulation atmosphérique de 200L.

Famille de COV	COV
Aromatiques	Toluène, éthylbenzène, xylène
Alcanes	Hexane, octane
Alcène	Octène
Terpènes	Alpha pinène , limonène
Chlorés	Trichloroéthylène, tétrachloroéthylène

**Tableau 38 : Liste des COV utilisés pour les tests de volume de perçage**

Les conditions expérimentales adoptées pour cette première phase de l'étude sont les suivantes :

- Concentrations des espèces de l'ordre du ppm,
- Volume injecté: 1,5 $\mu$ L,
- Débit d'échantillonnage: 0,1L/min (débit constant),
- Température : 20-21°C.



Une cartouche unique d'adsorbant est reliée au réacteur. En série sont connectées des cartouches d'échantillonnage contenant du Tenax (adsorbant utilisé habituellement pour les prélèvements de COV). Cet échantillonnage est effectué à l'aide du SASS (Figure 60). L'analyse des cartouches est ensuite assurée par les couplages ATD (désorbeur thermique/Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse).

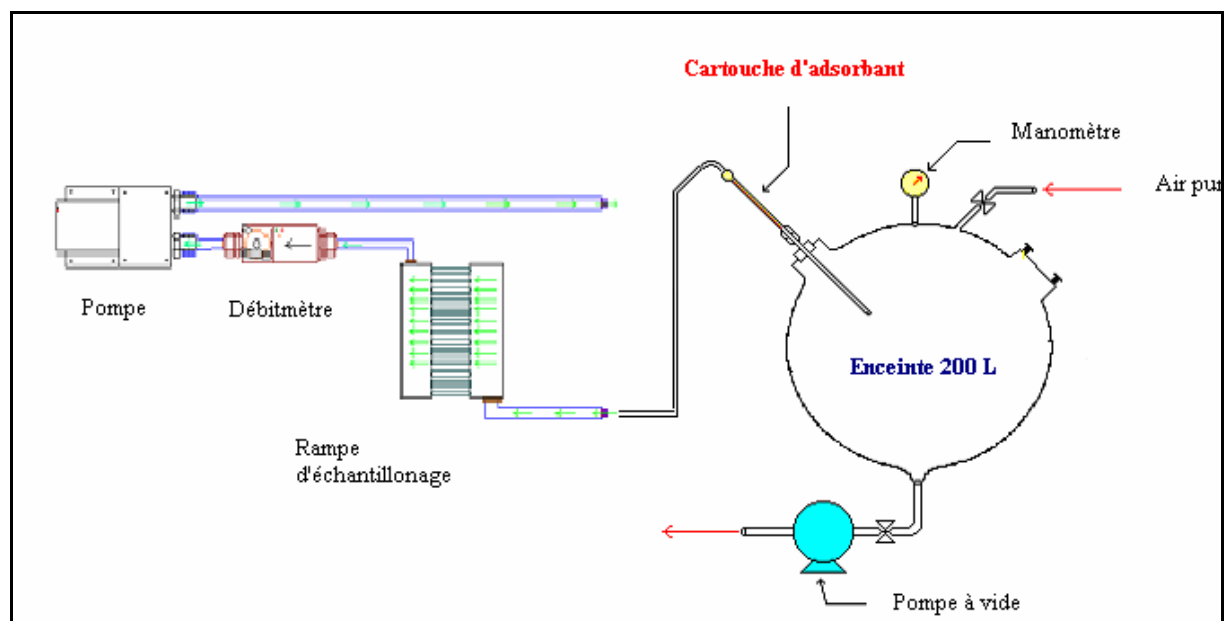


Figure 60 : Dispositif expérimental pour la détermination des  $V_p$

Le flux gazeux contenant les COV passe au travers de la cartouche d'adsorbant à tester puis au travers d'un deuxième adsorbant (le Tenax). Par conséquent la valeur du volume de perçage sera obtenue lorsqu'un composé sera détecté sur le Tenax, indiquant que la cartouche d'adsorbant à base de carbone est saturée et ne retient plus ce composé, on aura ainsi obtenu le volume de perçage.

Sept adsorbants (NSC) confectionnés à partir de différents catalyseurs sont comparés au Tenax ont été étudiés. Les volumes de perçage obtenus pour les différents adsorbants et pour le Tenax sont répertoriés dans le tableau suivant.

	TENAX	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	NiOCo <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NiO	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NiO	NiO	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
<b>Toluène</b>	0.85	11.2	2.8	<0.7	<10	<0.7	2.8	2.1
<b>Ethylbenzène</b>	1	11.2	4.2	<0.7	<10	0.7	4.2	1.4
<b>Xylène</b>	1.2	11	4.9	<0.7	<10	<2	4.2	-
<b>Hexane</b>	0.3	4.9	<0.7	-	0.7	0.7	0.7	<0.7
<b>Octane</b>	0.5	10.5	5.2	0.7	-	0.7	4.9	2.8
<b>Trichloroéthylène</b>	0.5	4.6	<0.7	0.7	9.8	0.7	<0.7	2.1
<b>Tétrachloroéthylène</b>	0.6	7	2.5	0.7	9.8	0.7	2.8	2.1
<b>α-pinène</b>	0.8	10.9	2.1	0.7	11.9	0.7	2.8	2.1
<b>Limonène</b>	>20	>17	6.3	0.7	14	0.7	2.8	4.9
<b>Octène</b>	0.5	10.6	6.3	0.7	-	0.7	4.9	2.8

Tableau 39 : Volume de perçage (L) de chaque adsorbant

L'analyse de ces résultats montre différents points importants :

- Pour les nanostructures de carbone élaborées sur NiOCoXOY/o-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NiO/o-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les volumes de perçages sont très faibles et, n'excèdent pas 0,7 L. Les résultats obtenus conduisent à placer ces deux types de produits comme moins performant que le Tenax.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour ces résultats. Il peut s'agir soit d'une faible capacité d'adsorption ou bien d'une mauvaise interprétation des résultats. En effet, pour la détermination du volume de perçage, il faut observer sur le chromatogramme (aire = f(volume)) une augmentation brutale de l'aire chromatographique. Ce que l'on n'observe pas dans les deux cas présents. Donc comme l'aire chromatographique connaît une augmentation régulière dès le début des prélèvements, le volume de perçage a été choisi dès le premier point de prélèvement c'est à dire pour un V<sub>p</sub> < 0,7 L, ne signifiant pas clairement que le support graphite est saturé mais qu'il ne retient que très peu les COV.

Pour confirmer ce résultat une deuxième série de manipulations aurait été nécessaire. Ceci n'est pas réalisable dans notre enceinte de 200 L en raison du trop grand volume prélevé par rapport au volume de l'enceinte, induisant alors une trop grande variation de la concentration des composés liée à la baisse de pression dans l'enceinte.

- En ce qui concerne les autres produits composites, il est évident que les volumes de perçages obtenus sont plus importants que ceux du Tenax, ce qui se traduit par une meilleure efficacité

d'adsorption de ces nanostructures de carbone. Le composite NFC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{o-Al}_2\text{O}_3$ , (1,5 % wt) conduit aux meilleurs résultats avec des volumes de perçage pouvant être jusqu'à 20 fois supérieurs au Tenax.

Différentes courbes de perçages sont données sur les Figures 5 à 8.

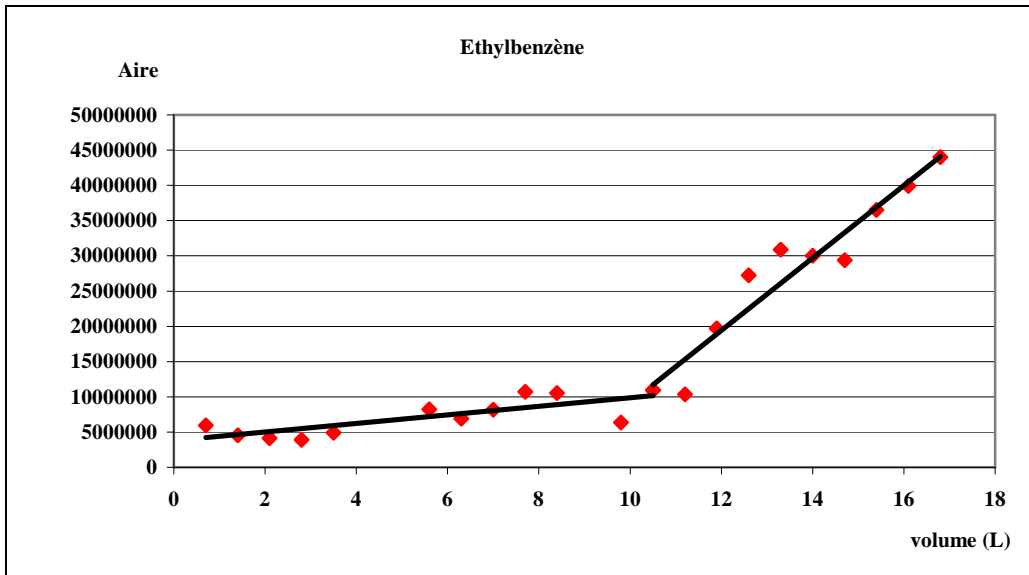


Figure 61 : Courbe de perçage de l'éthylbenzène pour l'adsorbant à base de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$

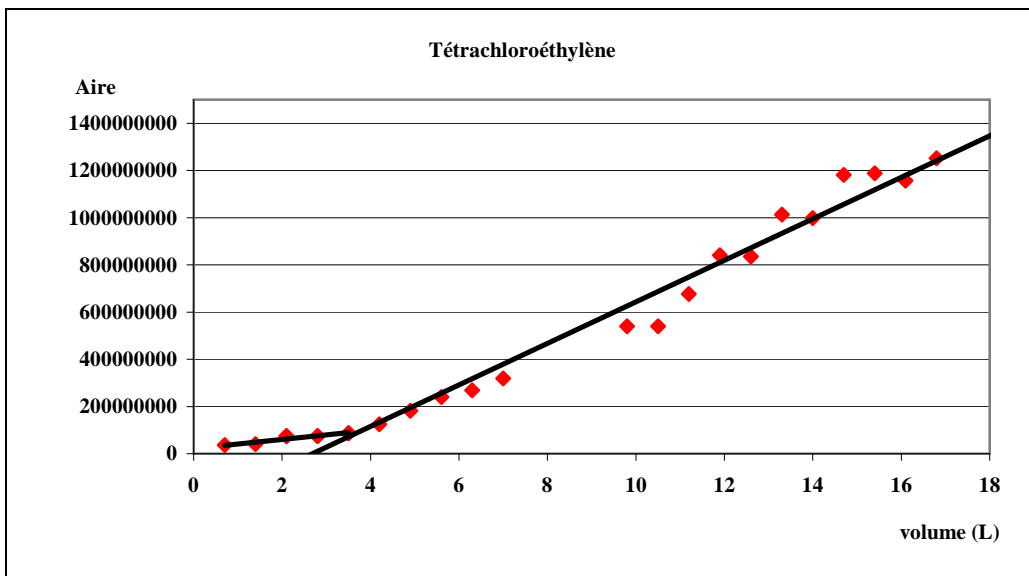


Figure 62 : Courbe de perçage du tétrachloroéthylène pour l'adsorbant à base de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$

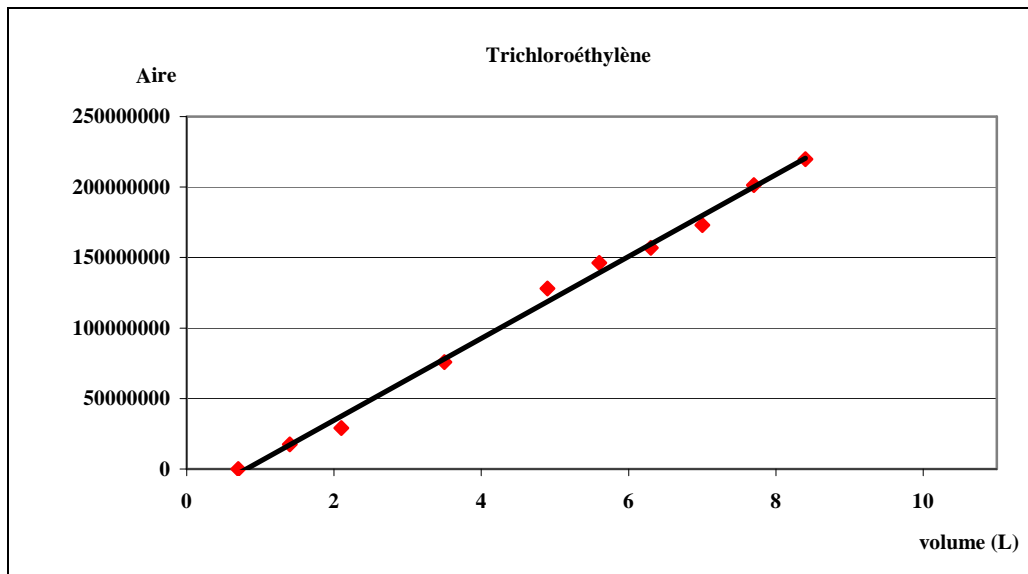


Figure 63 : Courbe de perçage du trichloroéthylène pour l'adsorbant à base de  $\text{NiOCo}_x\text{O}_y$

