

Réactivité hétérogène du dioxyde d'azote sur des particules minérales

Heterogeneous reactivity of nitrogen dioxide on mineral particulate

Carole AGHNATIOS*, Sophie SOBANSKA**, Florent LOUIS*, Denis PETITPREZ*

1. Introduction

L'objectif de cette étude est de contribuer à une meilleure connaissance du rôle joué par les particules solides et liquides d'aérosols dans les mécanismes de chimie troposphérique. La grande variété en termes de taille, morphologie, composition chimique de ces particules d'aérosols atmosphériques nécessite le développement d'expériences de laboratoire afin d'étudier les mécanismes de chimie hétérogène avec des particules ou des surfaces modèles dans des conditions maîtrisées et contrôlées.

Dans les études de laboratoire reportées dans la littérature concernant la réactivité entre des gaz polluants et des particules minérales, les espèces gazeuses sont des composés inorganiques (ozone, oxydes d'azote, oxydes de soufre...) ou des composés organiques volatiles. Les particules minérales les plus étudiées sont la calcite, les oxydes métalliques, les sulfates, les nitrates, les sels marins... [1, 2].

Nous reportons ici nos travaux concernant la réactivité du dioxyde d'azote avec des particules de NaCl d'une part, et des particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ d'autre part. Les premières sont les constituants majeurs des sels marins alors que les deuxièmes sont des particules secondaires produites essentiellement à partir des émissions anthropiques de SO_2 . Ces particules sont très abondantes dans la troposphère et jouent un rôle important vis-à-vis de la chimie hétérogène troposphérique.

Le dioxyde d'azote est une espèce clé intervenant dans la formation de l'ozone troposphérique, dans les pluies acides et dans la formation du radical nitrate. Les mécanismes de chimie homogène impliquant NO_2 sont à présent bien connus. Il a été montré plus récemment que les mécanismes de chimie hétérogène impliquant des particules d'aérosols ont aussi un rôle primordial dans ces processus de chimie. D'une part,

ces particules peuvent jouer le rôle de puits pour certaines espèces gazeuses (HNO_3 par exemple) et d'autre part, siège de réactions chimiques à leur interface, ces particules peuvent être considérées comme de nouvelles sources d'espèces chimiques (HONO , NOCl ... par exemple).

La réactivité entre NO_2 et NaCl est largement documentée dans la littérature. Cependant, la majorité des résultats est issue d'expériences réalisées en atmosphère sèche où l'humidité relative (HR) est proche de zéro. Or ces sels sont très hygroscopiques, nous avons donc effectué des mesures pour des valeurs de l'humidité relative comprises entre 0 et 80 % afin de comprendre le rôle de l'eau sur la réactivité entre NO_2 et NaCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Les études réalisées sur le système (NaCl/ NO_2), en absence de vapeur d'eau, ont permis de mettre en évidence la formation d'un nouveau composé gazeux, NOCl , ainsi que la formation de nitrates adsorbés à la surface de NaCl [3-6]. Le mécanisme réactionnel, en absence de vapeur d'eau, se résume comme suit :



La probabilité globale de réaction γ (voir définition au 1.1) fut déterminée. Cette probabilité de réaction dépend des conditions opératoires, notamment la concentration de l'espèce réactive en phase gazeuse, la surface du sel exposé et la méthode expérimentale employée. Ces différences aboutissent à un écart entre les valeurs de γ de la littérature, allant de 10^{-8} à 10^{-5} . Les plus significatives sont reportées dans le Tableau 1 avec les méthodes expérimentales correspondantes.

* Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522 – FR CNRS 2416 – Bât. C11 – Université des Sciences et Technologies de Lille – 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex.

** Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) – UMR CNRS 8516 – FR CNRS 2416 CERLA – Bât. C5 – Université des Sciences et Technologies de Lille – 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex.

Tableau 1.
Valeurs du coefficient de capture de NO₂ sur des surfaces de NaCl.

