



CHIMIE MULTIPHASIQUE DU FORMALDÉHYDE DANS LA TROPOSPHÈRE

RÉSUMÉ

Le formaldéhyde est un polluant à la fois primaire et secondaire de la troposphère ayant des impacts reconnus sur la santé humaine. En tant que composé organique volatil (COV) fortement soluble dans l'eau, les processus responsables de sa disparition dans l'atmosphère ont lieu aussi bien en phase gazeuse que dans la phase liquide des gouttelettes d'eau constituant les nuages et les brouillards. Cet article a pour objectif de faire le point sur le devenir troposphérique du formaldéhyde en examinant successivement la réactivité du formaldéhyde en phase gazeuse, les paramètres déterminant son incorporation dans une gouttelette d'eau et sa réactivité en phase liquide aqueuse. Il s'avère que le formaldéhyde est susceptible de participer à une chimie multiphasique complexe dont les processus et les facteurs déterminants nécessitent encore des travaux de laboratoire pour être précisés.

INTRODUCTION

Le développement d'une stratégie de contrôle de la pollution atmosphérique pour améliorer la qualité de l'air exige une meilleure compréhension du devenir des polluants atmosphériques d'origine anthropogénique. Parmi les polluants émis par les activités humaines, les composés organiques volatils (COV) correspondent à une très grande variété d'espèces chimiques rejetées aussi bien par les industries que par le trafic routier. Le formaldéhyde (CH₂O), également appelé « formol », « aldéhyde formique », « méthanal » ou « oxyde de méthylène », est à la fois le

plus simple et le plus abondant des composés carbonylés présents dans la troposphère. C'est un gaz incolore qui se caractérise par une odeur piquante et irritante. Le formaldéhyde est un produit de combustion incomplète d'un grand nombre de composés organiques. A ce titre, il est directement émis dans l'atmosphère par diverses activités industrielles (centrales thermiques, incinérateurs de déchets, raffineries...), par les moteurs à combustion interne (essences, gazoles, agrocarburants) ou encore par des foyers de combustion domestiques mis en œuvre en cuisine ou à titre individuel (cigarettes). Il est aussi libéré dans l'atmosphère à partir des sites industriels chargés de sa fabrication ou simplement obtenu par dégazage de produits de consommation courante (résines, colles, panneaux d'agglomérés, peintures, etc.). On constate donc que le formaldéhyde participe non seulement à la pollution de l'air extérieur comme polluant primaire mais également à celle de l'air intérieur des locaux d'habitation ou de travail. Le formaldéhyde est aussi un polluant secondaire de la troposphère, car il peut y être formé in situ par la photo-oxydation de nombreux composés organiques tels que le méthane (polluant de fond) et divers COV émis de façon abondante par les industries ou par le trafic routier. De manière générale, sources primaires et secondaires contribuent à la concentration globale de formaldéhyde dans la troposphère. Si la concentration de fond du formaldéhyde dans la troposphère est de l'ordre de 0,2 ppb² (Zhou et al. 1996), cette concentration avoisine 0,5 ppb en atmosphère semi-urbaine et rurale dans la couche limite (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986), alors