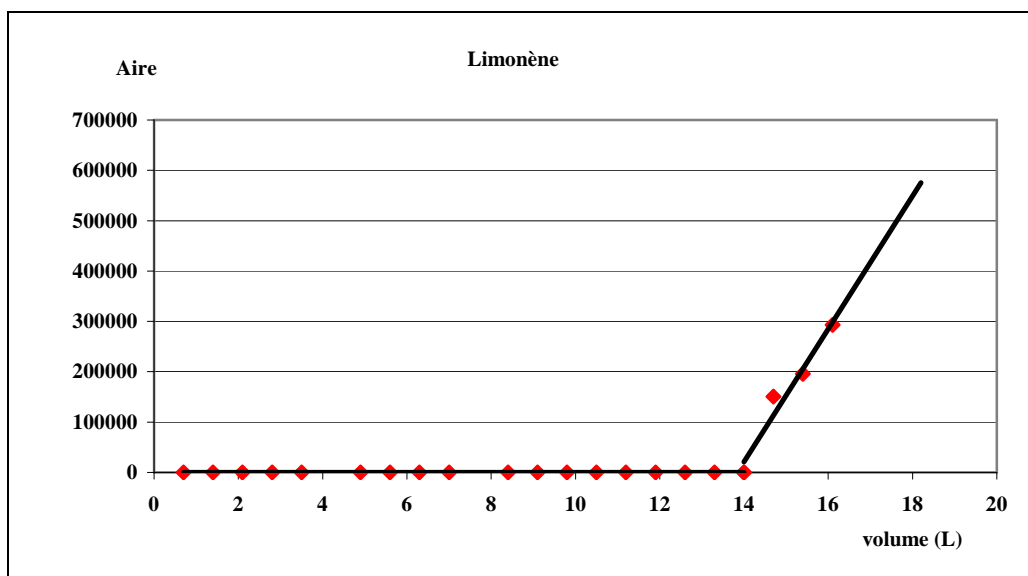


Figure 64 : Courbe de perçage du limonène pour l'adsorbant à base de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}_x$

D'après les premiers résultats il en ressort clairement que les nanofibres de carbone adsorbent efficacement les Composés Organiques Volatils (Majoli et al, 2006). Les volumes de perçage obtenus sont largement supérieurs à ceux du Tenax, ce qui signifie que la capacité d'adsorption des adsorbants à base de carbone pour le piégeage des Composés Organiques Volatils est plus efficace que celle du Tenax. Cependant il est nécessaire de préciser que la granulométrie utilisée pour les NSC (0,5-0,8 mm) et le Tenax (0,15-0,25 mm) est différente. Ce qui a une influence sur le résultat car une granulométrie supérieure affecte les caractéristiques de claquage (norme ISO 16017-1). Cependant la différence de capacité

d'adsorption est tellement importante que cela ne remet en cause en aucun cas l'efficacité de piégeage des COV par les NSC même si ceci peut influencer légèrement les valeurs des volumes de perçage.

Cette étude pourrait être approfondie en faisant varier différents paramètres tels que la température, l'humidité du milieu ou encore la concentration des COV afin d'évaluer l'ensemble des données physico-chimiques des NSC. Nous n'avons cependant pas approfondie l'étude car les résultats obtenus suffisent à montrer l'intérêt des NSC dans notre étude.

Dans la suite de ce travail les résultats présentés concernent uniquement les nanostructures de carbone élaborées sur  $\text{FexOy/o-Al}_2\text{O}_3$ , adsorbant que l'on a choisit en fonction de son fort pouvoir adsorbant.

### 3. Restitution des composés

L'évaluation des performances analytiques d'un support nécessite de connaître le taux de restitution en COV de notre échantillon. Une concentration précise de COV (mélange d'alcane, d'aromatiques, de chlorés et de terpènes) est prélevée sur une cartouche de contenant les nanofibres de carbone. Cette cartouche est ensuite analysée par ATD/GC/MS.

Les conditions de désorption pour les cartouches Tenax ont déjà été établies et validées lors de précédents travaux. Ce sont ces mêmes conditions qui vont être testées dans un premier temps sur les NSC. La cartouche échantillonnée est désorbée trois fois de suite selon les paramètres suivants (Tableau 40).

Température de désorption	300 °C
Durée de désorption	10 min
Débit	30 ml/min
Température basse du piège de condensation	-25°C
Température haute du piège de condensation	300°C
Adsorbant du piège de condensation	Tenax TA
Gaz vecteur	Hydrogène

**Tableau 40 : Paramètres de désorption**

D'après la figure suivante on a représenté les aires chromatographiques des COV obtenues pour chaque composé. En effet, les aires chromatographiques étant corrélées aux masses de COV piégées sur la cartouche, on peut évaluer les taux de restitution sans étalonnage préalable. On retrouve tous les COV lors de la première analyse. Ensuite lors de la deuxième analyse (deuxième désorption) on constate une diminution brutale voir totale pour certains COV de l'aire chromatographique. La troisième désorption donnent des aires quasi nulles.

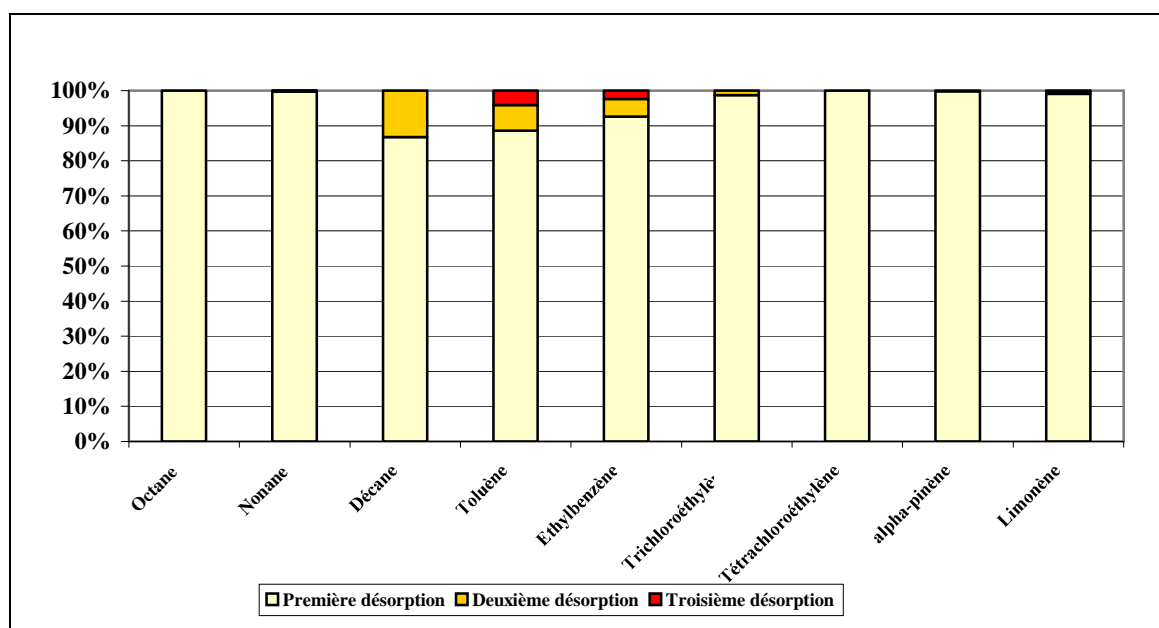


Figure 65 : Pourcentage de désorption de quelques COV

Avec un taux de restitution moyenné de 98,6 % on peut en déduire que la durée de désorption ainsi que les autres paramètres sont tout à fait acceptables ; ce qui signifie qu'au niveau analytique il n'y aura aucun problème de restitution comme avec le Tenax. On est donc bien en présence d'un support applicable en analyse et les NSC, contrairement aux supports carbonés classiques, ne posent pas de problème d'adsorption irréversible des COV.

#### 4. Répétabilité

Afin de vérifier la répétabilité des analyses, des prélèvements sont effectués à l'aide de la chambre de simulation atmosphérique contenant une atmosphère standard chargée en aromatiques, alcanes, chlorés et terpènes... Les concentrations des espèces présentes sont de

l'ordre de 50 ppbv. Les conditions de prélèvement sont les suivantes : température ambiante, débit 100 mL/min, durée de prélèvement de 3 min (ce qui correspond à une masse piégée comprise entre 30 et 70 ng suivant les composés).

Ces essais reposent sur quatre cartouches de NSC issues d'un même lot. Les résultats présentés ci dessous sont regroupés par familles de COV.

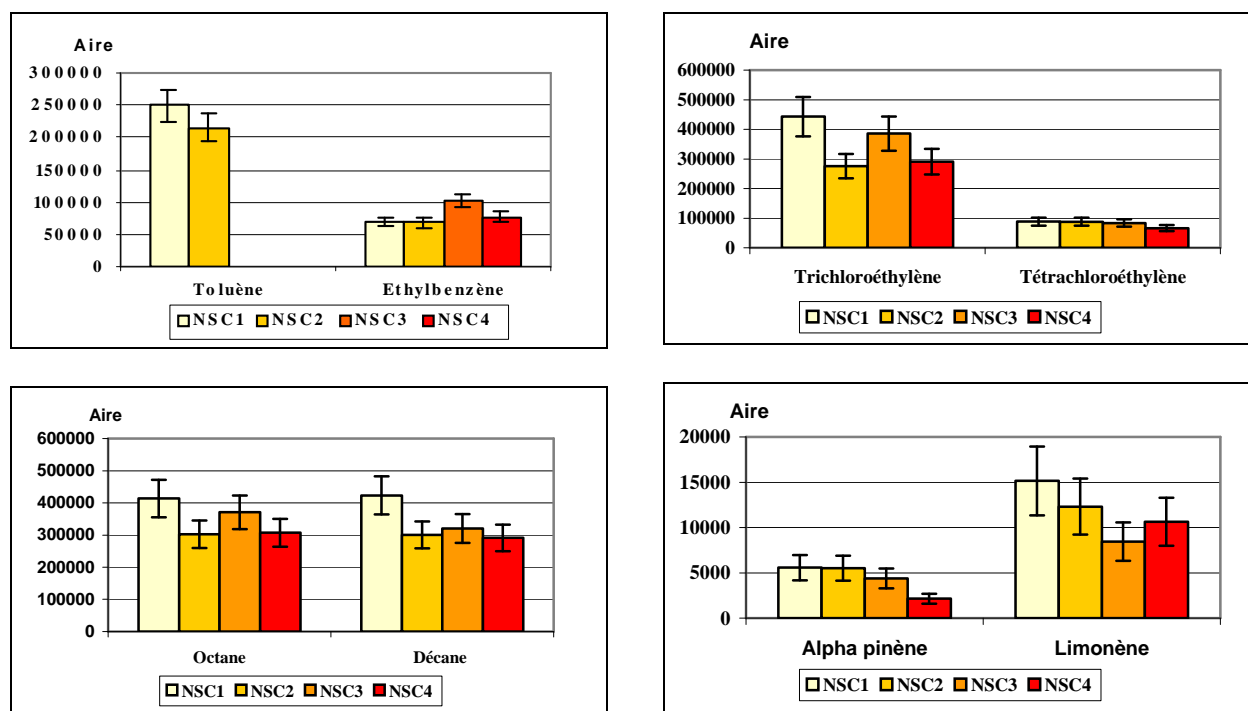


Figure 66 : Répétabilité des NSC en fonction des COV

Globalement les aires chromatographiques obtenues sont du même ordre de grandeur pour un même COV et peuvent être très proche pour une même famille (alcane). Les écarts moyennés obtenus varient pour chaque COV entre 5 et 25%.

