

# SSD

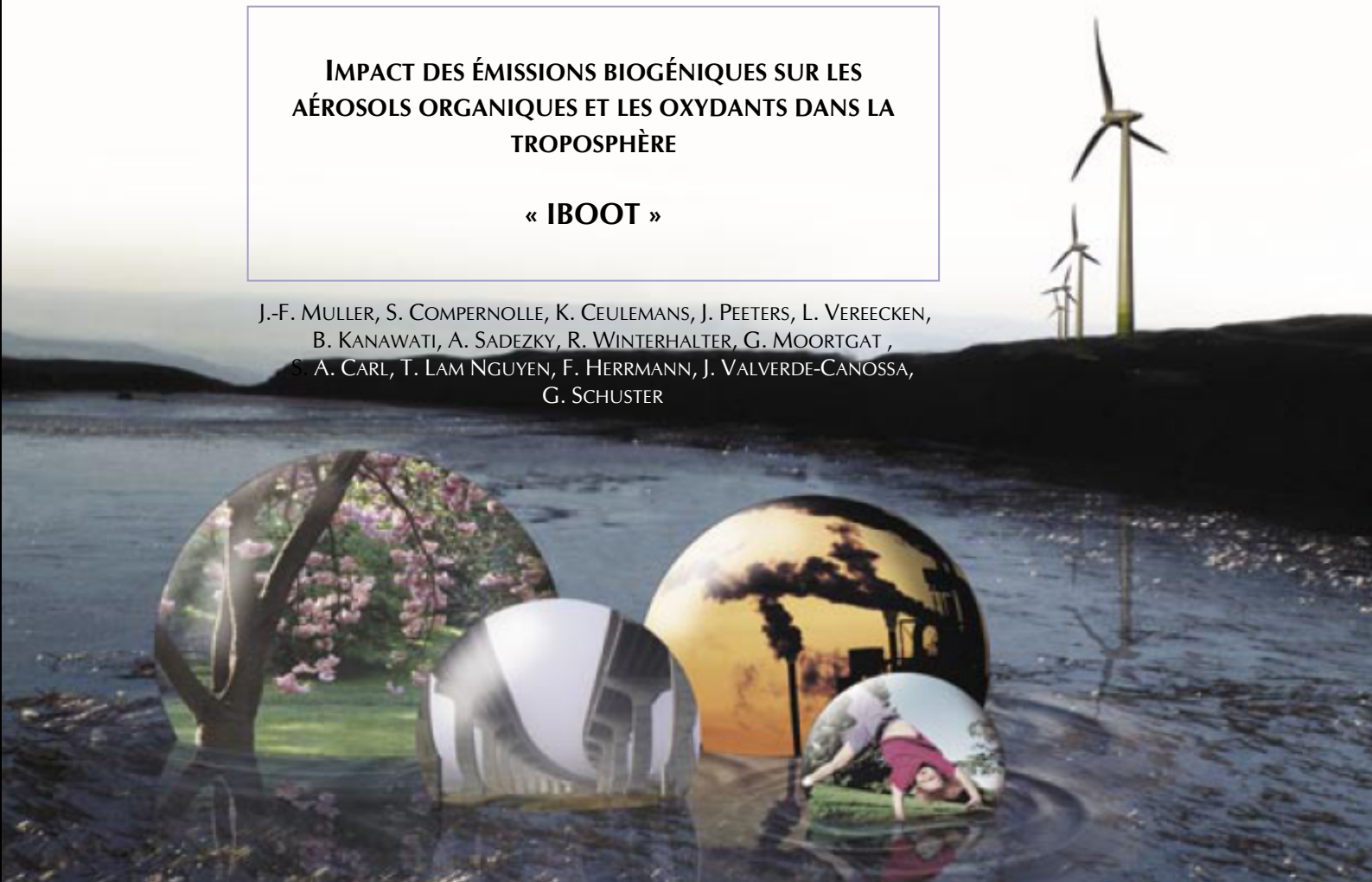
SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT



## IMPACT DES ÉMISSIONS BIOGÉNIQUES SUR LES AÉROSOLS ORGANIQUES ET LES OXYDANTS DANS LA TROPOSPHÈRE

« IBOOT »