Méthode expérimentale utilisée	[NO ₂] (molécules.cm ⁻³)	Coefficient de capture γ	Référence
Cellule IRTF *	(0,4 – 8,4) × 10 ¹⁶	(1,3 ± 0,3) × 10 ⁻⁶	[4]
Cellule IRTF – RD **	(1,4 – 24,4) × 10 ¹⁴	~ 10 ⁻⁸	[5]
Cellule de Knudsen		≤ 1,1 × 10 ⁻⁷	[7]
Réacteur à écoulement à parois recouvertes	10 ¹¹	< 8 × 10 ⁻⁴	[8]
Cellule IRTF – RD **	3 × 10 ¹⁵	(4 ± 2) × 10 ⁻⁵	[9]
Cellule IRTF – RD **	4,87 × 10 ¹⁵	(1,54 ± 0,70)10 ⁻⁵	[6]

* Absorption infrarouge à transformée de Fourier.

** Absorption infrarouge à transformée de Fourier à réflexion diffuse.

Nos premières mesures expérimentales ont fait l'objet d'une comparaison entre nos valeurs et celles de la littérature. Une fois que le dispositif expérimental fut validé, nous sommes passés à l'étude de la réactivité entre NO₂ et NaCl en fonction de l'humidité relative, *HR*, un paramètre essentiel dans le domaine de la chimie atmosphérique. Dans la littérature, peu d'études systématiques sont réalisées en fonction de *HR*, ce qui fait l'originalité de notre travail.

Notre étude est également la première traitant la réactivité pouvant avoir lieu entre NO₂ et (NH₄)₂SO₄. La présence de l'azote sous sa forme réduite ((NH₄)₂SO₄ où le nombre d'oxydation est égal à -III) ainsi que sous sa forme oxydée (NO₂ où le nombre d'oxydation est égal à +IV) fait la particularité de ce système et mène à penser à une possibilité de réaction d'oxydoréduction [1].

Nos mesures expérimentales de (γ) ont été couplées avec une analyse de la surface du sel par microspectrométrie de diffusion Raman. Cette analyse complémentaire permet d'observer l'évolution de la surface après réaction.

Le cheminement à suivre pour aboutir aux paramètres cinétiques ainsi qu'à la probabilité de réaction globale (γ), est présenté ci-dessous.

1.1 Détermination des paramètres cinétiques de réactions hétérogènes

La surface d'une particule en suspension dans un gaz *A* sera le siège de multiples collisions moléculaires. Suite à une collision, la molécule peut être capturée selon un processus réversible (la molécule retourne dans la phase gazeuse) ou irréversible (la molécule a réagi avec la surface et est définitivement disparue de la phase gazeuse) (Figure 1).

À ce stade, il est courant d'introduire la notion de coefficient de capture γ , paramètre pertinent, représentatif de ce processus d'incorporation et pouvant être utilisé par les différentes communautés scientifiques.

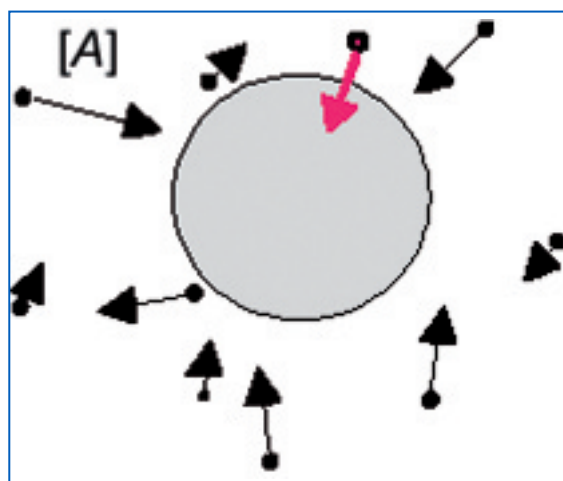


Figure 1.

Particule (surface *S*) en suspension dans un gaz *A*.

$$\gamma = \frac{\text{Nbre de molécules incorporées par unité de surface et de temps}}{\text{Nbre de collisions par unité de surface et de temps}} = \frac{N_{inc}}{Z} \quad (\text{Éq. 1})$$

Z se calcule aisément à partir des résultats de la théorie cinétique des gaz :

$$Z = \frac{c [A]}{4} \quad (\text{Éq. 2})$$

c est la vitesse moyenne de déplacement des molécules en phase gazeuse due à l'agitation thermique en cm.s⁻¹ ;

[*A*] est la concentration de l'espèce *A* en phase gazeuse proche de la surface en molécules.cm⁻³.