Une expérience similaire a été menée avec les mêmes conditions opératoires. Des prélèvements sur Tenax et sur NSC ont été réalisés en parallèle afin de pouvoir comparer les masses de COV piégées (Figure 67) ainsi que les performances de chaque support.

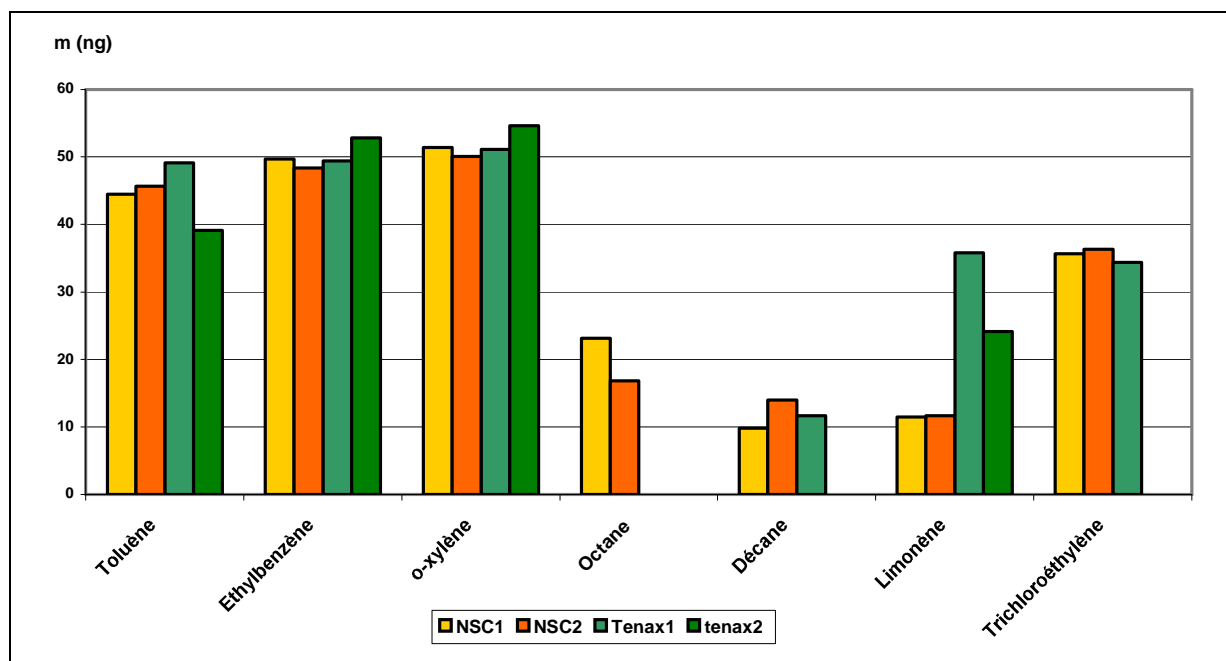


Figure 67 : Masses piégées des COV en fonction des adsorbants

On constate à nouveau ici une similitude des résultats entre le Tenax et les NSC pour une grande partie des COV sauf pour le limonène. Ceci peut s'expliquer par des compétitions d'adsorption plus importantes pour les NSC que pour le Tenax. Cette différence peut aussi être imputable à la réactivité du limonène qui est très grande et qui peut être catalysée par le support carboné. Ces résultats préliminaires restent cependant à valider par des tests supplémentaires, ce que nous n'avons pas fait faute de temps et de matière (l'élaboration des NSC est difficile et longue, et ne permet pas de fabriquer ces supports en grande quantité).

## 5. Conservation de cartouches

Les échantillonnages sont souvent réalisés loin du lieu de l'analyse, il est alors important de connaître leur durée de conservation maximale au delà de laquelle l'analyse ne serait plus quantitative (diffusion passive). Pour cela une série de cartouches du même adsorbant a été exposée à un mélange de COV de concentration constante. Les cartouches sont placées ensuite au réfrigérateur.

Une première cartouche est analysée immédiatement après l'exposition et une autre à un intervalle de 10 jours, il est alors possible de connaître l'évolution des COV adsorbés (Figure 68).



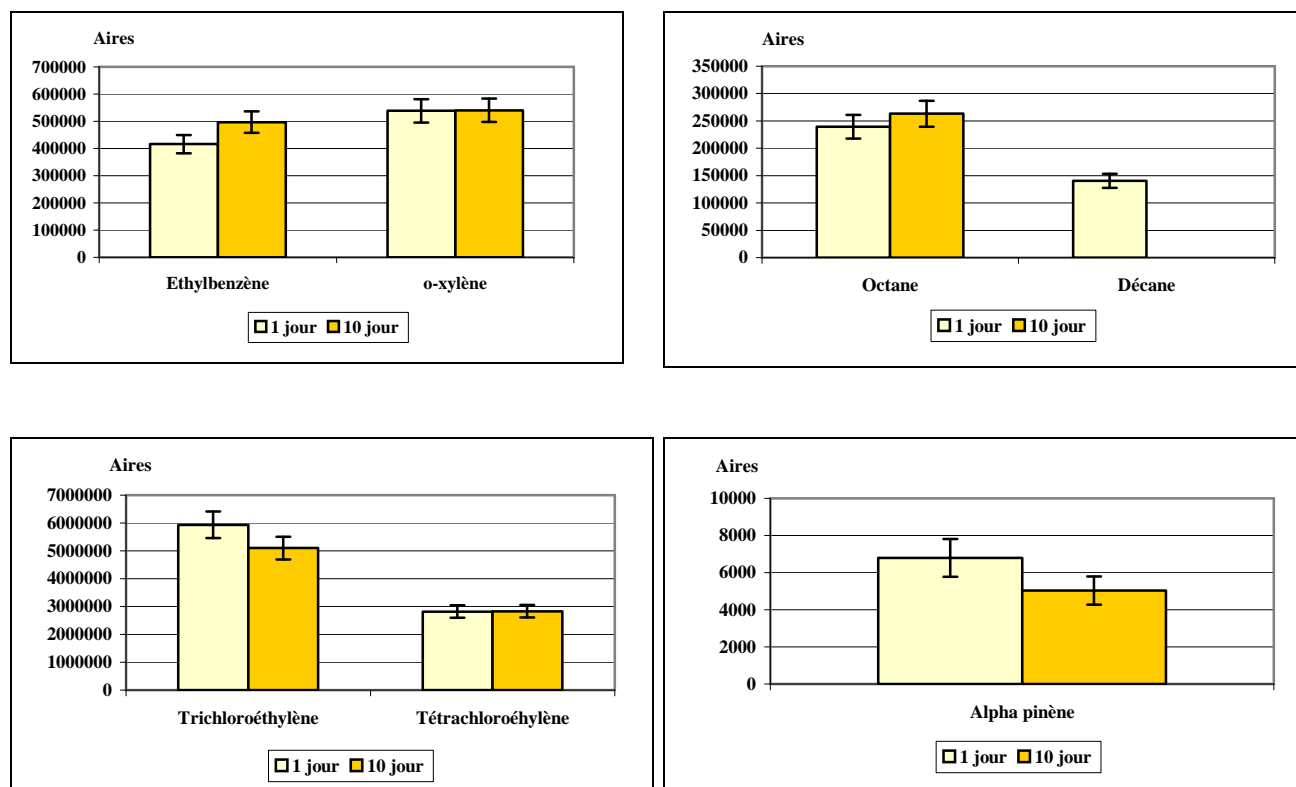


Figure 68 : Evolution des COV adsorbés en fonction du temps

Ces premiers résultats sont très encourageants pour la conservation des cartouches. L'évolution des composés est de l'ordre de 5 à 10% selon les composés, ce qui est en accord avec les incertitudes obtenues pour le Tenax. Cela signifie qu'il n'y a pas de contamination de nos échantillons (bouchons téflon étanches) et que les COV ne subissent pas de dégradation. Pour confirmer ce résultat il faudrait tester sur une échelle de temps plus importante la conservation des cartouches

## 6. Etalonnage à l'aide des NSC

Pour réaliser une analyse quantitative d'échantillons il est indispensable de passer par une étape de standardisation. Afin de pouvoir utiliser les NSC comme adsorbant il est nécessaire d'effectuer des étalons sur NSC et de les comparer avec des étalons sur Tenax, pour ensuite déterminer les concentrations en COV d'un échantillon inconnu.

### 6.1. Droites d'étalonnages

Une atmosphère standard est créée dans l'enceinte de 200 L contenant des aromatiques, alcanes, chlorés et terpènes. Les prélèvements sur cartouches s'effectuent pendant 1 min, 2 min, 3 min et 4 min à un débit de 100 mL/min. Connaissant la concentration dans l'enceinte on en déduit alors la masse piégée sur la cartouche. Les échantillons sont ensuite analysés par GC/MS et on obtient grâce aux aires chromatographiques des composées issues des chromatogrammes (Figure 69) des droites d'étalonnage pour les différents COV étudiés.

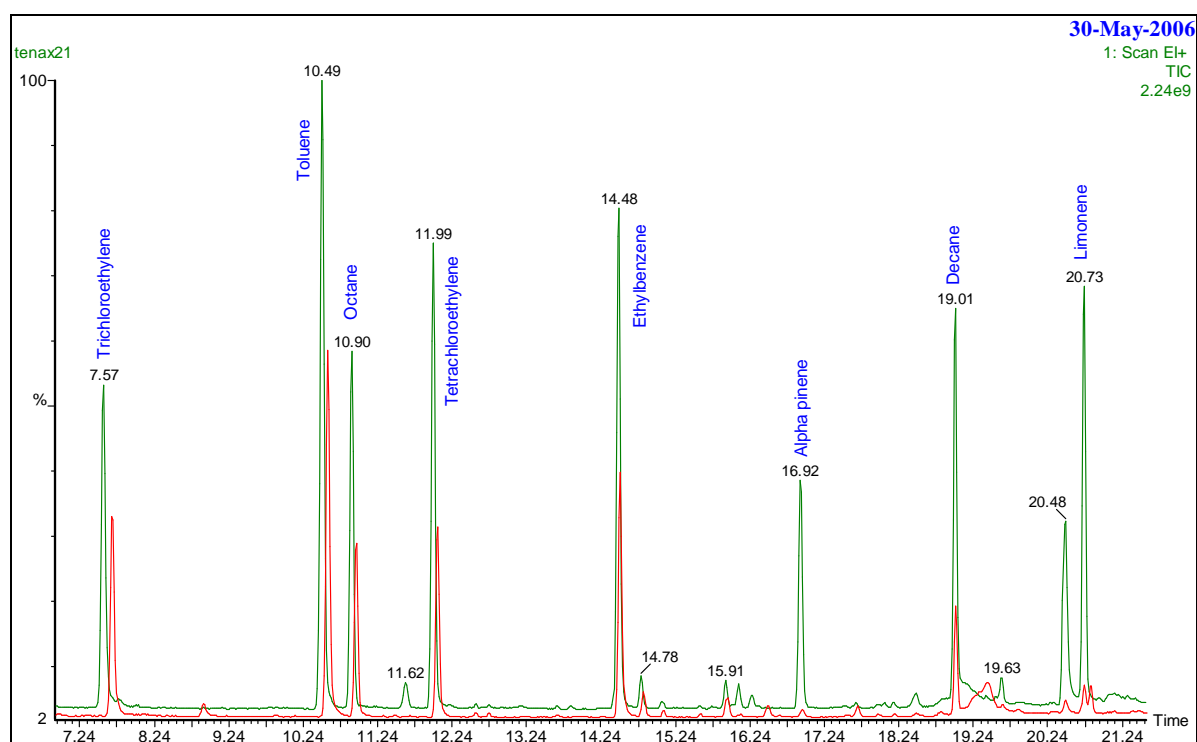


Figure 69 : Superposition des chromatogrammes de deux adsorbants différents : le Tenax (vert) et les NSC (rouge)

Pour chaque COV une droite d'étalonnage est tracée et une comparaison entre un étalonnage le Tenax et les NSC est établie. Un exemple d'étalonnage est donné sur la figure suivante dans le cas du trichloréthylène, les composés chlorés étant les plus difficile à étalonner.