¹ PC2A
Professeur Honoraire
de l'Université de
Lille 1
59655, Villeneuve
d'Ascq

jean-pierre.sawerysyn@univ-lille1.fr

² Facteur de
conversion : 1 ppb =
1,2 µg/m³

qu'en atmosphère urbaine, elle peut atteindre typiquement des valeurs comprises entre 1 et 20 ppb (Carlier et al., 1986). Plus récemment, des valeurs de concentrations comprises entre 1 et 36 ppb ont été relevées dans l'aire métropolitaine de Mexico (Garcia et al., 2005). En raison de la diversité et de l'abondance des précurseurs de formaldéhyde émis en atmosphère urbaine, la formation secondaire du formaldéhyde, principalement lors d'épisodes photochimiques de pollution, peut contribuer jusqu'à 70-90 % au formaldéhyde total présent dans l'atmosphère (Grosjean, 1982 et 1983 ; Lowe et Schmidt, 1983). Classé dans le groupe 1 des composés chimiques cancérogènes en 2006 par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC). Le formaldéhyde a fait l'objet d'une attention particulière qui a stimulé de nombreuses études de laboratoire et de terrain pour évaluer son impact sur la santé humaine et son rôle dans la chimie de formation troposphérique de l'ozone. Comme c'est le cas de tout composé organique volatil présent dans l'atmosphère, la chimie troposphérique du formaldéhyde est déterminée non seulement par les conditions météorologiques régnant à l'instant considéré (ensoleillement, température, humidité...) mais également par les propriétés physico-chimiques du formaldéhyde qui régissent sa réactivité en phase gazeuse en présence de composés réactifs ou sous l'action du rayonnement solaire, mais aussi son comportement en présence de particules liquides d'aérosols. Dans cet article, nous examinerons successivement la réactivité du formaldéhyde en phase gazeuse, les paramètres déterminant son incorporation dans une gouttelette d'eau et sa réactivité en phase liquide aqueuse.

I - RÉACTIVITÉ EN PHASE GAZEUSE

Trois composés sont principalement responsables de l'initiation des processus chimiques de destruction photo-oxydante de tous les COV présents dans la troposphère : pendant le jour, le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et l'ozone (O_3) ; pendant la nuit, le radical nitrate ($\bullet\text{NO}_3$). Nous négligerons ici le rôle joué potentiellement par les atomes de chlore, principalement engendrés dans les atmosphères marines et dont la concentration s'avère 10 à 100 fois plus faible que celle des radicaux hydroxyle. A ces processus thermiques (qui dépendent de la température) s'ajoutent les processus de photolyse directe des COV sous l'action des rayons UV solaires.

1 - Principaux processus chimiques de destruction

1.1 - Réaction avec les radicaux hydroxyle

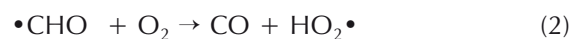
Les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont généralement considérés comme les agents nettoyeurs de la troposphère.

Leur réaction avec CH_2O s'écrit :

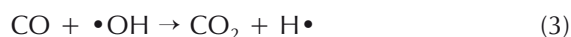


Il s'agit d'une réaction relativement rapide car sa constante de vitesse k_1 , mesurée à 298 K, est égale à $8,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (site internet IUPAC).

A la différence de tous les radicaux de type acyl ($\text{RC}\bullet\text{O}$), formés à partir des aldéhydes supérieurs RCHO qui réagiraient dans la troposphère avec O_2 par addition pour donner un radical de type peroxydique $\text{RC(O)OO}\bullet$ (Atkinson et al., 1999), le radical formyle $\bullet\text{CHO}$ généré par l'étape (1) réagit avec O_2 par abstraction de l'atome d'hydrogène restant pour conduire à la formation du monoxyde de carbone et du radical hydroperoxyde ($\text{HO}_2\bullet$)



Dans la troposphère, le monoxyde de carbone formé est plus rapidement oxydé en dioxyde de carbone (CO_2) par attaque du radical $\bullet\text{OH}$ selon la réaction (3) :



que par oxydation directe par le dioxygène de l'air selon la réaction (4) :



Les atomes d'hydrogène libérés par la réaction (3) sont rapidement oxydés en radicaux $\text{HO}_2\bullet$. Comme nous le verrons ultérieurement, ces radicaux hydroperoxyde jouent un rôle déterminant dans l'oxydation de NO en NO_2 , et par suite dans la formation troposphérique de l'ozone.

