



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **29 mars 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **MARTINEZ VALIENTE Alvaro**

Titre de la thèse : « *Contribution des composés organiques volatiles (COVs) provenant des émissions des véhicules aux aérosols organiques secondaires (AOS) et à la pollution urbaine* ».



## Résumé

Le secteur des transports est fondamental pour le développement économique d'un pays et pour assurer la communication et une bonne qualité de vie. Cependant, le transport routier contribue largement au réchauffement de la planète et conduit à une grave dégradation de la qualité de l'air. Parmi tous les polluants, les particules fines et ultrafines, émises par les véhicules mais également formées dans l'atmosphère via l'oxydation atmosphérique de composés organiques volatils (COV) ou de volatilité intermédiaire (COVI), sont considérées comme potentiellement toxiques. De nombreuses études toxicologiques et épidémiologiques montrent que l'exposition chronique aux particules fines favorise le développement de pathologies respiratoires et cardiovasculaires. Ainsi, d'après Santé Publique France, 43000 décès prématurés (soit 9% des décès totaux) sont provoqués en France, par les particules fines et plus de 47 millions de personnes sont exposées à des concentrations moyennes annuelles de  $PM_{2,5}$  dépassant la valeur guide de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (moyenne annuelle de  $10 \mu g m^{-3}$ ). Les précurseurs gazeux, les principaux mécanismes réactionnels ainsi que les transformations physiques que les Aérosol Organiques Secondaires (AOS) subit dans l'atmosphère restent incertains et sont à l'origine de sérieuses lacunes dans la compréhension et dans l'évaluation des impacts de l'AOS. Malgré les efforts consentis au cours de la dernière décennie, l'AOS demeure la fraction de l'aérosol la moins bien connue.

La présente étude porte principalement sur la caractérisation des polluants primaires émis par les échappements automobiles et les transformations photochimiques des COV / COVI. Les émissions des voitures ont été évaluées à l'aide d'un banc à rouleau au laboratoire de l'IFSTTAR. Les émissions réglementées et non réglementées ont été étudiées au cours des cycles de conduite WLTC et Artemis. Les mesures d'intercomparaison au niveau du Constant Volume Sampler (CVS) et de l'échappement (équipé du système de dilution FPS-4000) montre que dans les CVS, en raison d'une dilution froide et avec des taux variables, des processus de nucléation et de condensation ont été observés. Ce biais était particulièrement important pour les voitures à essence. Les mesures du nombre de particules ont été effectuées directement au niveau de l'échappement. Pour les véhicules GDI,  $PN_{0.23}$  (<23 nm) représentait en moyenne 20-30% du nombre total de particules émises, alors que pour les voitures diesel, cette fraction était bien inférieure ( $\approx 10-15\%$ ). Lors des régimes à grande vitesse (autoroutier Artemis) des véhicules diesel, une régénération passive de Filtre à Particules (FAP) a été observée. La composition chimique et la morphologie des particules ont été étudiées en combinant les résultats de spectrométrie de masse d'aérosol et de microscopie électronique à transmission. Au cours de la régénération passive, les particules émises étaient principalement constituées de suie, de bisulfate et de matière organique. Au cours du cycle WLTC, de faibles émissions de carbone suie ont été observés pour le véhicule diesel.

Les particules émises par les voitures essence à injection directe étaient principalement composées de Black Carbon (BC) sous forme de chaînes et/ou d'agglomérats et de gouttelettes organiques contenant des traces de soufre, de phosphore, d'éléments alcalins ou de métaux

lourds. Pendant le démarrage à froid, les voitures GDI émettent des concentrations importantes de BC et de matière organique. La fraction organique était principalement composée de combustible non brûlé et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).