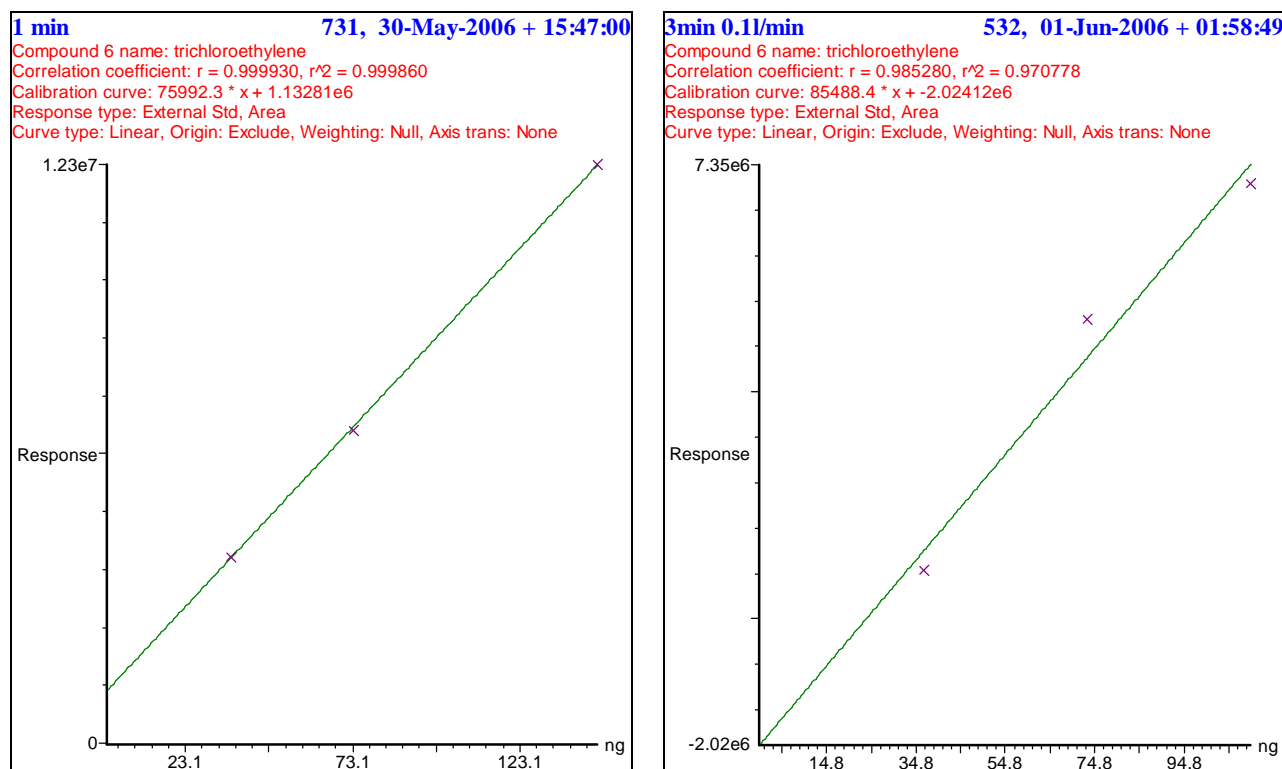


Figure 70 : Droites d'étalonnage du trichloroéthylène sur Tenax (à gauche) et sur NSC (à droite)

Dans le tableau suivant se trouvent les différents coefficients de corrélations linéaires des droites et des facteurs de réponse obtenus pour les différents composés étudiés.

COV	NSC		Tenax	
	Facteur de réponse	Coefficient de corrélation linéaire	Facteur de réponse	Coefficient de corrélation linéaire
Ethylbenzène	35219	0,9397	41077	0,9977
Octane	8304	0,9667	8163	0,6655
Trichloroéthylène	85488	0,9708	75992	0,9998
Limonène	3842	0,9814	8541	0,9822

Tableau 41 : Comparaison des facteurs de réponse et des coefficients de corrélations linéaires pour le Tenax et les NSC

D'après les résultats expérimentaux, on observe qu'avec le Tenax les coefficients de corrélations sont meilleurs que ceux des NSC. Cependant si l'on observe les facteurs de réponse, ils sont du même ordre de grandeur sauf pour le limonène ou la différence est plus notable en défaveur des NSC.

*Remarque* : On peut admettre que le facteur de réponse pour les composés appartenant à une même famille est identique. Les étalonnages doivent être fréquents en raison de la sensibilité du spectromètre de masse, qui entraîne une variation du facteur de réponse d'un étalonnage à l'autre. En effet le spectromètre de masse s'encrasse rapidement, entraînant une diminution sensible de la source. Pour palier ce problème il faut donc réaliser fréquemment des étalons et effectuer régulièrement une maintenance de la source.

### 6.2. Analyse d'un échantillon inconnu

Un prélèvement gazeux est effectué dans une des salles du laboratoire pendant 15 min à un débit constant de 100 mL/min sur cartouches NSC et Tenax. Grâce aux droites d'étalonnages établies précédemment et aux facteurs de réponse, il est alors possible de déterminer les concentrations des COV présents dans l'échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure suivante.

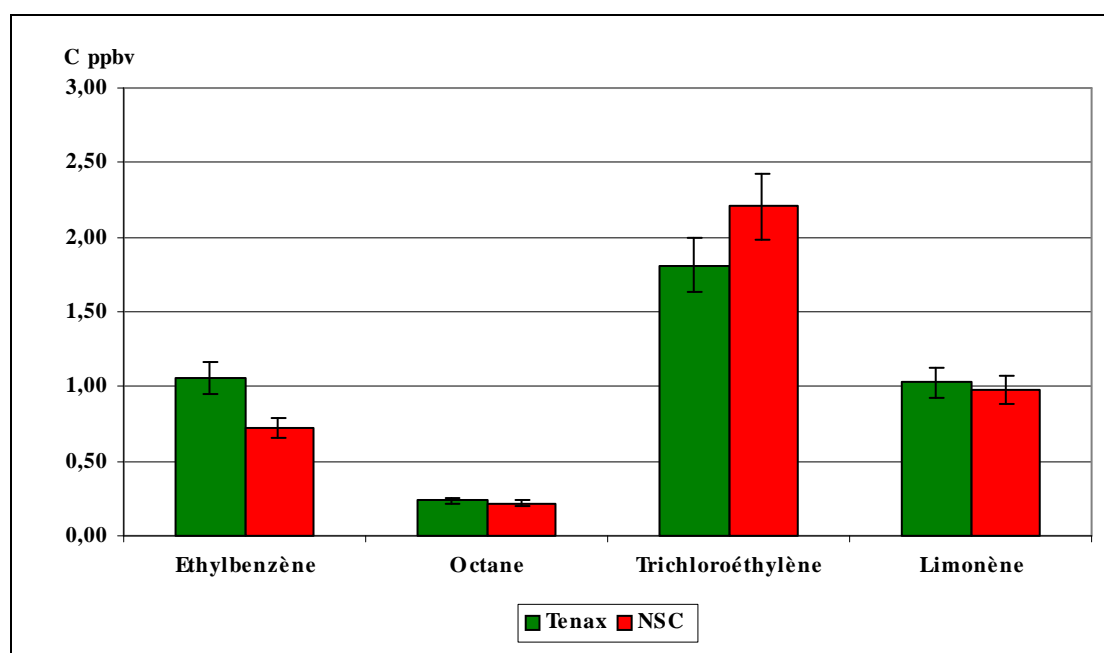


Figure 71 : Comparaison des concentrations de quelques COV en fonction de deux adsorbants différents

D'après les résultats des concentrations obtenues sur les deux adsorbants, les écarts sont de l'ordre de 4 à 30%. Ces résultats restent cependant à confirmer par d'autres essais supplémentaires dans des environnements différents, et notamment il aurait été intéressant de comparer ces supports à ceux utilisés dans notre étude afin d'évaluer toutes leurs performances. Nous n'avons pas pu appliquer ces nouveaux supports à notre étude faute de temps.

## **Conclusions**

Les NSC sont des structures qui ont été obtenues par déposition catalytique d'un précurseur organique gazeux (éthylène) sur un support catalytique d'alumine, ayant lui-même subi un dépôt de sels métalliques en prétraitement. Plusieurs tests analytiques ont été réalisés dans le but d'une application analytique de ces supports pour l'échantillonnage des COV.

Les essais sur les nanostructures de carbone ont donc permis de mettre en évidence plusieurs points positifs en vue de leur utilisation analytique :

- Les NSC possèdent de fortes capacités d'adsorption, beaucoup plus élevées que celles du Tenax.
- Les NSC sont capables de restituer totalement les COV adsorbées lors de la première analyse.
- Des tests de conservation des échantillons tout à fait satisfaisants,
- Une possibilité de réaliser des étalons même si les résultats sur la comparaison entre le Tenax et les NSC de l'échantillon inconnu ne sont pas très concluants.

Les premiers résultats analytiques sont très encourageants pour la poursuite d'essais complémentaires sur ces adsorbants (influence de l'humidité, des concentrations). Cette technique de prélèvement pourrait s'avérer être très utile pour le contrôle d'atmosphère à l'émission c'est à dire pour la détermination de fortes concentrations compte tenu de leur pouvoir d'adsorption.

A ce stade de notre étude nous n'avons pas pu utilisé systématiquement ces nouveaux supports.

## **References**

Barisci J.N., Wallace G.G., Macfarlane D.R. and Baughman R.R., 2004. Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotubes electrodes. *Electrochemistry communications*, Volume 6: 22-27.

Chen C., Chen J., Wang X., Liu S., Sheng G. and Fu J., 2000. Fullerenes-extracted soot: a new adsorbent for collecting volatile organic compounds in ambient air. *Journal of Chromatography A*, Volume 886, Issues 1-2, 313-317.

Kuntasal O.O., Karman D., Wang D., Tuncel S.G. and Tuncel G., 2005. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*, Volume 1099, Issues 1-2, 43-54.

Li Q.L., Yuan D.X., Lin Q., 2004. M. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, Volume 1026 : 283–288.

Luo T., Liu J., Chen L., Zeng S., Qian Y., 2004. Synthesis of helically coiled carbon nanotubes by reducing ethyl ether with metallic zinc. *Carbon*, Volume 43, Issue 4: 755-759.

Majoli L., 2005. Elaboration, caractérisation et études des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorants et/ou chargées en composés organiques volatils, LEGI. Thèse de l'Ecole des Mines d'Alès.

Majoli L., Evstratov A., Guillot J.M., Rouvière A., Baussand P., 2006. Composite carbon nanostructures as promising carriers for gaseous sampling analysis. *NSTI Nanotech 2006*, 146-149.

Maroto Valiente A., Navarro López P., Rodríguez Ramos I., Guerrero Ruiz A., Lin C., Xin Q., 2000. In situ study of carbon nanotube formation by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> decomposition on an iron-based catalyst. *Carbon*, Volume 38, Issue 14 : 2003-2006.

Minett A., Fraysse J., Gang G. Kim G.T. and Roth S. Nanotube actuators for nanomechanics, 2002. *Current Applied. Physics*, Volume 2: 61-64.

Norme européenne ISO 16017-1, 2001. Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire. Partie 1 : Echantillonnage par pompage.

Pinto M.L., Pires J., Carvalho A.P., De Carvalho M.B., Bordado J.C. , 2006. Synthesis and regeneration of polyurethane/adsorbent composites and their characterization by adsorption methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 89, Issues 1-3, Pages 260-269.

Pires J., Carvalho A.P., Carvalho M.B. and Bordado J.C., 2001. Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 43 : 3, 277-287.

Raffaella, R.P.; Landi, B.J.; Harris, J.D.; Bailey, S.G.; Hepp, A.F., 2005. Carbon nanotubes for power applications. *Materials Science and Engineering B*, 166 : 233-243.

# **Conclusion générale**





## *Conclusion générale*

Le travail entrepris avait pour principal objectif l'évaluation de l'impact des émissions de COV du à la combustion du bois, plus particulièrement dans les atmosphères intérieures. Afin de mieux appréhender leurs rôles sur la qualité de l'air et la santé, une étude cinétique de photodégradation d'un traceur spécifique de la combustion a été réalisée : le créosol.