J.-F. MULLER, S. COMPERNOLLE, K. CEULEMANS, J. PEETERS, L. VEREECKEN,  
B. KANAWATI, A. SADEZKY, R. WINTERHALTER, G. MOORTGAT,  
S. A. CARL, T. LAM NGUYEN, F. HERRMANN, J. VALVERDE-CANOSSA,  
G. SCHUSTER



ENERGY 

TRANSPORT AND MOBILITY 

AGRO-FOOD 

HEALTH AND ENVIRONMENT 

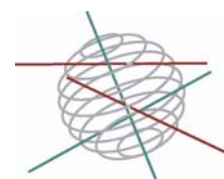
CLIMATE 

BIODIVERSITY   

ATMOSPHERE AND TERRESTRIAL AND MARINE ECOSYSTEMS   

TRANSVERSAL ACTIONS 

SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT  
(SSD)



**Atmosphère**



RAPPORT FINAL PHASE I  
RESUME

**IMPACT DES ÉMISSIONS BIOGÉNIQUES SUR LES  
AÉROSOLS ORGANIQUES ET LES OXYDANTS  
DANS LA TROPOSPHÈRE**

« **IBOOT** »



**Promoteurs**

**Jean-François Muller**

Institut d'Aéronomie spatiale de Belgique (IASB-BIRA)

Avenue Circulaire 3, B-1180 Bruxelles

Tel.: + 32 2 3730366

Fax: + 32 2 3748423

**Jozef Peeters, Luc Vereecken, Minh Tho Nguyen**

Katholieke Universiteit Leuven (KULeuven)

**Geert Moortgat, Richard Winterhalter, Jos Lelieveld**

Max-Planck Institute for Chemistry (MPI), Mainz, German

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT  
**LEUVEN**

**Auteurs**

Jean-François Muller, Steven Compernelle, Karl Ceulemans (IASB-BIRA)

Jozef Peeters, Luc Vereecken (KULeuven)

Basem Kanawati, Alexa Sadezky, Richard Winterhalter, Geert Moortgat  
(MPI)



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Co-workers: Shaun A. Carl, Thanh Lam Nguyen (KULeuven), Frank  
Herrmann, Jessica Valverde-Canossa, Gerhard Schuster (MPI-Mainz)

**Avril 2008**



BELGIAN SCIENCE POLICY



Rue de la Science 8  
Wetenschapsstraat 8  
B-1000 Brussels  
Belgium  
Tel: +32 (0)2 238 34 11 – Fax: +32 (0)2 230 59 12  
<http://www.belspo.be>

Contact person:

*Mrs Martine Vanderstraeten* : +32 (0)2 238 36 10

Project Website: <http://www.aeronomie.be/tropo/iboot>

Neither the Belgian Science Policy nor any person acting on behalf of the Belgian Science Policy is responsible for the use which might be made of the following information. The authors are responsible for the content.

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without indicating the reference :

J.-F. Muller, S. Compernelle, K. Ceulemans, J. Peeters, L. Vereecken, B. Kanawati, A. Sadezky, R. Winterhalter, G. Moortgat, S. A. Carl, T. Lam Nguyen, F. Herrmann, J. Valverde-Canossa, G. Schuster.  
***Impact des émissions biogéniques sur les aérosols organiques et les oxydants dans la troposphère***  
« ***IBOOT*** » Rapport Final Phase 1. Bruxelles : Politique scientifique fédérale 2009 – 7 p.- Programme de recherche « La science pour un Développement Durable »