1.2 - Réaction avec l'ozone troposphérique

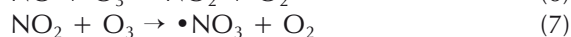
Dans la troposphère, la réaction de l'ozone avec les composés organiques ne devient significative que lorsqu'elle met en jeu des composés comportant une ou plusieurs doubles liaisons. Dans la cas du formaldéhyde, cette réaction est extrêmement lente à température ambiante. A notre connaissance, une seule étude expérimentale directe (Bralavsky et Heicklen, 1976) a mesuré la constante de vitesse de la réaction globale :



$k_5 = 2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K. Cette valeur très faible de k_5 suggère que la réaction (5) ne joue aucun rôle dans la disparition troposphérique du formaldéhyde.

1.3 - Réaction avec les radicaux nitrate

Dans la troposphère, les radicaux nitrate ($\bullet\text{NO}_3$) sont formés en phase gazeuse par réactions de l'ozone avec les oxydes d'azote NO et NO_2 :



Si les radicaux $\bullet\text{NO}_3$ sont rapidement photolysés pendant le jour, ils ont par contre tendance

à s'accumuler pendant la nuit et à réagir avec les COV présents. Des études directes réalisées en laboratoire ont montré que le formaldéhyde réagissait avec les radicaux nitrate selon un processus d'abstraction d'un atome d'hydrogène pour former de l'acide nitrique HNO₃ et le radical formyle •CHO :



Cette réaction s'avère relativement lente car elle se caractérise par une constante de vitesse k_8 faible, égale à $5,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K. (Atkinson et al. 2001).

2 - Décomposition photolytique.

Le formaldéhyde présent à l'état gazeux dans l'atmosphère peut être décomposé en absorbant le rayonnement solaire. Les travaux réalisés en laboratoire pour déterminer les bandes d'absorption du formaldéhyde ont montré que les sections efficaces d'absorption du formaldéhyde et le rendement quantique³ sont les plus élevés dans le domaine des ultra-violets pour des longueurs d'onde comprises principalement entre 250 et 330 nm environ (JPL06-2, Section 4,

2006). Dans ce domaine spectral, deux processus de décomposition photolytique ont été observés de façon prépondérante :



3 - Importance relative des différents processus de destruction.

Pour évaluer l'importance relative des différents processus de destruction atmosphérique des COV, on peut calculer et comparer la durée de vie d'une espèce chimique donnée pour chaque processus de destruction. Ainsi, d'après le calcul effectué par Atkinson (Atkinson, 2000) pour différents types de COV, le tableau 1 montre que les processus de destruction du formaldéhyde en phase gazeuse sont prédominants pendant le jour et qu'ils sont dus principalement à la photolyse et à l'attaque par les radicaux •OH alors que la disparition du formaldéhyde par l'ozone s'avère comparativement négligeable. La destruction du formaldéhyde pendant la nuit par les radicaux nitrate paraît également négligeable par rapport à celle due à la photolyse et aux radicaux •OH pendant le jour.

Processus de destruction de CH ₂ O à 298 K	Réaction avec •OH [•OH] = 2x10 ⁶ radicaux/cm ³	Réaction avec O ₃ [O ₃] = 7x10 ¹¹ molécules/cm ³	Réaction avec •NO ₃ [•NO ₃] = 5x10 ⁸ radicaux/cm ³	Photolyse Soleil au zénith
Durée de vie de CH ₂ O	1,2 jour	> 4,5 ans	80 jours	4 heures

Tableau 1 : Durée de vie du formaldéhyde calculée à 298 K en considérant séparément chaque processus de destruction. D'après Atkinson (2000)

Le schéma général suivant résume les principaux processus responsables de la destruction du formaldéhyde en phase gazeuse :