Parmi les différentes sources de polluants existantes dans l'air intérieur des habitations la combustion du bois est loin d'être négligeable, le bois étant la deuxième source en France.

Les études que nous avons réalisées au GRECA dans le cadre du programme (Pollution des Vallées Alpines) ont permis de mettre en évidence des concentrations anormalement hautes en terpènes en hiver, période pendant laquelle l'activité de la végétation est généralement ralentie. Ces teneurs importantes ont pu s'expliquer par une dynamique particulière des vallées, en rapport avec le relief très encaissé et l'existence d'une source anthropique très usitée en hiver : le chauffage domestique au bois. La combustion du bois, source de pollution atmosphérique en période hivernale, peut alors aussi participer de manière active à la pollution intérieure.

Ces remarques nous ont donc conduit à réaliser cette étude afin de connaître avec précision la contribution de la combustion du bois en particulier en milieu intérieur où l'exposition des personnes est particulièrement importante compte tenu du temps passé dans les habitations. Pour réaliser un travail aussi complet que possible, il a été nécessaire d'étudier les combustions de différents essences de bois de chauffage (hêtre, pin, charme, ...).

L'analyse des émissions gazeuses générées par les procédés de combustion des différentes essences de bois (durs, mi dur et mou) a mis en évidence une multitude de composés, de différentes classes selon Evan et Milnes (primaires, secondaires et tertiaires). Parmi ces

composés on a retrouvé principalement des COV, COsV et HAP. Certains d'entre eux ont été retenus comme traceurs de combustion en raison de leur présence systématique dans les émissions gazeuses de toutes les essences de bois et de biomasses étudiées.

Le 4 méthyl 2 méthoxy phénol ou appelé créosol, composé secondaire, a été identifié comme tel dans des procédés de transformation thermique du bois, commun aux processus de combustion.

Dans un deuxième temps il a été nécessaire d'évaluer l'impact de l'appareil de chauffage par un suivi des concentrations de COV, réalisé en air intérieur dans des maisons individuelles possédant, dans un cas un foyer fermé et dans l'autre un foyer ouvert. Les résultats de cette étude ont mis en évidence des niveaux de concentrations de COV systématiquement plus importants dans une pièce possédant une cheminée à foyer ouvert en comparaison avec une cheminée à foyer fermé. De plus, nous avons montré que la combustion du bois peut être suivi par la détermination du rapport en monoterpènes et notamment qu'il est possible de connaître la catégorie de bois brûlé, qu'il soit dur ou tendre, et donnant ainsi accès à des informations sur la répartition des composés émis (primaires, secondaires ou tertiaires). Par exemple si le rapport alpha pinène sur limonène est inférieur à 1, alors le bois utilisé pour le chauffage est un bois dur, émettant au cours de la combustion, beaucoup plus de composés secondaires et tertiaires (composés lourds). Ces résultats sont particulièrement importants car nous avons montré que le suivi de quelques traceurs peut permettre de connaître, de manière plus globale, une pollution en relation avec une source spécifique, simplifiant considérablement la méthodologie analytique à mettre en œuvre.

Même si le bois énergie reste privilégié en France à l'heure actuelle dans le but de répondre au besoin de la maîtrise des émissions de gaz à effet de serre (protocole de Kyoto), nous avons clairement montré que la combustion du bois contribue de manière significative à la pollution de l'air intérieur. Afin de maîtriser ce type de pollution nous devons prendre en compte un certain nombre de paramètres afin notamment de limiter les apports de polluants dus au chauffage domestique tels que le type d'appareils de chauffage utilisé, le système de ventilation, le rendement énergétique, l'entretien, les essences brûlées, ...

La constante cinétique en milieu homogène et hétérogène du créosol, traceur de combustion, à ce jour inconnue, a pu être déterminée grâce à la méthode des cinétiques comparées, en présence de radicaux hydroxyles.

Grâce à cette constante nous avons pu conclure que ce composé avait une durée de vie très courte, d'environ deux heures. Ce composé qui se dégrade très rapidement est à l'origine de composés secondaires, qui ont été identifiés. Parmi les produits de dégradation on retrouve des composés aromatiques tels que le benzène, la vanilline et les crésols.

Il est cependant difficile de conclure sur la dangerosité potentielle de la dégradation du créosol en raison des incertitudes encore existantes sur les produits de dégradation. Pour confirmer nos résultats, il sera nécessaire de réaliser aussi des études complémentaires permettant de déterminer avec précision la concentration du créosol et des composés secondaires issus de la dégradation présents dans l'atmosphère. Ces études devront également être complétées par des suivis épidémiologiques.

Au cours de ce travail nous avons utilisés deux techniques analytiques, pour le suivi des COV, qui se sont avérées complémentaires par leurs spécificités : le prélèvement par adsorption dynamique sur Tenax et le prélèvement passif par fibres SPME. La technique SPME (micro extraction en phase solide), permet notamment au contraire des prélèvements sur Tenax, de détecter et d'analyser des composés plus lourds tels que les Composés Organiques semi Volatils (COsV), particulièrement importants dans les études de suivi des procédés thermiques.

Enfin, nous avons pu évaluer les qualités analytiques de composés à base de nanostructures de carbone. Ces composés développés dans le cadre d'une étude en collaboration avec l'Ecole des Mines d'Alès ouvrent des perspectives importantes dans le domaine de l'échantillonnage des COV. En effet, nous avons montré que ces adsorbants à base de nanofibres de carbone possèdent une forte capacité d'adsorption des Composés Organiques Volatils et permettent de restituer quantitativement l'échantillon. Ils peuvent donc être utilisés dans l'optique d'une analyse quantitative des COV présents dans l'air. Enfin leur tenue en température peut permettre leur utilisation à l'émission des procédés chauds, représentant une problématique particulièrement importante dans le milieu industriel. Ce point reste toutefois à valider.



# **Annexes**



## Définitions des COV

### Suivant leurs propriétés physicochimiques

Arrêté ministériel du 1er Mars 1993 relatif aux établissements classés pour la protection de l'environnement

Tout composé qui à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates. Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression

### Suivant les pays

- En Europe

Tout produit organique ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pa dans les conditions normales de température et de pression totale (20°C, 10<sup>5</sup> Pa).

- Aux USA

Tout produit organique ayant une pression de vapeur supérieure à 0,13 Pa dans les conditions normales de température et de pression totale (20°C, 10<sup>5</sup> Pa).

### Suivant leur réactivité

- Moretti et Mukhopadhyay ont proposé un critère supplémentaire basé sur la durée de vie des COV dans le milieu naturel : réactivité suffisante lors de réactions photochimiques susceptibles d'intervenir dans l'atmosphère.

- Les anglo-saxons, quant à eux classent souvent les COV en fonction de leur comportement vis-à-vis du radical OH.

- US EPA. Toutes substances carbonées (exceptés le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les acides carboniques, les carbures et carbonates métalliques et les carbonates d'ammonium) qui participent aux réactions photochimiques de l'atmosphère.



## Différentes fibres SPME

Nature du revêtement	Épaisseur $\mu\text{m}$	Polarité	Phase	Température maximale de désorption ( $^{\circ}\text{C}$ )	Application analytique	Nature du composé
<b>PDMS</b>	100	Non polaire	Non-greffée	280	GC/HPLC	Volatil (arômes, parfums, additifs alimentaires)
	30	Non polaire	Non-greffée	280	GC/HPLC	
<b>PDMS</b>	7	Non polaire	Greffée	340	GC/HPLC	Semi volatil à non volatil, substance de haute masse moléculaire non polaire
<b>PDMS -DVB</b>	65	Bipolaire	Réticulée	270	GC	Polaire volatil
<b>PDMS -DVB</b>	60	Bipolaire	Réticulée	270	HPLC	Toutes applications
<b>PDMS -DVB (stable flex)</b>	65	Bipolaire	Réticulée	270	GC	Polaire volatil
<b>Polyacrylate (PA)</b>	85	Polaire	Réticulée	320	GC/HPLC	Polaire semi volatil
<b>Carboxen-PDMS</b>	75	Bipolaire	Réticulée	320	GC	Gaz et races de composés volatils
<b>Carboxen-PDMS (stable flex)</b>	85	Bipolaire	Réticulée	320	GC	Gaz et volatil
<b>Carbowax-DVB</b>	65	Polaire	Réticulée	260	GC	Polaire (alcoolc), cétone
<b>Carbowax-DVB (stable flex)</b>	70	Polaire	Réticulée	260	GC	Aromatique
<b>Carbowax templated resin</b>	50	Polaire	Réticulée	240	HPLC	Surfactant anionique, amine aromatique
<b>DVB-PDMS-Carboxen</b>	50/30	Bipolaire	Hautement réticulée	270	GC	Volatil et semi volatil

Stable flex : fibre flexible moins fragile  
Templated resin : résine en carbowax

## Dispersion des polluants

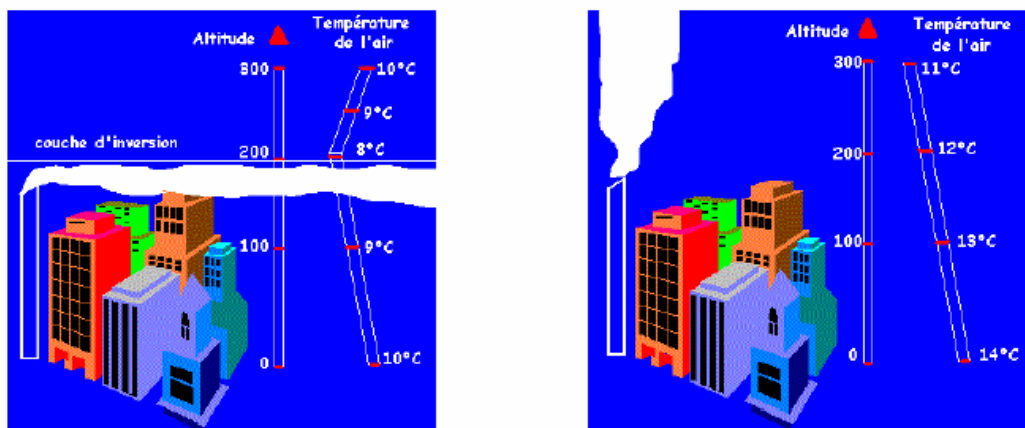
Quand un polluant est rejeté dans l'atmosphère, il est soumis à une série de processus complexes de diffusion, de transport, de transformation chimique et de dépôt. La dispersion des polluants dépend essentiellement de trois facteurs : de l'émission, des conditions météorologiques et des réalités géographiques. La diffusion et le transport des polluants se font dans la couche de mélange et sont dus aux variables météorologiques comme le vent, les gradients de pression ou de température, l'humidité, qui dépendent directement ou indirectement du rayonnement solaire. Ces facteurs météorologiques provoquent les mouvements verticaux et horizontaux des masses d'air.

La dispersion des polluants est plus difficile si l'émission se fait au niveau du sol que si elle se fait à une hauteur plus élevée. La topographie du terrain, la présence de végétation, ou l'existence de centres urbains sont d'autres facteurs qui ont une influence sur la dispersion des polluants.

Dans les régions montagneuses, deux phénomènes supplémentaires peuvent intervenir de manière non négligeable dans la dispersion des polluants : la brise de montagne et la couche d'inversion.

### La couche d'inversion

En condition d'inversion de température, le sol s'est refroidi de façon importante pendant la nuit. La température à quelques centaines de mètres d'altitude est donc supérieure à celle mesurée au niveau du sol. Les polluants se trouvent alors bloqués sous une "couche d'inversion" qui joue le rôle de couvercle thermique. Si au même moment il n'y a pas de vent, la concentration des polluants augmente dans des proportions importantes.



L'inversion de la température(à gauche)

### **La brise de montagne**

En ce qui concerne la brise de montagne, les masses d'air ne se déplacent pas dans le même sens de jour et de nuit. En effet, le jour l'air s'échauffe sur les pentes et crée un courant qui remonte la vallée. Les polluants se dispersent alors rapidement. La nuit, ce phénomène s'inverse : l'air froid s'écoule le long des pentes et la pollution s'accumule au fond de la vallée.