Les activités humaines et la biosphère émettent de grandes quantités de gaz réactifs qui exercent une profonde influence sur notre environnement. Au contraire de beaucoup d'autres polluants, les composés organiques volatiles non-méthaniques (COVNM) sont principalement biogéniques (COVBs). Les polluants secondaires qui résultent de leur oxydation dans l'air comprennent l'ozone et les aérosols, acteurs-clés de la qualité de l'air et des changements climatiques. Leurs émissions influencent aussi la capacité oxydante de l'atmosphère, surtout de par leur impact sur le radical hydroxyle OH. On pense que les grandes lignes de leurs mécanismes d'oxydation sont bien connues, et de nombreux processus liés à la formation d'aérosol organique secondaire (AOS) ont été identifiés. La production d'AOS est généralement calculée à l'aide de la théorie de *Pankow* (1994) et de rendements de production d'AOS estimés lors d'expériences de laboratoire. Cependant, l'utilisation de rendements expérimentaux dans les modèles atmosphériques est incertaine, à cause de grandes différences entre les conditions photochimiques dans le laboratoire et dans l'atmosphère. Des mécanismes chimiques quasi-explicites ont été élaborés et validés pour la dégradation de pinènes par OH, jusqu'à la formation de produits primaires (*Peeters et al.*, 2001 ; *Capouet et al.*, 2004). Ces études ont révélé d'importantes différences entre les rendements en conditions de laboratoire et dans l'atmosphère, dues en partie à l'existence de séquences inattendues de réactions chimiques. De tels mécanismes détaillés manquent pour l'ozonolyse des terpènes et pour la dégradation des produits primaires. En particulier, le mécanisme de dégradation des sesquiterpènes est pour l'essentiel inconnu, malgré son importance probable pour la nucléation et la croissance des aérosols. De plus, des réactions hétérogènes et en phase particulières sont mal caractérisées, bien qu'il soit maintenant bien établi qu'ils génèrent des oligomères de faible volatilité et qu'ils accroissent les rendements d'AOS lors de l'oxydation de terpènes.

Le projet IBOOT adopte une approche intégrée consistant en études théoriques, de modélisation et de laboratoire visant à mieux quantifier le rôle des hydrocarbures biogéniques, en particulier en ce qui concerne la formation d'ozone et d'aérosol, ainsi que la capacité oxydante de l'atmosphère. Plus spécialement, la dégradation chimique et le potentiel de formation d'AOS de deux sesquiterpènes importants sont étudiés à l'Institut Max Planck à Mayence :  $\beta$ -caryophyllène (pendant la première phase du projet) et  $\alpha$ -humulène (pendant la seconde phase). Le mécanisme de l'oxydation de monoterpènes ( $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène) et de sesquiterpènes ( $\beta$ -caryophyllène et  $\alpha$ -humulène) sont construits à l'aide de méthodes théoriques avancées à Leuven, et sont validés grâce à la modélisation d'expérience de laboratoire à IASB-BIRA à Bruxelles. Les aérosols générés à partir de ces composés sont caractérisés au laboratoire (Mayence) et à l'aide de modèles (Bruxelles). Le rôle de composés organiques oxygénés spécifiques dans la troposphère supérieure est également étudié à Leuven. Finalement, un modèle global sera utilisé (pendant la Phase 2) pour tester le mécanisme d'oxydation des COVBs et leur potentiel de formation d'AOS à l'aide de mesures de terrain, et pour estimer globalement l'importance des COVBs dans l'atmosphère. Les résultats de la première phase de ce projet sont résumés ci-dessous.

### **Etudes de laboratoire de l'ozonolyse de mono- et sesquiterpènes (MPI-Mayence)**

Des études par spectrométrie de masse de l'ozonolyse du sesquiterpène  $\beta$ -caryophyllène ont été réalisées et un mécanisme réactionnel a été développé sur la base des produits observés. De plus, la faisabilité de méthodes analytiques de caractérisation de produits d'oxydation ( $H_2O_2$  et les peroxydes organiques) a été étudiée. Les rendements de formation du radical OH lors de l'ozonolyse de mono- et sesquiterpènes ont été déterminés, ainsi que les vitesses de réaction de l'ozone sur les différentes liaisons doubles des sesquiterpènes. Les rendements de formation des aérosols lors de l'ozonolyse de sesquiterpènes ont été estimés dans des conditions expérimentales variées et finalement, dans le but d'améliorer la compréhension des processus de nucléation d'aérosols, la formation d'oligomères et de polymères à partir d'alcènes simples et d'éthers énol a été étudiée par spectrométrie de masse (LC-MS-MS-TOF, FTICE-MS-MS).