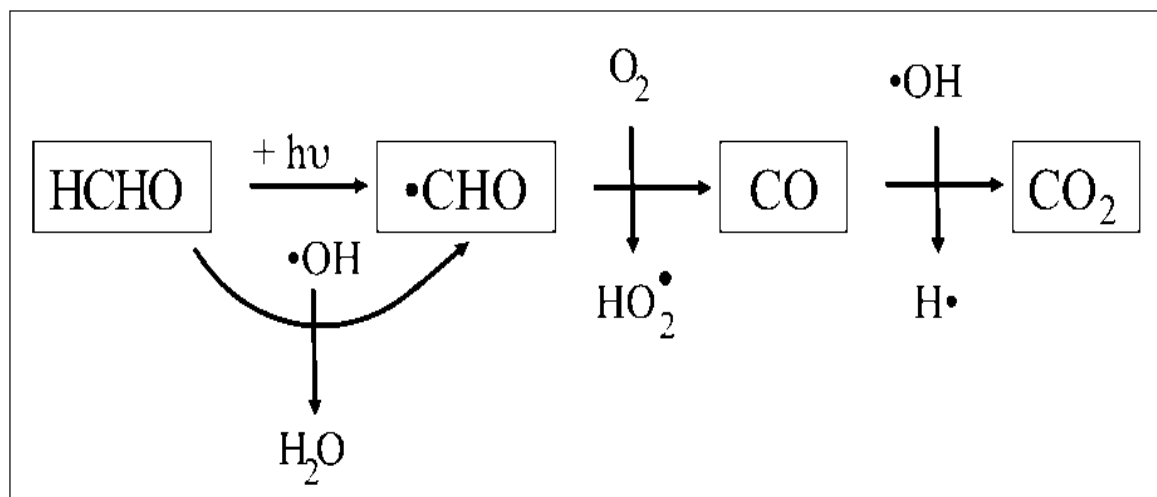
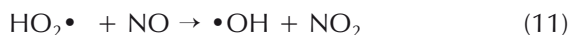


Figure 1 : Schéma récapitulatif des principaux processus de dégradation photo-oxydante du formaldéhyde en phase gazeuse troposphérique

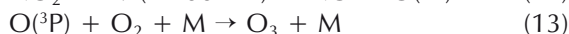
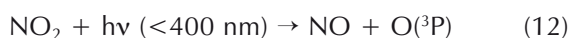
³ nombre d'entité décomposé par photon absorbé à la longueur d'onde considérée

4 - Contribution du formaldéhyde à la formation de l'ozone troposphérique

En tant que composé organique volatil présent dans la troposphère, le formaldéhyde contribue à la formation de l'ozone troposphérique. En effet, dans une atmosphère polluée par les oxydes d'azote ($[NO_x] > 10-20$ ppt), les radicaux $HO_2\cdot$ obtenus à partir des réactions (2) et (3), peuvent oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote selon l'étape (11) et permettent la régénération du radical $\cdot OH$:



Or, les molécules de dioxyde d'azote formées peuvent être photolysées selon la réaction (12) pour libérer des atomes d'oxygène $O(^3P)$ dans leur état fondamental qui, en réagissant avec le dioxygène (réaction 13), vont être à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique :



$M = O_2$ ou N_2 .

Ainsi, l'addition des réactions (1), (2), (11), (12) et (13) donne globalement :



Cette réaction globale suggère de façon très grossière que l'oxydation troposphérique d'une molécule de formaldéhyde pourrait conduire, dans une atmosphère suffisamment polluée en oxydes d'azote, à la formation d'une molécule d'ozone. La réalité troposphérique est naturellement beaucoup plus complexe et nécessite, pour être correctement comprise, la prise en compte de tous les processus compétitifs de formation et de destruction de l'ozone, des oxydes d'azote et du COV considéré dans le cadre d'un scénario de réactivité donné. En 1989, Carter et Atkinson (Carter et Atkinson, 1989) ont proposé une approche intéressante pour évaluer le potentiel de formation de O_3 pour un COV dans la troposphère. Pour ce faire, ils ont défini la réactivité incrémentale d'un COV dans un épisode de pollution donné, exprimée en μg de O_3 produit par μg de COV émis. Pour plus d'informations, nous conseillons au lecteur de consulter les publications citées et le site internet de Carter donné en référence. En ce qui concerne