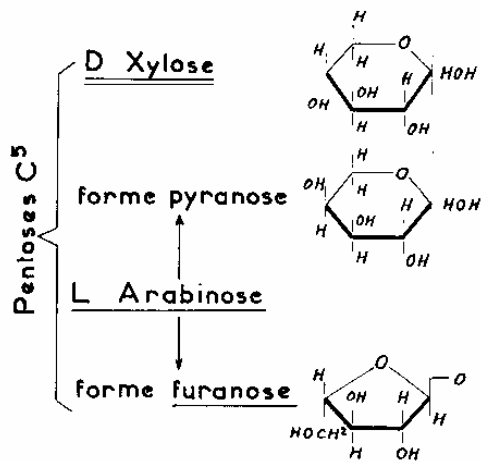
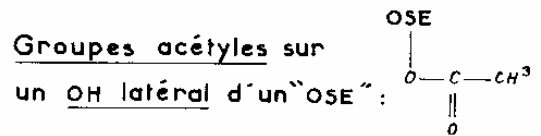
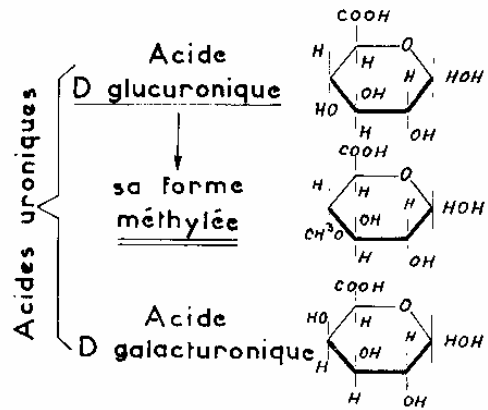
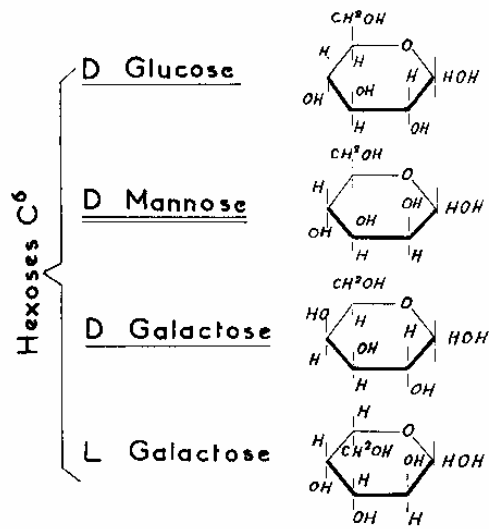


**Le jour, brise montante**

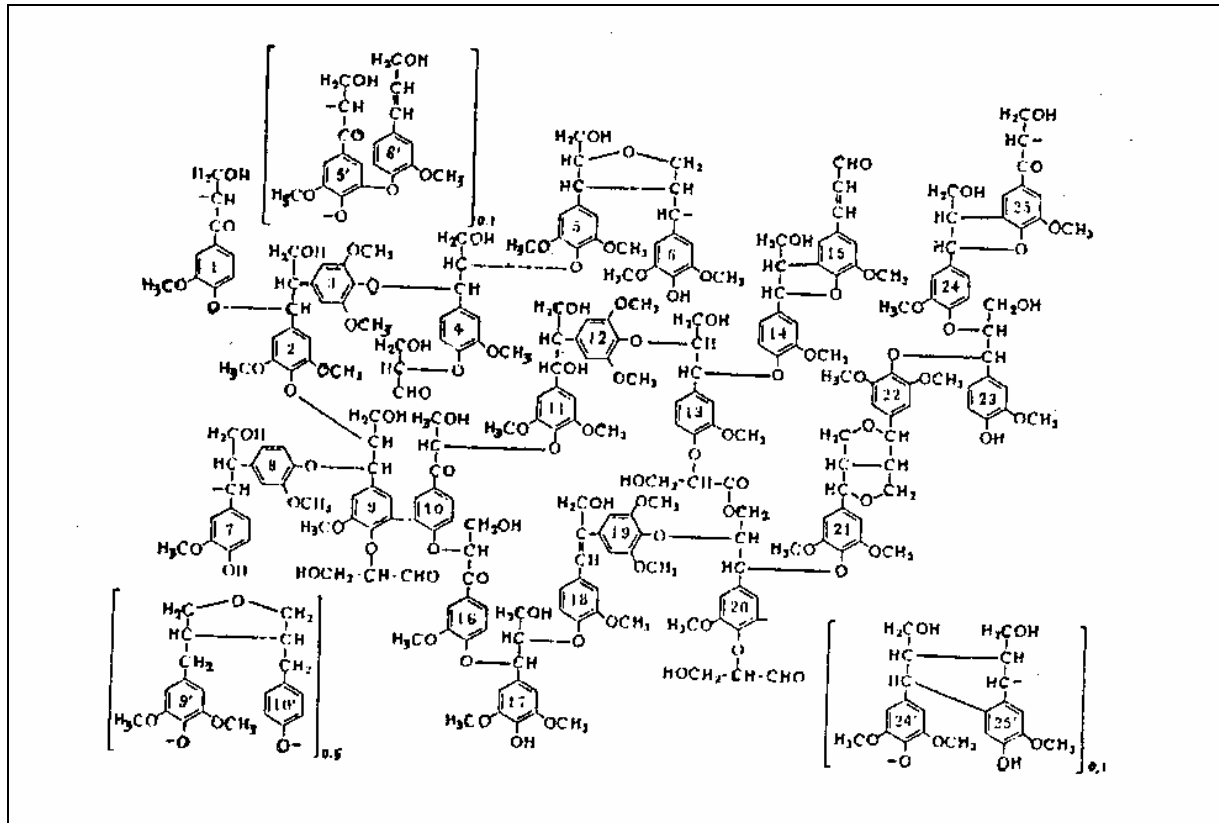


**La nuit, brise descendante**

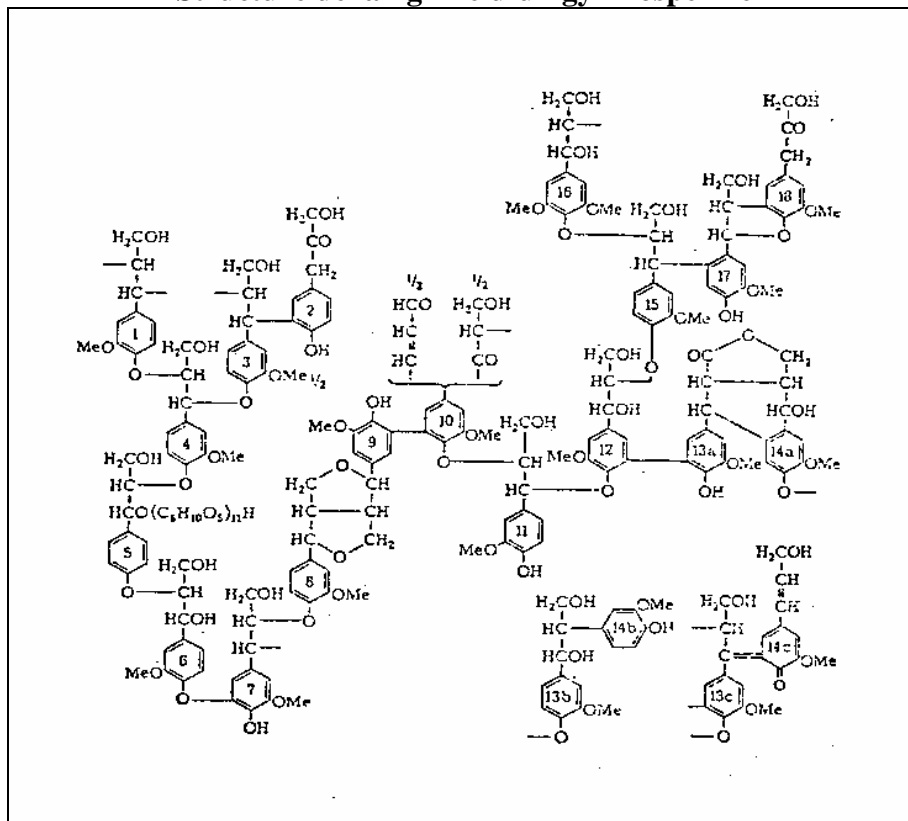
### Constituants des hémicelluloses



### Structure de la lignine d'un angiosperme (hêtre)



### Structure de la lignine d'un gymnosperme



### Comparaison des conditions d'échantillonnage pour le bois

Au cours du prélèvement réalisé par fibres SPME, deux méthodes d'extraction du flux gazeux ont été testées. Soit en statique où le flux gazeux est stocké dans l'ampoule de prélèvement (prélèvement statique). Soit en dynamique où le flux gazeux circule en continu autour de la fibre, et est rejeté dans l'atmosphère (prélèvement dynamique). Afin d'étudier l'influence des conditions de fonctionnement au cours du prélèvement sur les composés nous avons comparé, pour les mêmes molécules que précédemment, les aires moyennes obtenues. Les résultats exprimés en pourcentage d'aires chromatographiques sont reportés dans le tableau suivant.

Composés	2 méthoxy phénol	2 méthoxy 4 méthyl phénol	2 méthoxy 4 vinyl phénol	Hexanoic acid hexyl ester	Diocylphtalate
Statique	13 ± 6	26 ± 7	6 ± 2	11 ± 7	1 ± 1
Dynamique	5 ± 4	2 ± 3	8 ± 7	25 ± 5	0 ± 0,3

#### Influence des conditions d'échantillonnage pour le bois

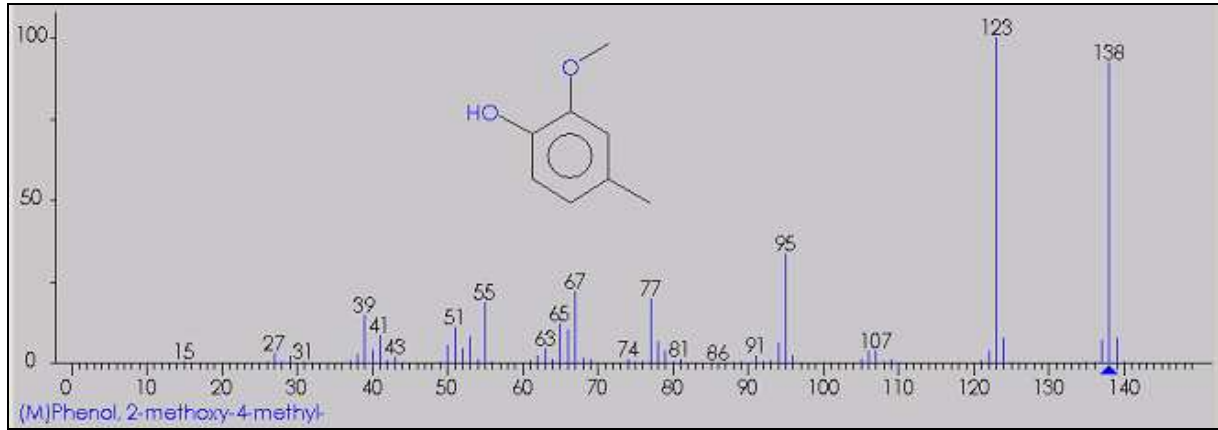
Les conditions de fonctionnement en dynamique sont telles que le régime d'écoulement autour de la fibre pendant l'échantillonnage est laminaire ( $Re_f = 0,1$ ).

Les résultats montrent que les conditions d'écoulement du flux gazeux au moment du prélèvement modifient fortement les pourcentages calculés. Une observation analogue est faite sur la fétuque. Par ailleurs, lors d'études sur des standards gazeux, Lassagne (1999) a montré que les écarts observés sur les masses piégées par la fibre SPME en statique ou en dynamique n'étaient pas significatifs. Ainsi, les écarts observés ne proviennent pas du mode de fonctionnement au moment de l'échantillonnage mais peuvent être attribués aux composés analysés et à des phénomènes de recombinaison dans le circuit de refroidissement et dans l'enceinte de prélèvement (phénomènes non maîtrisés). On observe ainsi que certains composés disparaissent quasi intégralement (2 méthoxy phénol, 2 méthoxy 4 méthyl phénol et dioctylphtalate) alors que d'autres ne subissent aucune modification. Par la suite, dans le cadre de l'étude qualitative, nous avons choisi de travailler en prélèvement statique.