Les émissions d'hydrocarbures ont également été étudiées. Les véhicules GDI ont émis des concentrations importantes de THC lors du démarrage à froid. L'analyse des cartouches par GC-MS a montré que les alcanes/alcènes linéaires et ramifiés et que le BTEX figuraient parmi les principaux HC émis. Les facteurs d'émission (EF) atteignant respectivement  $10^4$   $\mu\text{g}/\text{km}$  et  $3 \times 10^3$   $\mu\text{g}/\text{km}$ . Alors que les voitures diesel étaient caractérisées par des émissions importantes de composés cycliques allant jusqu'à  $3 \times 10^5$   $\mu\text{g}/\text{km}$ , suivies des composés oxygénés et des alcanes/alcènes autour de  $4 \times 10^4$   $\mu\text{g}/\text{km}$ . Parmi les composés aliphatiques, des composés jusqu'à la  $\text{C}_{15}$  ont été identifiés, confirmant l'émission d'hydrocarbures plus lourds par les voitures diesel.

La deuxième partie de ce travail consistait à étudier la transformation atmosphérique de certains COV émis par les véhicules Euro 5 et Euro 6 et à déterminer le potentiel de formation de AOS de ces composés. Parmi les hydrocarbures mesurés, nous avons sélectionné un "composé modèle" pour chaque famille chimique: le toluène pour les monoaromatiques; le naphthalène pour les HAP légers; le phénol en tant que produit d'oxydation de première génération des composés monoaromatiques; le cyclohexane pour les cycloalcanes et le nonane parmi les alcanes aliphatiques. Le choix des composés modèles a été supporté par nos propres mesures et par la littérature précédente. Les composés choisis ont été photo-oxydés (seuls et en mélange) dans un réacteur à tube à flux d'aérosol (AFT) afin de simuler le vieillissement atmosphérique des COV.

Les résultats majeurs suggèrent: (1) des composés aromatiques et des HAP représentent les composés avec le plus fort potentiel de formation d'AOS ; (2) la température a un impact important sur la formation et le rendement d'AOS ; (3) la présence de particules préexistantes a un effet positif sur la formation d'AOS; (4) il a été constaté que la présence des NOx affectaient négativement la formation d'AOS ; (5) la formation d'AOS de mélanges de COV est fortement influencée par la fraction de composé aromatique. Les produits de réaction en phase gazeuse et particulaire ont été étudiés. Certains des produits identifiés dans la phase particulaire n'ont jamais été signalés auparavant. La dégradation des composés aromatiques en régime de NOx moyen a produit des composés nitro-aromatiques identifiés à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire. Ces composés sont connus pour être toxiques et nocifs pour la santé humaine. Enfin, les coefficients de partage et la volatilité des principaux composants des particules ont été évalués à 7, 12 et 22 °C. Une dernière série d'expériences sur la photoxydation des émissions réelles GDI ont été réalisées. Les résultats suggèrent une formation rapide d'AOS, représentant un tiers du total de l'AO après quelques heures d'exposition à l'OH. La spéciation des AOS révèle que les aromatiques sont les principaux précurseurs des aérosols. Les aliphatiques primaires contribuent largement aux produits en phase gazeux.

Cette thèse contribue à enrichir la base de données d'émissions primaires, encore limitée aux véhicules récents Euro 5 et Euro 6. Les études développées confirment les problèmes pouvant résulter d'un protocole d'échantillonnage et de mesure incorrect (CVS-non PMP). La spéciation des composés non réglementés, en particulier ceux qui possèdent un grand potentiel de formation d'AOS, comme les aromatiques ou les AOS intermédiaires, aidera à mieux comprendre le budget atmosphérique d'AOS. Enfin, l'étude de photoxydation de COV primaires (seuls, mélange et émissions complètes) conduira à une meilleure compréhension de la formation d'AOS, des conditions favorables et des principaux précurseurs COV. La spéciation chimique à la fois des phases gazeuse et particulaire et le fait que certains composés toxiques et cancérigènes ont été découverts ont mis en évidence jusqu'à quel point le transport routier affectait la santé humaine.

Mots clés: Emissions, Euro 5, Euro 6, essence, diesel, matière particulaire, composés organiques volatiles, photoxydation, aérosols secondaires organiques