Plus de 20 composés de l'aérosol organique secondaire formé lors de l'ozonolyse de  $\beta$ -caryophyllène ont été caractérisés par LC-MS-MS-TOF à l'aide de deux méthodes d'ionisation ( $\text{ESI}^-$  et  $\text{ACPI}^+$ ).  $\text{ESI}^-$  est réputé très sensible pour la mesure d'acides carboxyliques. De plus, une méthode  $\text{ESI}^-$  a été développée pour détecter également les aldéhydes. Des mesures par  $\text{ACPI}^+$  ont complété les analyses et permis de comparer la trace de chaque anion avec son cation correspondant, et de fournir ainsi des informations complémentaires sur l'identité des produits. L'analyse en profondeur de spectres CID (Collision Induced Dissociation) de paires anion-cation a conduit en plusieurs cas à une détermination structurale non équivoque. Dans d'autres cas, où une co-élution chromatographique a été observée, la détermination structurale de produits isomériques importants a pu être réalisée. Outre les acides oxo- et dicarboxyliques détectés, des produits isomériques multifonctionnels comportant des groupes aldéhydiques, carbonyles et hydroxyles ont pu être différenciés par l'examen de leur fragmentation CID. Des mécanismes de fragmentation ont été proposés pour les ions observés dans toutes les expériences CID. Les potentiels de déprotonation en phase gazeuse ont été calculés par DFT (Density Functional Theory) pour estimer le site de déprotonation le plus favorable thermodynamiquement, pour une formation d'ions négatifs efficiente en Electrospray ( $\text{ESI}$ ).

Les rendements de formation du radical OH de l'ozonolyse de plusieurs mono- et sesquiterpènes ont été déterminés à l'aide d'un « scavenger » de radical OH (cyclohexane), dont le produit de réaction avec OH (cyclohexanone) a été quantifié par PTR-MS. Pour  $\beta$ -caryophyllène, le rendement de OH de la liaison double exocyclique est deux fois plus grande (21%) que pour la liaison endocyclique (8.5%). Pour  $\alpha$ -humulène, les deux premières liaisons doubles donnent le même rendement (10%), tandis que le rendement pour la troisième n'a pas été déterminé (Herrmann, 2006).

La constante de réaction d'ozone sur la liaison double exocyclique (moins réactive) de  $\beta$ -caryophyllène a été déterminée par simulation de la consommation d'ozone,  $k_2 = 1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est de deux ordres de grandeur inférieure à la constante de réaction d'ozone sur la liaison double endocyclique,  $k_1 = 1.16 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Les constantes pour l'attaque sur les trois liaisons doubles de  $\alpha$ -humulène sont  $1.17 \times 10^{-14}$ ,  $3.6 \times 10^{-16}$  et  $3.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

La faisabilité de la détection de peroxydes par LC-MS-MS-TOF a été étudiée, avec des résultats négatifs.  $\text{H}_2\text{O}_2$  et des  $\alpha$ -hydroxy-hydroperoxydes ont pu être mesurés par HPLC. Les rendements mesurés de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont de 2 à 4% pour  $\beta$ -caryophyllène, et quatre fois plus pour  $\alpha$ -humulène. Dans la phase aérosol, des quantités significatives d'hydroperoxydes à longue chaîne ( $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$ ) ont été détectés, avec un rendement relatif de 12% comparé à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Bien que les produits détectés dans ces expériences de laboratoire ne fournissent pas d'informations inambiguës sur les chemins précis d'oxydation ayant lieu dans le réacteur, leur nature représente des contraintes utiles dans le développement de mécanismes d'oxydation grâce à des moyens théoriques, en particulier en ce qui concerne les Criegee Intermediates (CI). Ce développement sera rendu possible par les progrès en cours dans la réalisation de Relations de Structure-Activité (RSAs) pour d'importantes classes de réactions chimiques, ainsi que par les calculs théoriques de niveau élevé visant à déterminer les chemins dominants de produits spécifiques.