le formaldéhyde, dans le cadre du scénario retenu, une réactivité incrémentale maximale de 16,3 a été estimée pour le formaldéhyde, c'est à dire que 1 μg de formaldéhyde émis dans la troposphère conduirait à la formation de 16,3 μg d'ozone, soit **10 molécules environ de O_3 formées au maximum pour 1 molécule de CH_2O émise**. A titre de comparaison, notons que l'acétaldéhyde (CH_3CHO) aurait une réactivité incrémentale maximale de 22,2, ce qui correspondrait à un potentiel maximum de formation de 20 molécules environ de O_3 par molécule de CH_3CHO émise, soit un potentiel double de celui du formaldéhyde.

Cependant, en raison de la très grande solubilité du formaldéhyde dans l'eau, le formaldéhyde présent dans l'atmosphère pourrait être rapidement transféré de la phase gazeuse à la phase aqueuse des nuages et ainsi, être éliminé de l'atmosphère par les précipitations, ce qui pourrait, le cas échéant, réduire considérablement sa durée de vie dans la troposphère.

II - INCORPORATION ET RÉACTIVITÉ DANS LA PHASE LIQUIDE DE GOUTTELETTES D'EAU

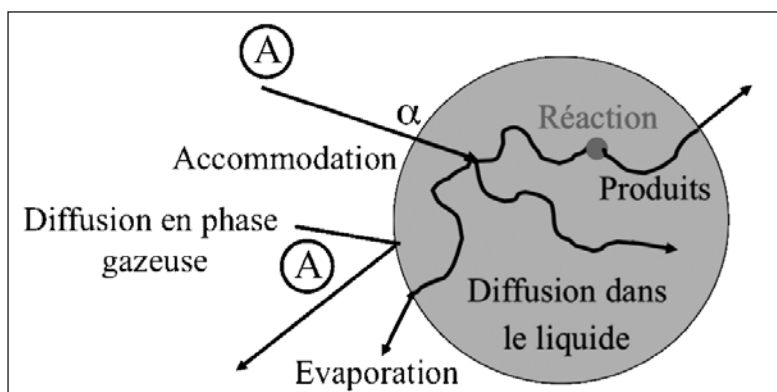
Un autre aspect important doit être en effet considéré pour appréhender le devenir du formaldéhyde dans la troposphère : il s'agit de son comportement en présence de gouttelettes d'eau pure ou contaminée (principalement par de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique) constituant les particules liquides d'aérosols (brouillards, nuages, etc.). En effet, le formaldéhyde étant particulièrement soluble dans l'eau, quelle peut être sa répartition entre la phase gazeuse et la phase aqueuse de ces gouttelettes ?

1 - Grandeurs physiques régissant l'incorporation

1.1- Description théorique des phénomènes

De manière générale, l'incorporation d'un composé présent à l'état de gaz-trace dans les aérosols aqueux troposphériques est un processus complexe englobant plusieurs phénomènes physiques. La figure 2 schématise les processus mis en jeu lors de l'incorporation d'un composé gazeux à l'état de trace dans une phase aqueuse.

Figure 2 : Représentation schématique de l'incorporation d'un gaz-trace dans une particule liquide d'aérosol aqueux



Le mécanisme complexe de l'incorporation peut être décomposé en une succession de processus simples :

- Le composé gazeux présent à l'état de trace migre vers la surface aqueuse de la gouttelette, c'est la diffusion en phase gazeuse,
- Un équilibre s'établit à l'interface gaz-liquide et le composé présent à l'interface pénètre dans le liquide, c'est l'accommodation massique.
- Le composé incorporé en diffusant dans la phase aqueuse peut réagir chimiquement ou être éliminé par évaporation de la phase aqueuse si sa solubilité est faible. Le composé se retrouve ainsi en phase gazeuse.