N_{inc} est le flux de molécules incorporées par unité de temps.

Cette quantité peut se déterminer expérimentalement en réalisant une cinétique de capture. En effet s'il y a transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase condensée, on peut écrire cette évolution en supposant une capture de 1^{er} ordre sous forme :

$$\frac{d[A]}{dt} = -K[A] \quad (\text{Éq. 3})$$

K est la constante cinétique de premier ordre en s^{-1} .

$$\text{Or } \frac{d[A]}{dt} = -N_{inc} \frac{S}{V} \quad (\text{Éq. 4})$$

S est l'aire de la surface de capture en cm^2 ;

V est le volume du réacteur où l'expérience est réalisée en cm^3 .

$$\text{D'où } N_{inc} = k[A] \frac{V}{S} \quad (\text{Éq. 5})$$

$$\text{Et } \gamma = \frac{4k}{c} \frac{V}{S} \quad (\text{Éq. 6})$$

$$\text{Sachant que } c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{Éq. 7})$$

L'équation 6 peut s'écrire :

$$\gamma = 4k \frac{V}{S} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} \quad (\text{Éq. 8})$$

Il suffit de mesurer la valeur de k pour obtenir la valeur de γ . La constante de vitesse peut être déterminée en réalisant une étude cinétique de la disparition de l'espèce considérée en fonction du temps. En intégrant l'équation et en posant comme condition initiale $[A] = [A]_0$ on obtient :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (\text{Éq. 9})$$

Ainsi, en traçant $\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)$ en fonction de t , il est possible d'obtenir k à partir de la pente de la droite obtenue.

2. Partie expérimentale

Le principe de ces mesures est simple dans son concept : une phase gazeuse est mise en contact avec une phase condensée de surface géométrique connue. La quantité de molécules gazeuses incorporées dans le liquide ou le solide est déterminée pendant un temps de contact t connu. La variation du temps de contact entre les deux phases permet de déterminer les paramètres cinétiques du système étudié, notamment le coefficient de capture γ . Le réacteur avec le dispositif d'alimentation en réactifs gazeux est conçu et réalisé au laboratoire (Figure 2).

La cellule de mesure renferme le mélange gazeux. Elle est fabriquée en téflon avec une longueur de 10 cm et un diamètre interne de 3,6 cm (Figure 3). Deux entrées latérales permettent l'introduction et l'évacuation de la phase gazeuse. Elle est placée au sein d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

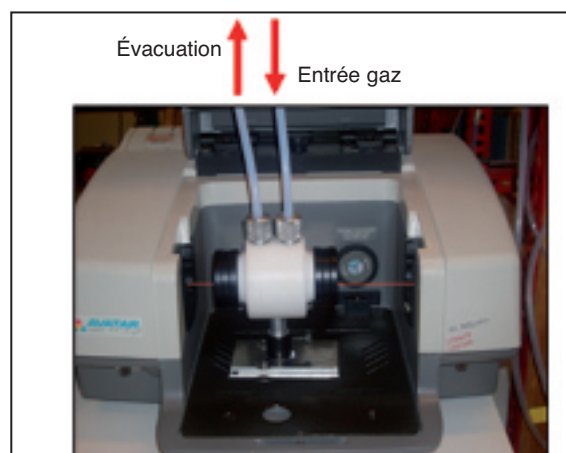


Figure 3.
Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier + cellule de mesure en téflon.