Le rendement mesuré d'AOS par oxydation de  $\beta$ -caryophyllène varie entre 6 et 24% en l'absence de scavenger de CI. En présence de  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCHO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , le rendement varie entre 9 et 41%. L'augmentation associée à la présence d'acide formique est inattendue, car des études antérieures d'ozonolyse de monoterpènes ont indiqué que l'addition de  $\text{HCOOH}$  décroît les rendements. Nous suggérons que l'acide formique s'ajoute au CI pour générer un produit de formule totale  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5$ , qui subit un réarrangement pour générer l'acide  $\beta$ -caryophyllonique, un composé non-volatile, augmentant donc le rendement d'AOS. Celui-ci dépend également de la masse d'aérosols (Herrmann, 2006).

La formation d'oligomères impliquant des CIs, observée d'abord dans l'ozonolyse d'une variété d'éthers enols (Sadezky *et al.*, 2006), a également été observée pour des alcènes symétriques simples. L'aérosol formé a été détecté par SMPS et caractérisé chimiquement par une technique hybride  $\text{ESI-MS-MS-TOF}$  dans la fourchette de masse  $m/z$  200-800. La

composition chimique a été confirmée par des mesures précises de masse avec un spectromètre de masse Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR) (en collaboration avec l'Université de Griessen), qui offre une résolution extrêmement élevée et une haute sensibilité pour la caractérisation d'échantillons complexes. Tous les oligomères détectés possèdent la structure de base d'une oligoperoxyde,  $-\text{[CH(R)-O-O]}_n-$ , la chaîne répétée  $\text{CH@OO}$  ayant les mêmes compositions que les CIs de leurs réactions d'ozonolyse. Les compositions élémentaires des ions parents, des ions fragments et des composés neutres fragmentés qui ont été déterminés par FTICR permet d'identifier complètement la structure des molécules d'oligomère. Nous suggérons que la formation des chaînes oligoperoxydiques a lieu par un mécanisme de réaction en phase gazeuse observé pour la première fois, qui met en jeu l'addition de CI stabilisés a des radicaux peroxy organiques. Cette formation l'oligoperoxydes impliquant des unités similaires aux CIs représente un nouveau chemin de formation d'AOS, valide pour une large variété d'alcènes (*Sadezky et al.*, 2006).

Des résultats préliminaires pour le sesquiterpène  $\alpha$ -E,E-farnésène montrent que la réaction d'ozone avec les terpènes produit également des composés de masses élevées (250-800 u). Les travaux futurs viseront à élucider la formation possible d'oligomères d'autres sesquiterpènes.

### **Développement d'outils de prédiction pour la construction de mécanismes (KULeuven)**

Des progrès ont été accomplis en ce qui concerne le développement de Relations de Structure-Activité (RSAs) et de corrélations prédictives pour plusieurs classes de réactions importantes en chimie atmosphérique. De tels outils sont extrêmement utiles pour la construction de mécanismes d'oxydation de composés organiques, dont les composés biogéniques. La barrière  $E_b$  pour la vitesse de décomposition de radicaux alkoxy dépend principalement des substituants en  $\alpha$  et  $\beta$  de chaque côté de la liaison  $^*\text{OC}_\alpha\text{-C}_\beta$ . Une RSA d'application facile a été développée pour la prédiction de cette barrière, sur la base de nombreux calculs quantiques considérant les fonctionnalités alkyle, oxo, hydroperoxy, alkylperoxy, alkoxy, nitrate et nitrite, ainsi que les groupes insaturés et certaines structures cycliques. Récemment, un article a été publié (*Peeters et al.*, 2007) concernant l'addition de radicaux OH sur des hydrocarbures (poly)insaturés, basé sur les dernières recommandations disponibles dans la littérature et sur les dernières mesures expérimentales. Cette RSA prédit les vitesses partielles et la vitesse totale de réaction en fonction des substitutions aux alentours de la liaison double ou de l'alkadiène conjugué.

Une corrélation prédictive est en cours de développement, qui lie la force de la liaison C-H au taux d'abstraction de H par des radicaux OH. Les données incluent plus de 50 produits et des centaines de conformères. Plusieurs modèles sont explorés pour déduire les vitesses de réaction. Les résultats sont exportés directement sur un site web, facilitant la dissémination des résultats.