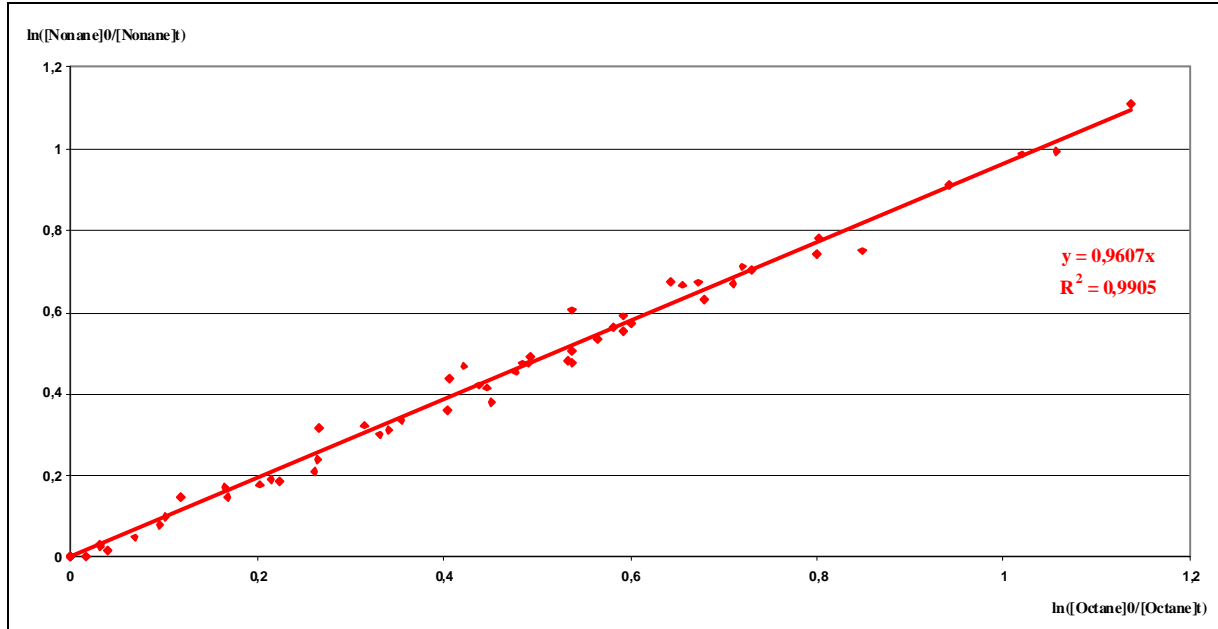
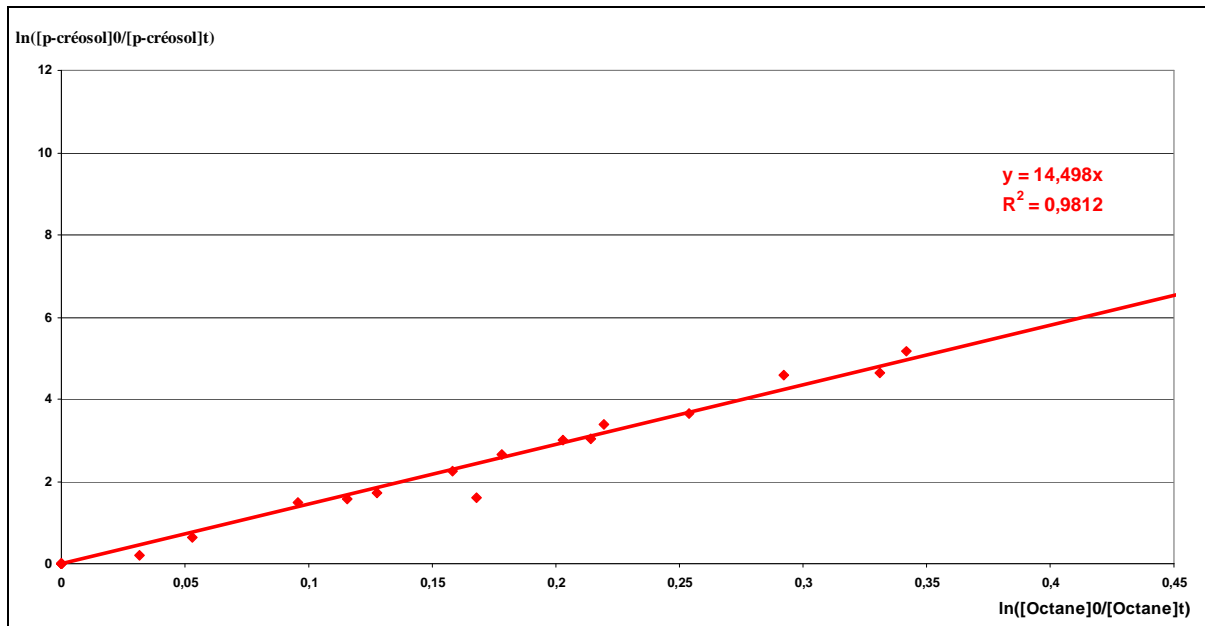
### Récapitulatif des conditions d'analyse

	TENAX	SPME
<b>Désorption thermique</b>		
Température de désorption	300 °C	250°C
Durée de désorption	10 mn	5 mn
Piège secondaire	Adsorbant : Tenax 60/80 Mesh - Flash thermique : de 30° à 300°C Maintien piège à 300°C pendant 5min	
<b>Conditions chromatographiques</b>		
Profil de température de l'analyse	5min à 50°C - 5°C/min jusqu'à 250°C - 5 min à 250°C	5min à 70°C - 5°C/min jusqu'à 250°C - 5 min à 250°C
Colonne chromatographique	SGE Longueur 50m, diamètre 330 µm	Perkin Elmer PE-5MS Longueur 25m, diamètre 150 µm
Gaz chromatographique	Hydrogène, Débit : 1 mL/min	Hydrogène, Débit : 1 mL/min
<b>Méthode d'analyse du spectromètre de masse</b>		
Balayage en masse (m/z)	35-350	35-350
Scan time	0,3 s	0,7 s
Interscan delay	0,01 s	0,10 s
Impact Electronique	70 eV	70 eV
Température Source	180°C	180°C
Durée de l'analyse	47 min	47 min

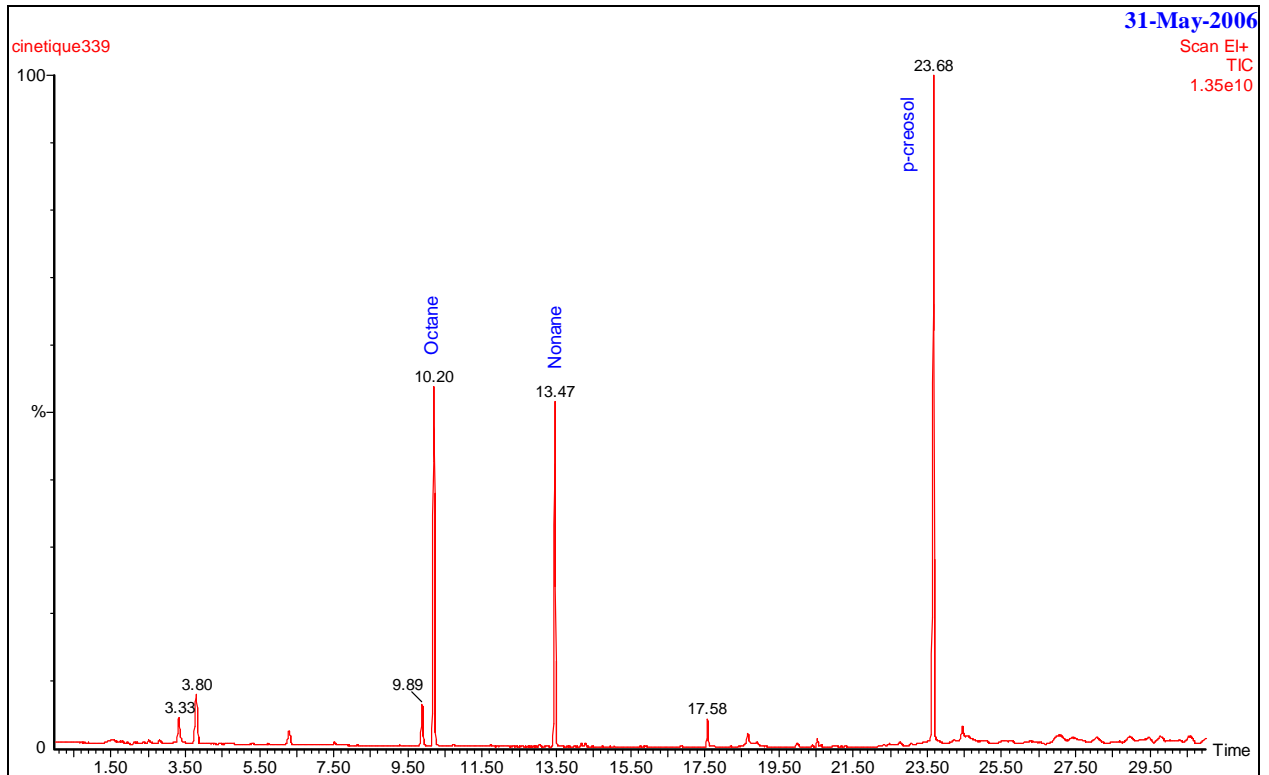
### Spectre de masse du créosol



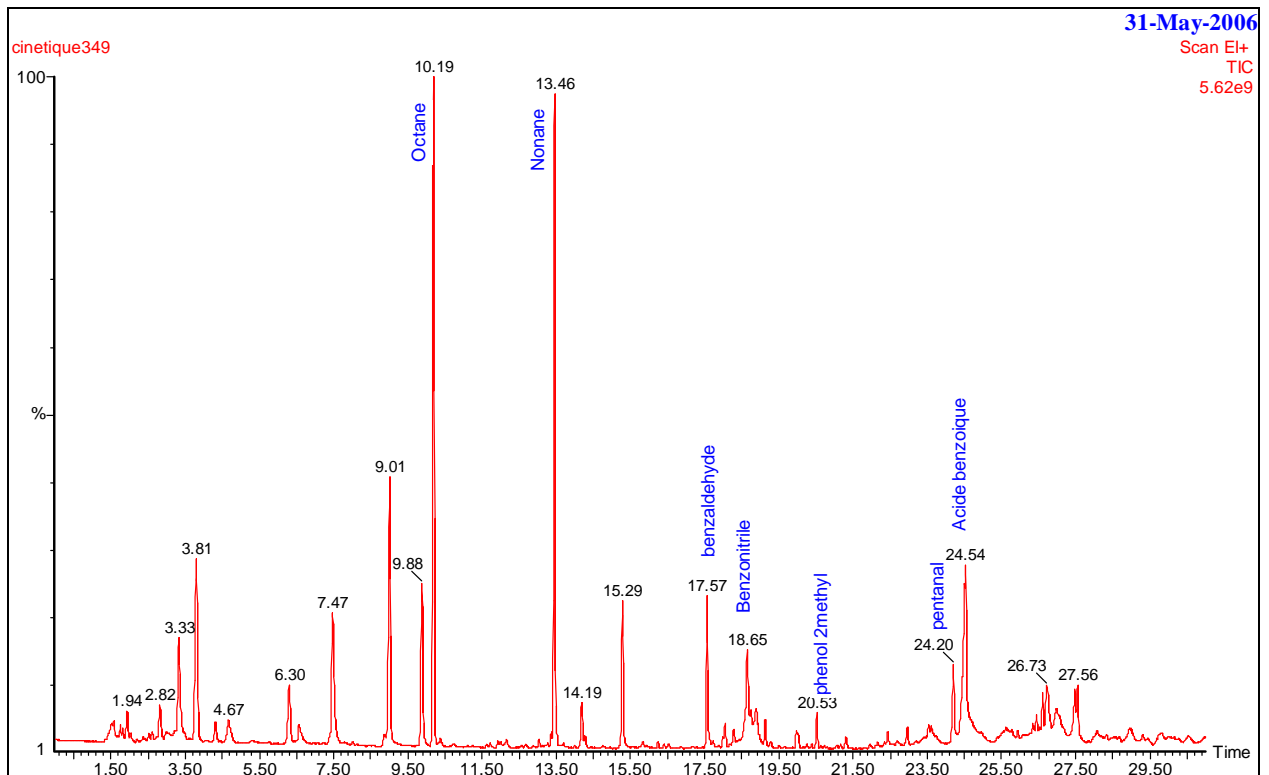


**Courbe moyenne de la cinétique relative de l'octane en fonction du nonane****Courbe moyenne de la cinétique relative du p-crésol en fonction de l'octane**