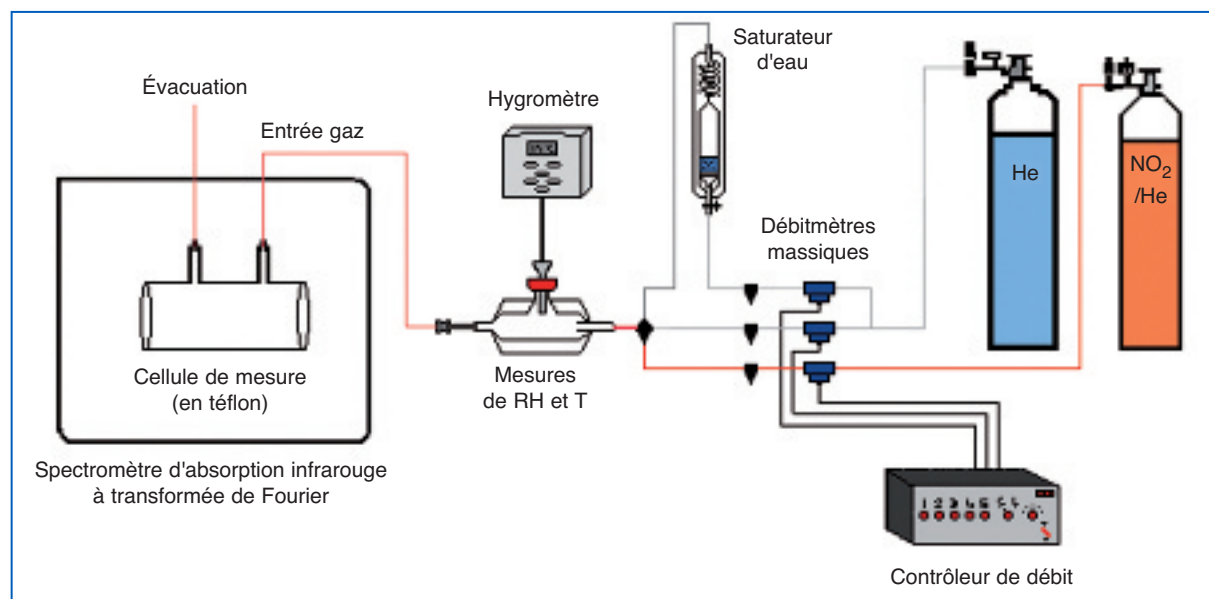


Figure 2.
Cellule de mesure et dispositif d'alimentation en réactifs gazeux.

2.1. Préparation de la phase gazeuse

La phase gazeuse est un mélange de trois flux gazeux :

- un flux d'hélium sec ;
- un flux d'hélium saturé en eau ;
- un flux du gaz en traces (NO_2) dilué dans l'hélium.

Des débitmètres massiques, placés en amont de la cellule de mesure permettent de fixer et de contrôler les débits volumiques.

La présence des deux lignes de flux gazeux de He, sec et saturé en eau, permet de régler la valeur de l'humidité relative en modifiant le ratio entre les deux débits. La valeur (HR) de l'humidité relative est mesurée avec une sonde hygrométrique placée au sein d'une cellule en verre traversée par le mélange gazeux.

2.2 Préparation de la phase solide

Que la phase solide soit du NaCl ou du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, elle se présente sous la forme de pastilles pressées (Figure 4). Elles sont préparées dans une presse à partir de la poudre tamisée ($d < 80 \mu\text{m}$) et sont stockées dans une étuve à 100°C afin d'éliminer l'eau adsorbée.



Figure 4.
Pastilles de sel.

Le tamisage de la poudre est nécessaire pour contrôler la reproductivité de l'état de surface d'une pastille à une autre. L'état de surface joue un rôle important sur les mesures cinétiques.

2.3 Mise en œuvre pratique

Quatre pastilles sont déposées sur un support en téflon et introduites dans la cellule de mesure du spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier. Une fois que la phase gazeuse est préparée, elle est introduite dans la cellule où les mesures cinétiques se font en régime statique. Pour un temps de contact total égal à 60 minutes, les spectres d'absorption en infrarouge sont enregistrés toutes les minutes pendant les 30 premières minutes, suivies par des enregistrements plus espacés (2, 5 et 10 minutes). Le tracé de l'évolution de l'absorbance de NO_2 (bande ν_3 mesurée à 1615 cm^{-1}) en fonction du temps de contact gaz/solide permet de déterminer la constante cinétique de 1^{er} ordre.

À la fin de l'expérience, les pastilles de NaCl sont récupérées et analysées par microspectrométrie de diffusion Raman pour la détection et l'identification de nouveaux produits adsorbés à la surface.