L'ensemble de ces processus est gouverné par deux types de grandeurs : les grandeurs de transport et les grandeurs thermocinétiques. Les grandeurs de transport sont représentées par les coefficients de diffusion en phase gazeuse et aqueuse respectivement. Les grandeurs thermocinétiques sont caractérisées par le coefficient d'accommodation (α), la constante de Henry (H) et les paramètres cinétiques de réactions éventuelles en phase liquide.

Le coefficient d'accommodation (α) d'une substance donnée représente la probabilité pour qu'un choc moléculaire de cette substance sur l'interface gaz/liquide soit suivi de son incorporation. Il définit donc la probabilité qu'aura l'espèce considérée de passer de la phase gazeuse à la phase liquide. Pour les surfaces liquides, le processus d'incorporation peut être associé à un processus de dissociation ionique ou à une réaction chimique réversible avec les molécules du solvant (solvatation).

La constante de Henry (H) régit la distribution d'un composé donné à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse : $H = [\text{solution}] / P(\text{gaz})$. H s'exprime en mole $L^{-1} \text{atm}^{-1}$. Cette loi relie la concentration de la substance en solution à la pression partielle de cette substance en phase gazeuse. La loi de Henry, qui dépend fortement de la température, est strictement applicable quand la concentration de la substance tend vers zéro. Par ailleurs, si la substance se trouve solvatée, comme c'est le cas du formaldéhyde, il est nécessaire d'utiliser une loi de Henry modifiée, appelée « loi de Henry effective ». Il convient également de rappeler que la solubilité d'une substance en phase aqueuse dépend fortement de la composition même de cette phase aqueuse. Ainsi la solubilité d'une substance dans de l'eau pure n'est pas la même que dans de l'eau contenant un ou plusieurs sels plus ou moins dissociés. On constate en général que l'addition d'un sel à la phase aqueuse diminue la solubilité de la substance. Cet effet est décrit par la loi de Setchenow introduisant une nouvelle constante (le coefficient de Setchenow) qui dépend de la nature de la substance, de celle du sel et de la quantité introduite de sel. La

situation s'avère alors très difficile à quantifier. Cette remarque permet de souligner la très grande complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'incorporation d'une substance dans une gouttelette d'eau et la difficulté de les évaluer quantitativement.

1.2- Applications au formaldéhyde

Jayne et al. (1992) ont déterminé expérimentalement une valeur relativement élevée du coefficient d'accommodation α de 2×10^{-2} à 267 K à l'aide d'un réacteur à train de gouttelettes d'eau. Cette valeur élevée du coefficient d'accommodation traduit la grande facilité du formaldéhyde à s'incorporer dans les gouttelettes d'eau constituant les brouillards ou les nuages. Elle est favorisée par le fait que le formaldéhyde s'hydrate facilement pour donner un méthylène diol selon la réaction réversible suivante :



Cette réaction de solvatation dépend de la température et de la concentration globale de formaldéhyde. La fraction massique de formaldéhyde global soluble dans l'eau pure a été mesurée par Grützner et Hasse (Grützner et Hasse, 2004) à une valeur maximale de 0,81 g/g dans le domaine de température de 30-90 °C. Des poly(oxyméthylène) glycols peuvent être formés par addition au méthylène diol dans la phase aqueuse lors de l'incorporation de formaldéhyde, mais ces composés devraient être en concentration négligeable devant celle de $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ car les réactions d'addition sont relativement lentes. En pratique, les solutions aqueuses de formaldéhyde vendues commercialement ne contiennent que 30 à 50 % en masse de formaldéhyde. Au delà de 55 % environ, les solutions deviennent troubles et les polymères formés ont tendance à précipiter. Ce comportement explique les différences observées pour les valeurs de solubilité du formaldéhyde dans l'eau proposées dans la littérature. Par ailleurs, en opérant avec des gouttelettes d'eau acidifiée par de l'acide nitrique ou un mélange d'acides nitrique /sulfurique, Jayne al. (1996) ont montré que α était fortement influencé par la composition de la phase aqueuse. Leurs résultats révèlent également l'intervention en milieu acide de formaldéhyde protoné (CH_3O^+) et l'existence d'un complexe chimisorbé pour le formaldéhyde à l'interface gaz/liquide.