### **Développement de mécanismes d'oxydation de terpènes**

La dégradation de  $\alpha$ -pinène initiée par OH a été récemment réactualisée dans une publication (*Vereecken et al.*, 2007), et comprend maintenant des réactions de H-shift et de fermeture de cycle pour certains radicaux peroxy. Cette nouvelle chimie explique la formation de plusieurs produits poly-oxygénés observés expérimentalement. La production subséquente d'hydroperoxydes a un impact important sur la formation d'AOS d'après les simulations réalisées à IASB-BIRA. Le mécanisme de l'oxydation de  $\beta$ -pinène par OH est en cours de développement. Il se focalise sur la dépendance de la distribution des produits aux concentrations de NO et  $\text{HO}_2/\text{RO}_2$ . Ce mécanisme est fortement influencé par des réactions non traditionnelles, dont des réactions de fermeture de cycle de radicaux oxy et peroxy ; les

distributions prédites des produits sont en bon accord avec les quelques données expérimentales disponibles.

La recherche concernant l'oxydation initiée par ozone de  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène se concentre sur la formation de produits ayant de multiples fonctionnalités acides, à l'aide de calculs quantiques de haut niveau avec MC-TST, tout en examinant explicitement les chemins de réactions menant aux quatre Criegee Intermediates formés.

L'oxydation de  $\beta$ -caryophyllène par ozone a été étudiée théoriquement. La prédiction est en bon accord avec l'étude expérimentale effectuée à Mayence et détaillée dans ce rapport. Une distribution des produits de première génération est présentée, ainsi que des vitesses de réaction dépendant de la température ; ce travail sera soumis pour publication durant la première moitié de 2008. Un travail préliminaire sur l'ozonolyse de  $\alpha$ -humulène a révélé que l'addition d'ozone sur les trois sites  $>C=C<$  se fait sans barrière, expliquant la vitesse totale élevée, mais impliquant aussi un mécanisme général hautement complexe.

### **Modélisation de la dégradation de $\alpha$ -pinène**

Le modèle décrivant l'oxydation de  $\alpha$ -pinène par OH développé au cours de nos travaux antérieurs (*Capouet et al.*, 2004) a été étendu à l'oxydation initiée par  $O_3$  et  $NO_3$ , ainsi qu'aux nouveaux chemins réactionnels proposés par *Vereecken et al.* (2007). Etant donné d'une connaissance précise des chemins réactionnels menant à la formation d'acides polyfonctionnels (pinique, hydroxy pinonique) que l'on sait produits dans l'ozonolyse de  $\alpha$ -pinène, un chemin artificiel simple menant à ces composés a été introduit, sur la base d'observations de laboratoire. Puisqu'un mécanisme d'oxydation totalement explicite d'un terpène est hors de portée avec les moyens de calcul actuels, la dégradation des produits primaires est paramétrée grâce à l'utilisation d'un jeu étendu de composés génériques et semi-génériques. Ce développement du mécanisme est basé pour une grande part sur les Relations de Structure-Activité développées par l'équipe de KULeuven dans le cadre de ce projet. Les composés génériques sont groupés par classe de volatilité, et peuvent contribuer à la croissance des aérosols.

Le mécanisme complet de la dégradation de  $\alpha$ -pinène est publié sur une page web qui permet aux utilisateurs de l'explorer facilement (<http://www.aeronomie.be/tropo/boream/>). Le modèle couplé de chimie gazeuse et de formation d'AOS, BOREAM (Biogenic compounds Oxidation and RElated Aerosol formation Model) comprend environ 5000 réactions et 1200 espèces.