Conditions expérimentales :

$$P = (1,04 \times 10^5 \pm 2,67 \times 10^3) \text{ Pa}$$

$$T = (295 \pm 2) \text{ K}$$

$$[\text{NO}_2]_g = 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$$

3. Résultats et discussion

3.1 Détermination du coefficient de capture

Le passage des molécules de NO_2 de la phase gazeuse vers la phase condensée, en fonction du temps de contact gaz/solide t , suit une loi cinétique de premier ordre par rapport à NO_2 . Les constantes cinétiques sont obtenues en traçant le logarithme népérien du rapport des absorbances en fonction du temps t .

La réactivité de NO_2 sur des surfaces solides de NaCl peut être caractérisée par deux régimes (Figure 5). Pendant les premières minutes d'exposition entre le gaz et le solide, la concentration de NO_2 diminue rapidement en suivant une cinétique d'ordre 1. Puis au cours de la réaction, la vitesse de disparition de NO_2 diminue car le nombre de sites actifs à la surface des pastilles diminue avec la formation des nitrates (phénomène de saturation de surface). La mesure de la constante cinétique k sera effectuée en ne considérant que les huit premières minutes de la réaction (Figure 6).

Dans nos études, nous déterminons donc le coefficient de capture initial obtenu sur les huit premières minutes d'interaction, durée pendant laquelle l'effet de saturation de la surface solide est négligeable.

La pente de la droite présentée à la Figure 6 permet d'aboutir à k . Elle est calculée par régression linéaire des moindres carrés et nous obtenons :

$$k = (4,6 \pm 0,3) \text{ s}^{-1}$$

où l'incertitude est donnée avec un intervalle de confiance de 95 %.

En reportant cette valeur dans l'équation 8, avec :

$$V = 102 \text{ cm}^3,$$

$$S = 12,8 \text{ cm}^2, \text{ (surface géométrique des parties de pastilles exposées à } \text{NO}_2\text{)}$$

$$T = 293 \text{ K},$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1},$$

$$M = 46 \text{ g.mol}^{-1},$$

nous obtenons un coefficient de capture égal à :

$$\gamma = (3,9 \pm 0,2) \times 10^{-7}$$

Nos valeurs expérimentales sont comparables à celles de la littérature dans le cas de NaCl ; les études antérieures montrent une variation de γ sur une plage allant de 10^{-8} à 10^{-5} en fonction des méthodes expérimentales [5-7].

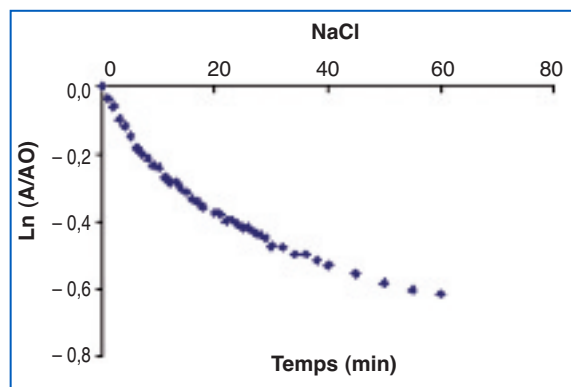


Figure 5.

Exemple de cinétique de capture de NO_2 par une surface de NaCl
 $[\text{NO}_2]_0 = 10^{16}$ molécules. cm^{-3} , $T = (293 \pm 2)$ K,
 $P = (1,06 \times 10^5 \pm 2,67 \times 10^3)$ Pa,
 $HR = 15\%$, $t = 60$ minutes.

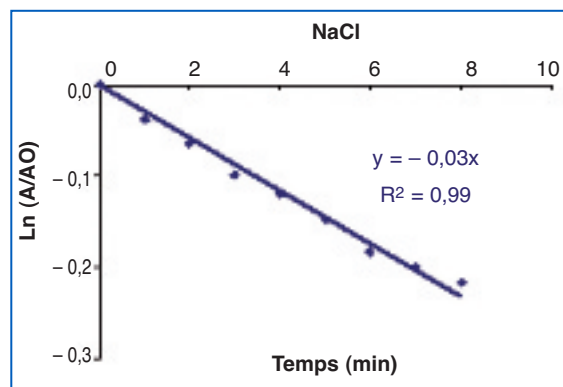


Figure 6.