Il est intéressant par ailleurs de connaître la distribution du formaldéhyde entre la phase aqueuse et la phase gazeuse. Cette distribution peut être estimée à l'équilibre par la constante de Henry effective H^* qui tient compte de l'hydratation du formaldéhyde. Une valeur de $3,23 \times 10^3$ mole $L^{-1} \text{atm}^{-1}$ à 298 K a été proposée récemment dans la littérature (JPL06-2, Section 5, 2006). Cette valeur confirme la grande capacité du formaldéhyde à s'incorporer dans l'eau.

2 - Réactivité du formaldéhyde en phase aqueuse.

Dès son incorporation dans les gouttelettes d'eau de brouillards ou de nuages, le formaldéhyde s'hydrate en $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ et c'est essentiellement sous cette forme qu'il va réagir en phase aqueuse avec d'autres espèces chimiques présentes dans le milieu. De façon générale, la chimie en phase aqueuse est beaucoup plus complexe que celle développée en phase gazeuse car elle fait intervenir non seulement des espèces moléculaires et radicalaires mais également des ions et des complexes. De plus, en raison même du milieu aqueux, d'autres facteurs peuvent faciliter ou limiter les interactions chimiques (pH, force ionique, diamètre des gouttelettes, température, etc). Il paraît établi expérimentalement que le formaldéhyde dissous en phase aqueuse s'oxyderait en acide formique (HCOOH), contribuant ainsi à renforcer l'acidité des pluies et des brouillards. Pour interpréter la formation de l'acide formique, plusieurs réactions globales ont été proposées dans la littérature (Jayne et al., 1996 ; Leriche et al., 2000). Ces réactions peuvent mettre notamment en jeu le radical $\bullet\text{OH}_{\text{aq}}$ ou des ions soufrés résultant de l'oxydation partielle de l'anhydride sulfureux (SO_2) également dissous (Leriche et al., 2000). Citons par exemple :



Ces derniers auteurs proposent de nombreuses autres réactions possibles dans le cadre d'un mécanisme chimique détaillé complexe mais ce n'est pas le propos de cet article d'approfondir cette approche. Cependant, à notre connaissance, les mécanismes d'oxydation en phase aqueuse des COV dissous, et en particulier ceux du formaldéhyde, sont encore peu connus et devraient faire l'objet de travaux expérimentaux et de modélisation pour mieux être élucidés. Sur le plan expérimental, ces travaux supposent la mise en place de techniques innovantes, sensibles et sélectives, permettant la mesure directe du formaldéhyde et de ses produits dérivés aussi bien en phase gazeuse qu'en phase aqueuse.

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons examiné les principaux processus susceptibles de contribuer à la destruction du formaldéhyde présent dans la troposphère. Comme tout composé organique volatil, le formaldéhyde subit en phase gazeuse des processus de dégradation oxydante conduisant à la formation de CO et CO_2 . Cependant, ce qui est spécifique au formaldéhyde, c'est que ces processus d'oxydation sont initiés de façon prépondérante par sa photolyse, sous l'action des rayons UV solaires. Dans une atmosphère

polluée par les oxydes d'azote, le formaldéhyde paraît être un bon précurseur d'ozone troposphérique. Cependant, la grande solubilité de ce composé dans l'eau est probablement responsable en atmosphère humide d'une disparition importante du formaldéhyde de la phase gazeuse troposphérique et de son élimination par les précipitations. Bien que le produit majoritaire de l'oxydation du formaldéhyde en phase aqueuse soit bien identifié, les mécanismes proposés pour interpréter sa formation sont encore, à notre connaissance, essentiellement spéculatifs. De nouveaux travaux complémentaires, conduits à la fois sur le plan expérimental (chambres de simulation et réacteurs associés à des techniques de mesure directe du formaldéhyde et de ses produits dérivés) et sur le plan théorique (modélisations) s'avèrent encore nécessaires pour les élucider. En définitive, le devenir troposphérique du formaldéhyde se caractérise par une chimie multiphasique complexe dont de nombreux aspects restent à préciser.