### **Modélisation de l'aérosol organique secondaire**

Le partitionnement gaz/particule est calculé suivant l'approche de *Pankow* (1994), avec des pressions de vapeur calculées d'après *Capouet and Müller* (2006). De façon à tenir compte proprement des interactions entre les différents composés formant l'AOS (y compris l'eau), une paramétrisation construite sur la méthode UNIFAC (*Fredenslund et al.*, 1975) a été développée pour calculer les coefficients d'activité. Puisque les paramètres d'interaction de plusieurs groupes fonctionnels importants (dont les groupes nitrate et hydroperoxydes) sont manquant dans les versions disponibles de UNIFAC, nous avons estimé ces paramètres grâce au calculateur SPARC (*Hilal et al.*, 2004). La paramétrisation des coefficients d'activité a été introduite dans le modèle BOREAM. Nos résultats montrent que la non-idéalité a peu d'effet sur la formation et la composition de l'AOS en absence de condensation d'eau dans l'aérosol : l'impact est de l'ordre de 10% pour des espèces individuelles, bien que de plus grands écarts sont estimés pour les expériences réalisées à faibles concentrations de VOC. Lorsque l'eau peut condenser sur l'aérosol, la non-idéalité réduit sensiblement les rendements d'AOS, surtout à forte humidité relative, en raison de l'effet de répulsion entre l'eau et les composés organiques.

Le modèle BOREAM a été testé par la simulation d'un grand nombre d'expériences de laboratoire : environ 30 expériences de photo oxydation et plus de 100 expériences



d'ozonolyse conduites dans l'obscurité, d'un total de 15 études publiées. Le modèle reproduit généralement les rendements de formation d'AOS à moins d'un facteur 2 près, un résultat remarquable étant donné les incertitudes sur les pressions de vapeur et la nature encore préliminaire du mécanisme d'ozonolyse. Ce relativement bon accord contraste avec les fortes sous-estimations d'AOS dans plusieurs études récentes de modélisation, qui estimaient nécessaire d'augmenter les coefficients de partitionnement de plusieurs ordres de grandeur afin de reproduire les résultats expérimentaux. Comme attendu, le chemin de formation menant à l'acide pinique et à l'acide hydroxy pinonique a une forte influence sur les rendements, confirmant l'importance d'efforts visant à son élucidation.

Deux types de réactions d'oligomérisation ont été testés avec le modèle. Les réactions en phase particulaire d'association d'aldéhydes et d'hydroperoxydes ont un impact modéré sur les rendements d'AOS, excepté dans quelques cas où les rendements calculés étaient déjà élevés en l'absence de telles réactions. L'oligomérisation en phase gazeuse de composés Criegee Intermediates stabilisés est significative dans les expériences d'ozonolyse à faible concentration de  $\alpha$ -pinène, d'après nos calculs.

La dépendance des rendements d'AOS à la température n'est pas correctement reproduite par le modèle. Les rendements modélisés d'AOS décroissent rapidement lorsque la température augmente, en raison de la dépendance à la température des pressions de vapeur. Les expériences indiquent que l'AOS est formé en quantité significative même à de fortes températures, ce qui suggère que des chemins réactionnels encore inconnus mènent à la formation de composés extrêmement condensables.

### ***Impact des composés organiques oxygénés sur la haute troposphère***

Les réactions de composés oxygénés avec OH sont caractérisées par la formation de complexes (H-bonded pre-reactive complexes) qui influencent l'énergie des états de transition, et conduisent à des dépendances complexes à la température et à la pression. Plusieurs articles sont en préparation, détaillant les différents régimes de réaction, et illustrant certains des effets pour des réactants complexes, dont des acides carboxyliques.

Les réactions du radical HO<sub>2</sub> avec des produits carbonylés importants de la dégradation d'isoprène et des terpènes ont été étudiées. Les résultats indiquent que ces réactions, en combinaison avec les réactions subséquentes avec NO/HO<sub>2</sub>, peuvent être des processus de perte significatifs pour certains de ces composés près de la tropopause. De plus, nous avons étudié théoriquement les réactions de HO<sub>2</sub> avec des adduits  $\alpha$ -hydroxy-alkylperoxy formés dans des réactions HO<sub>2</sub> + carbonyles ou issus de radicaux  $\alpha$ -hydroxy-alkyles. Des résultats expérimentaux récents suggèrent que ces réactions ont des rendements plus élevés de formation de radicaux alkoxy et OH qu'estimé auparavant. Des articles sont en préparation.