Exemple de cinétique de capture de NO_2 par une surface de NaCl
 $[\text{NO}_2]_0 = 10^{16}$ molécules. cm^{-3} , $T = (293 \pm 2)$ K,
 $P = (1,06 \times 10^5 \pm 2,67 \times 10^3)$ Pa,
 $HR = 15\%$, $t = 8$ minutes.

3.2 Variation du coefficient en fonction de l'humidité relative

Les études ont été réalisées à 0, 15, 30, 60 et 80 % d'humidité relative pour les deux composés minéraux, NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Les valeurs des coefficients de capture sont reportées sur un graphe représentant $\gamma = f(HR)$ (Figure 7).

Que la phase condensée soit du NaCl ou du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ le coefficient de capture augmente avec l'humidité relative. Ceci apporte la preuve que la présence de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel accroît la réactivité. L'eau pourrait notamment participer à la reconstruction de la surface en libérant de nouveaux sites actifs.

Il paraît par ailleurs intéressant de noter que pour des valeurs de HR inférieures à 30 %, γ ne varie pas avec la nature de la phase condensée. Alors que pour des valeurs de HR plus élevées, la capture de NO_2 est plus importante par une surface de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Cette augmentation de capture pourrait être expliquée par le fait que l'adsorption de la vapeur d'eau sur la surface de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aboutit à la formation de l'acide sulfurique, favorisant ainsi la capture de NO_2 .

3.3 Analyse de la phase solide

Dans le cas où NO_2 est incorporé par des surfaces de NaCl, la formation de nitrates sur cette dernière a été observée par micro-spectrométrie et imagerie Raman (Figure 8).

- $HR = 0\%$:

En absence de vapeur d'eau, la formation des nitrates sur la surface condensée était difficile à mettre en évidence à cause de la faible quantité de produits. L'image optique montre des défauts de surfaces représentés en couleur blanche. Ces derniers ont servi de sites réactifs où a lieu la formation des nitrates. Par contre, sur une surface plane aucune réactivité n'a été détectée. Les spectres expérimentaux indiquent

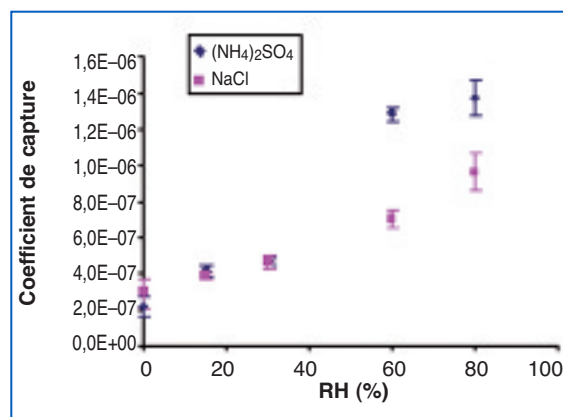


Figure 7.

Variation du coefficient de capture en fonction du HR pour les deux composés NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

que les nitrates formés, caractérisés par une fréquence $\nu_1 \text{NO}_3^-$ égale à $1\,067 \text{ cm}^{-1}$, sont à l'état solide [10].

- $HR = 15\%$:

L'introduction de la vapeur d'eau dans la partie réactionnelle a abouti à la formation d'un film de nitrates sur la surface de NaCl. Les spectres expérimentaux révèlent des intensités faibles de nitrates à une fréquence $\nu_1 \text{NO}_3^-$ égale à $1\,056 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de nitrates à l'état liquide [10].

- De $HR 30\%$ à $HR 80\%$:

À partir de 30 % d'humidité relative, les nitrates se rassemblent sur des zones de la surface de NaCl pour former les microcristaux.

Par contre, dans le cas où NO_2 est incorporée par des surfaces de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la formation de nitrates n'est observée que pour une valeur de HR égale à 15 %. Pour expliquer ce résultat on soupçonne une évaporation de NH_4NO_3 , composé instable dans les conditions atmosphériques [11].