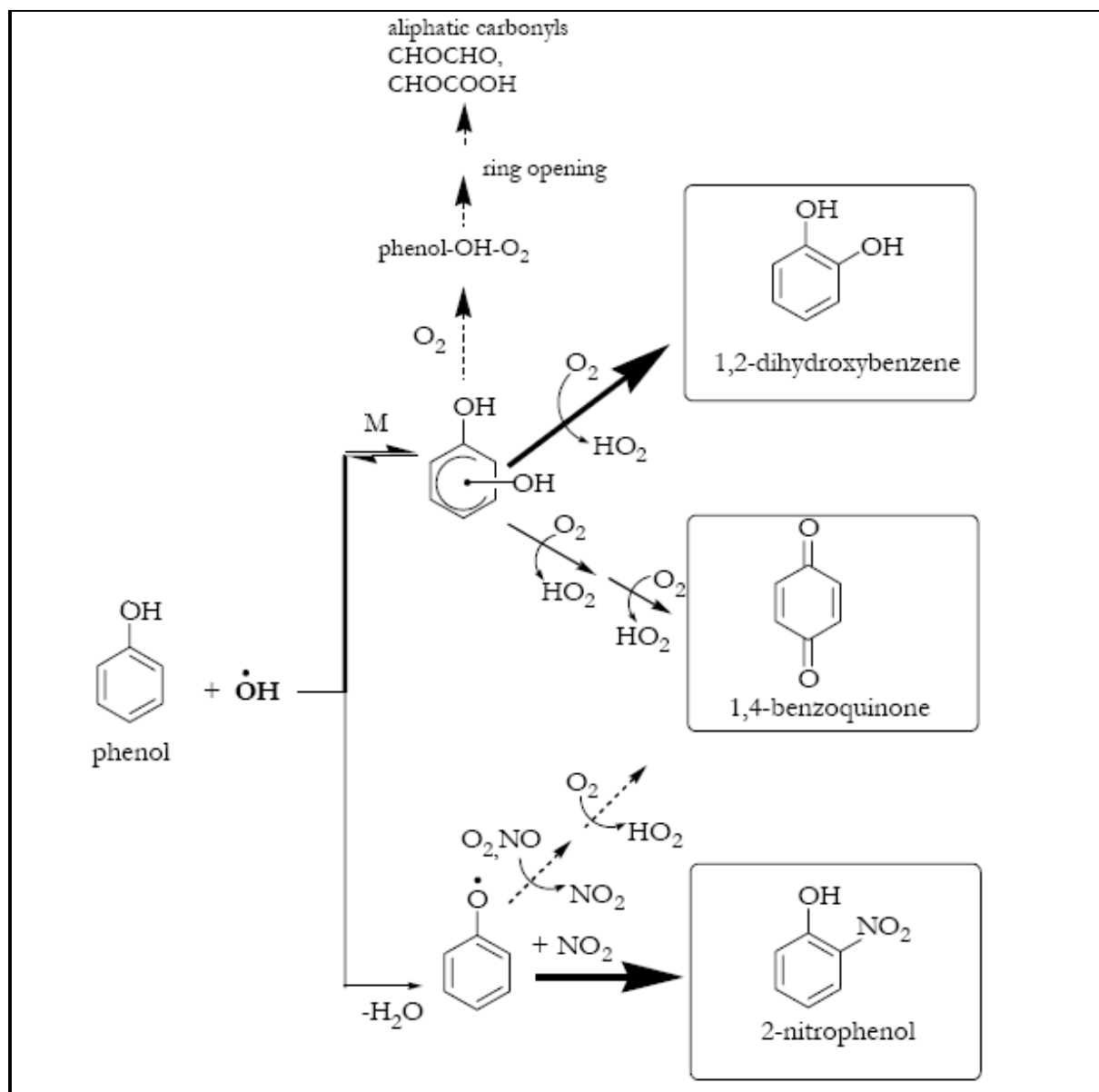
### Chromatogramme de la stabilité des composés



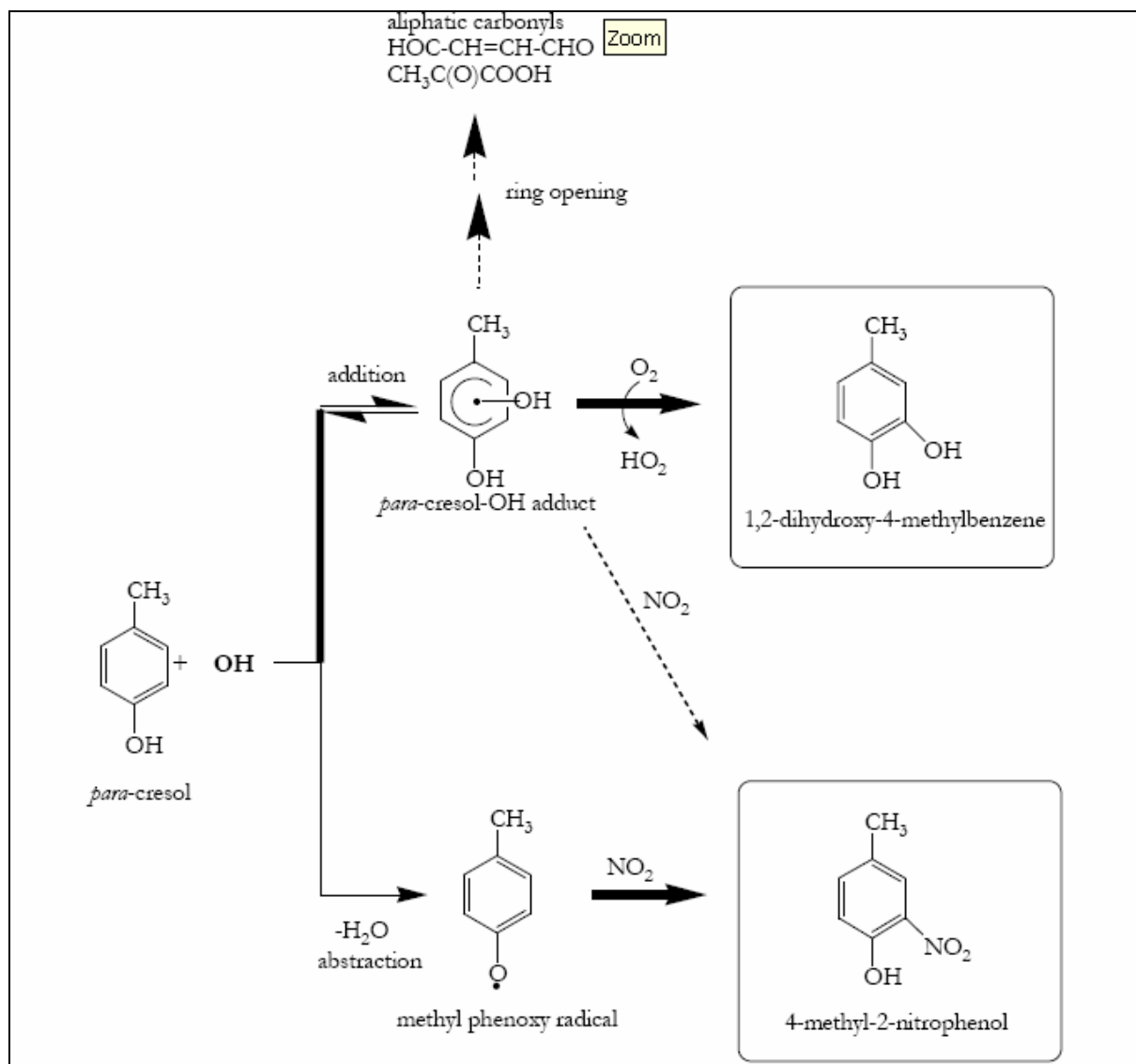
### Chromatogramme issu de la dégradation du créosol



## Mécanisme de dégradation du phénol + OH<sup>•</sup>



## Mécanisme de dégradation du p-crésol+ OH<sup>•</sup>





# **Publications**



# **Publications**

## **A - Journaux internationaux**

**A1 - Monoterpenes source emissions from Chamonix in Alpine Valleys.** Rouvière Aurélie, Brulfert Guillaume, Baussand Patrick et Chollet Jean-Pierre. Atmospheric Environment, 2006. Volume 40, Issue 19, 3613-3620

**A2 - Effect of hydroxyl radicals on the interaction between chlorinated volatile organic compounds and  $\alpha$ -pinene under simulated and sunlight irradiation.** Antoine Ghauch, Pascal Kaluzny, Auréli Rouvière, Pierre-Alexandre Deveau, Patrick Baussand. Fresenius Environmental bulletin. Vol.14; No. 12 (2005).

## **B - Journaux nationaux**

**B1 - Combustion de biomasse : suivi qualitatif par traceurs.** Rouvière Aurélie, Thivel Pierre-Xavier, Delpech Françoise et Baussand Patrick. Récents Progrès en Génie des Procédés, NUMERO 92 – 2005. ISBN 2-910239-66-7, ED. Lavoisier, Paris, France.

## **C - Conférences internationales avec comité de lecture et publications des actes**

**C1 - Volatile organic compounds in the atmosphere of deep narrow alpine valleys: measurement and numerical modelling.** 9<sup>th</sup> FECS Conference on Chemistry and the Environment A Rouvière, G Brulfert C. Chemel, V. Jacob, P. Baussand and J.P. Chollet. 2<sup>nd</sup> SFC meeting on Environmental Chemistry. 29/08/04-01/09/04. Bordeaux.

**C2 - Indoor Volatile and semi Volatile Organic Compound emissions from wood combustion in fireplace.** 13<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region MESAEP . Auréli Rouvière and Patrick Baussand. October 8-12, 2005 Thessaloniki – Greece.

**C3 - Composite carbon nanostructures as promising carriers for gaseous sampling analysis.** Majoli Laetitia, Evstratov Alexis, Jean-Michel Guillot, Auréli Rouvière, Patrick Baussand. Nanotech 2006, 146-149 (voir D3).



## **D - Posters**

**D1 - Emissions de Composés Organiques Volatils (COV) liées aux cheminées à l'intérieur des habitations.** Rouvière Aurélie et Baussand Patrick.. 12ème carrefour Rhones-Alpes Futur LYON, FRANCE 2005.

**D2 - Combustion de biomasse : suivi qualitatif par traceurs.** Rouvière Aurélie, Thivel Pierre-Xavier, Delpech Françoise et Baussand Patrick. Récents Progrès en Génie des Procédés, NUMERO 92 – 2005. ISBN 2-910239-66-7, ED. Lavoisier, Paris, France.

**D3 - Composite carbon nanostructures as promising carriers for gaseous sampling analysis.** Rouvière Aurélie, Majoli Laetitia, Evstratov Alexis, Jean-Michel Guillot, Patrick Baussand. NSTI Nanotech Boston, 2006 (voir C3).

## **E - Publications soumises**

**E1 - A qualitative comparison between wood combustion and wood pyrolysis emissions.** Rouvière Aurélie, Guéhenneux Gaëlle, Thivel Pierre-Xavier, Delpech Françoise et Baussand Patrick. Soumise à Biomass and Bioenergy.

## **F - Rapports**

Participation à la rédaction de plusieurs projets nationaux et internationaux :

**F1 - Production de biocarburants par transformation thermochimique de la biomasse d'origine agricole.** Mise au point d'une méthodologie analytique de suivi des émissions en COV. Contrat ADEME AGRICE n° 0201052, Rapport final, juin 2004.

**F2 - 0.1 µm Fab T301F**

**F3 - ACI Nouvelles méthodes analytiques et capteurs – Projet MEACOV.** Contrat ACI, Rapport intermédiaire, janvier 2005.

**F4 – Rapport final POVA (Pollution des Vallées Alpines), 2006.**