BIBLIOGRAPHIE

- Atkinson R, (2000) Atmospheric Chemistry of VOCs and NOx, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101,
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. (1999), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry ; Organic species supplements VII. *Journal of Chemical Reference Data*, 28, 391-393,
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. (2001), Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry 1-56,
- Braslavski S., Heicklen J. (1976) The gas-phase reactions of O_3 with H_2CO *International Journal of Chemical Kinetics*, 8, 801,
- Carlier P., Hannachi H., and Mouvier G., (1986) The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere, *Atmospheric Environment.*, 20, 2079-2099,
- Carter W.F.L., Atkinson R., (1989) Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity *Environmental Sciences and Technology*, 23(7), 864-880,
- Finlayson-Pitte B., Pitts J.N., (1986) Atmospheric chemistry, Wiley, New York,
- Garcia A.R., Volkamer R., Molina L.T., Molina M.J., Samuelson J., Malqvist J., Galle B., Herndon S.C., and Kolb C.E. (2005) ; Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-tracers, *Atmospheric Chemical Physics Discussions.*, 5, 11583-11615,
- Grosjean D., (1982) Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air, *Environmental Sciences and Technology*. 16, 254-262,

Grosjean D., Swanson R., Ellis C., (1983) Carbonyls in Los Angeles air : contribution of direct emissions and photochemistry ? *The Science of the Total Environment* , 28, 65-85,

Grützner T. and Hasse H., (2004) Solubility of Formaldehyde and Trioxane in aqueous solutions, *Journal of Chemical Engineering Data*, 49(3), 642-645,

International Agency for Research on Cancer (IARC). (2006) Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Human. Formaldehyde, 2-Buko-xyethanol and 1-turt-Buko-xypropan-2-ol, Vol. 88, 478 pp,

Jayne J.T., Duan S.X., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S., Kolb C.E. (1992), Uptake of Gas-Phase Aldehydes by Water Surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 5452-5460,

Jayne J.T, Worsnop D.R , Kolb C.E., Swartz E. and Davidovits, P., (1996) Uptake of Gas-Phase Formaldehyde by Aqueous Acid Surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 8015-8022,

Leriche M., Voisin D., Chaumerliac N., Monod A., Aumont B., (2000) A model for tropospheric multiphase chemistry : application to one cloudy event during the CIME experiment. *Atmospheric Environment*, 34, 5015-5036,

Lowe D.C ., Schmidt U., (1983) Formaldehyde measurements in the nonurban atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 7, 825-828,

JPLPublication06-2, (2006) Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, Section 5. Heterogeneous Chemistry,

JPLPublication06-2, (2006) Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, Section 4. Photochemical Data,

Kolb C.E., Jayne J.Y. , Worsnop D.R., and Davidovits P., (1997) Solubility data requirements and new experimental methods in atmospheric aerosol research, *Pure & Applied Chemistry* 69, 959-968,

Vaughn T.L., Strader C., Davis S., and Daling J.R., (1986) : Formaldehyde and cancers of the pharynx and nasal cavity, I. Occupational exposures. *International Journal of Cancer*, 38, 677-683,

Zhou X., Mopper ., Yin-Nan L., Newman L., and Xiaohu C., (1996) Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory photochemistry Experiment 2, *Journal of Geophysical Research*, 101(D9), 14711-14719,

Pour en savoir plus :

<http://www.cert.ucr.edu/carter/reactdat.htm>

<http://www.formaldehyde.org/WHO.pdf>

<http://www.jpldataeval.jpl.nasa.gov>

<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>