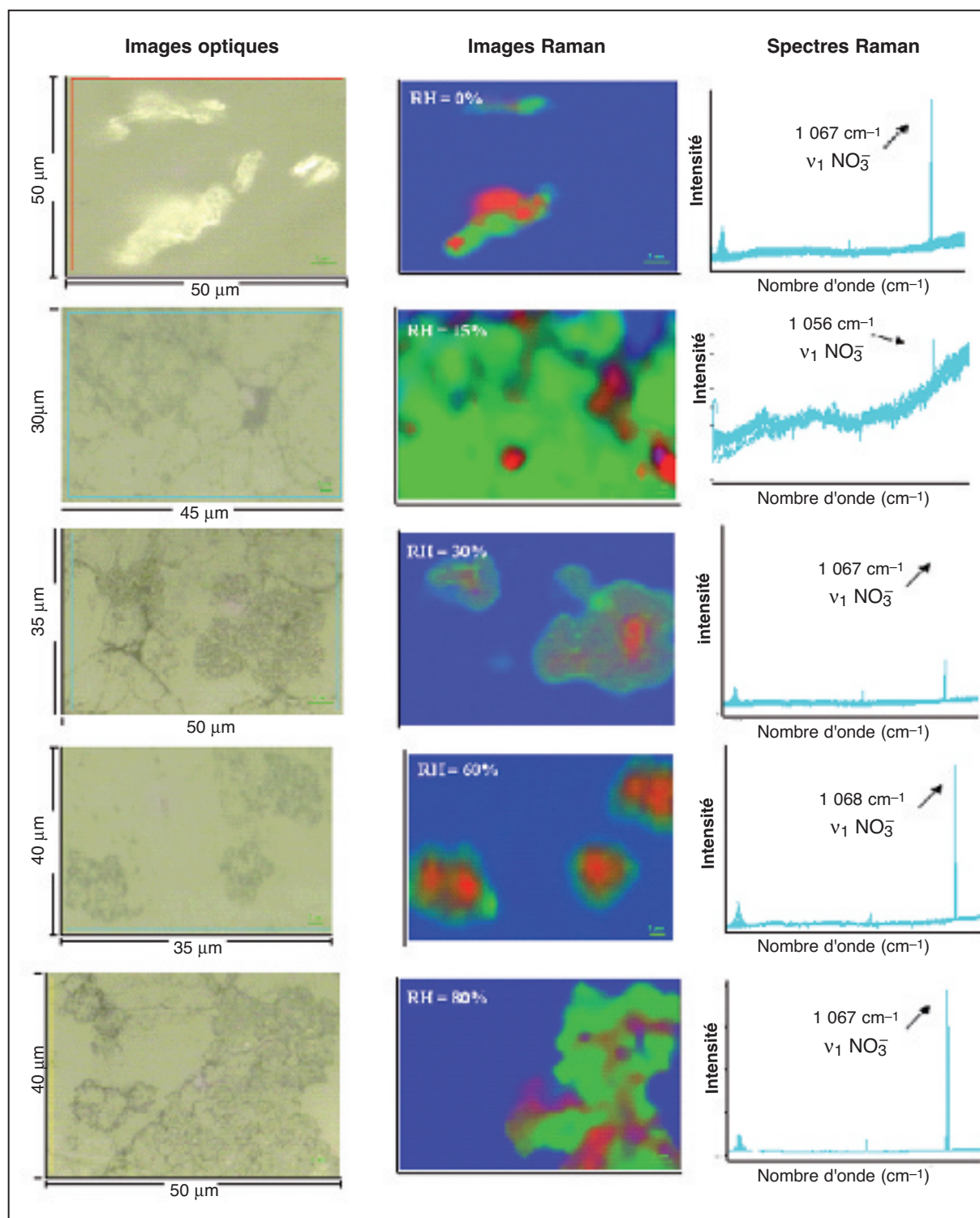


Figure 8.

Images Raman des nitrates formés lors des études cinétiques d'incorporation de NO₂ par des surfaces de NaCl à différentes valeurs de *HR*

(Sur les images Raman : la couleur bleue représente les surfaces de NaCl, alors que les couleurs vertes et rouges indiquent la présence de NaNO₃ ; c'est une échelle d'intensité représentative de la concentration en nitrates ;

Couleur verte → concentration relativement faible en nitrates
et couleur rouge → concentration plus importante)

$$P = (1,05 \times 10^5 \pm 2,67 \times 10^3) \text{ Pa,}$$

$$T = (295 \pm 2) \text{ K}$$

$$\text{et } [\text{NO}_2] = 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}.$$

4. Conclusion

On a pu avec notre dispositif expérimental mesurer des coefficients de capture de NO₂ par des surfaces de NaCl et (NH₄)₂SO₄. On a trouvé que γ est de l'ordre de 10⁻⁷ et augmente avec l'humidité relative, démontrant donc le rôle primordial de la vapeur d'eau dans les mécanismes réactionnels.

La formation de nitrates a été détectée par microspectrométrie et imagerie Raman, notamment sur les surfaces de NaCl exposées au dioxyde d'azote.

Les faibles valeurs de coefficient de capture que nous avons obtenues indiquent que ces particules ne sont pas des puits significatifs de NO₂, par contre elles peuvent être des sources pour certains produits chlorés, comme NOCl. Ce dernier peut produire par photolyse du chlore atomique, connu comme étant un puissant oxydant atmosphérique.

Leur effet n'est pas limité à la seule chimie de la phase gazeuse. Les propriétés optiques et chimiques des particules atmosphériques seront aussi modifiées et par conséquent leur impact sur le climat et la santé [12, 13].

Nous avons également montré que suite à ces réactions hétérogènes, les particules minérales se chargent en nitrates et après leurs dépôts, secs ou humides, peuvent jouer un rôle significatif sur la nitrification des sols et des eaux.

Avec le développement des activités humaines et l'accroissement des émissions particulières, le nombre de sites réactifs est de plus en plus important. Il est donc essentiel de quantifier ces mécanismes afin de pouvoir les intégrer dans les modèles de chimie atmosphérique.

Références

- Rossi MJ. Heterogeneous reactions on salts. *Chem. Rev.* 2003 ; 103 : 4823-82.
- Usher CR, Michel AE, Grassian VH. Reactions on mineral dust. *Chem. Rev.* 2003 ; 103 : 4883-939.
- Vogt R, Finlayson-Pitts BJ. A diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic (DRIFTS) study of the surface reaction of NaCl with gaseous NO₂ and HNO₃. *J. Phys. Chem.* 1994 ; 98 : 3747-55.
- Peters SJ, Ewing GE. Reaction of NO₂(g) with NaCl (100). *J. Phys. Chem.* 1996 ; 100 : 14093-102.
- Langer S, Pemberton RS, Finlayson-Pitts BJ. Diffuse reflectance infrared studies of the reaction of synthetic sea salt mixtures with NO₂: A key role for hydrates in the kinetics and mechanism. *J. Phys. Chem. A.* 1997 ; 101 : 1277-86.
- Li H, Zhu T, Ding J, Chen Q, Xu B. Heterogeneous reaction of NO₂ on the surface of NaCl particles. *Science in China Series B* 2006 ; 49 : 371-8.
- Caloz F, Fenter FF, Tabor KD, Rossi MJ. Paper I: Design and construction of a Knudsen cell reactor for the study of heterogeneous reactions over the temperature range 130-750 K: Performances and limitations. *Rev. Sci. Instrum.* 1997 ; 68 : 3172-9.
- Gratpanche F, Sawerysyn JP. Uptake coefficients of NO₃ radicals on solid surfaces of sea salts. *J. Chim. Phys.* 1999 ; 96 : 213-31.
- Yoshitake H. Effects of surface water on NO₂-NaCl reaction studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIRS). *Atm. Env.* 2000 ; 34 : 2571-80.
- Zangmeister CD, Pemberton JE. Raman spectroscopy of the reaction of sodium chloride with nitric acid: sodium nitrate growth and effect of water exposure. *J. Phys. Chem. A.* 2001 ; 105 : 3788-95.
- Dassios KG, Pandis SN. The mass accommodation coefficient of ammonium nitrate aerosol. *Atm. Env.* 1999 ; 33 : 2993-3003.
- Grassian VH. Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate soot and mineral dust particles: Implications for the chemical balance of the troposphere. *J. Phys. Chem. A* 2002 ; 106 : 860-77.
- Tie X, Madronich S, Walters S, Edwards DP, Ginoux P, Mahowald N, Zhang RY, Lou C, Brasseur G. Assessment of the global impact of aerosols on tropospheric oxidants. *J. Geo. Res.* 2005 ; 110 : doi:10.1029/2004JD005359.

