



XXXIII^{ème} Colloque Annuel du

**GROUPE FRANÇAIS
DE CINÉTIQUE ET PHOTOCHEMIE**



Orléans : 10-11 Juin 2013

Groupe de Cinétique et Photochimie
Colloque Annuel des 10 et 11 Juin 2013 - Amphithéâtre OSUC/ISTO
3^E Avenue de la recherche scientifique
45071 Orléans-La Source

Programme

Lundi 10 Juin

- 9h-12h Visite de laboratoires
- 13h – 14h Inscription
- 14h – 14h10 Accueil / Introduction
Mme Christine ROUSSELLE, Vice-Présidente du Conseil Scientifique de l'université d'Orléans
- 14h10 – 15h **Couche d'ozone et composés halogénés : la fin du conflit ?**
G. Poulet, CNRS (CRCCHT, LCSR et LPC2E) et Université d'Orléans, Orléans, France
- 15h – 15h20 **Detailed modeling of the atmospheric degradation mechanism of brominated very-short lived species (VSLS)**
G. Krysztofiak, V. Catoire, G. Poulet, V. Marécal, M. Pirre, F. Louis, S. Canneaux, B. Josse
- 15h20 – 15h40 **Etude des mécanismes de cinétique entre le chlore atomique et l'hydroxyacétone en phase gazeuse par spectroscopie laser**
C. Stoeffler, A. Chakir, L. Joly, J. Cousin, G. Durry, E. Roth
- 15h40 – 16h10 Pause / Séance posters
- 16h10 – 16h30 **Photolyse de α -dicétones : Cinétique et étude des produits en chambre de simulation atmosphérique**
H. Bouzidi, A. Tomas, C. Fittschen, P. Coddeville
- 16h30 – 16h50 **Etude cinétique en chambre de simulation atmosphérique de la réaction des méthoxyphénols avec le radical chlore**
A. Lauraguais, I. Bejan, I. Barnes, C. Coeur-Tourneur, A. Cassez
- 16h50 – 17h10 **Etude cinétique d'alkylamines en phase gazeuse avec le radical CN à très basse température (24K-300K)**
C. Sleiman, G. El Dib, A. Canosa

17h10 – 17h30 **Intercomparaison de la réactivité de OH calculée et mesurée par les techniques Pump-Probe et CRM**

M. Blocquet, R. F. Hansen, S. Dusanter, T. Leonardis, C. Schoemaeker, B. Hanoune, C. Fittschen

17h30-18h00 Visite de laboratoires

20 h : Dîner au restaurant « La Terrasse » du Parc Floral d'Orléans La Source

Mardi 11 Juin

9h -9h50 **Combustion des biocarburants en flamme**

P.-A. Glaude, *Laboratoire Réactions et Génie des Procédés CNRS-Université de Lorraine, Nancy, France*

9h50 – 10h10 **Réduction des émissions de dioxines par oxydation totale : cas du Dibenzofurane**

A. Tritz, I. Ziegler-Devin, P.M. Marquaire

10h10 – 10h30 **Thermochimie pour la combustion de surface des particules d'aluminium**

J. Glorian, L. Catoire, S. Gallier, N. Cesco

10h30 – 11h Pause / Séance posters

11h – 11h20 **Etude expérimentale et modélisation cinétique d'oxydation d'isomères du butène en réacteur auto-agité**

Y. Fenard, G. Dayma , P. Dagaut

11h20 – 11h40 **Étude expérimentale de la cinétique des réactions entre le radical vinyl et des espèces insaturées**

M. Matrat, J. Middaugh, L. Catoire

11h40 – 12h **Etude expérimentale de l'oxydation d'esters méthyliques en Réacteur Parfaitement Agité**

A. Rodriguez , F. Battin-Leclerc, O. Herbinet

12h15 – 13h45 Déjeuner (Buffet) – Restaurant du CNRS

14h00 – 14h50 **Réactivité de l'aérosol organique secondaire : stratégies expérimentales**

E. Perraudin, *CNRS – Université Bordeaux 1, EPOC Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et continentaux*

- 14h50 – 15h10 **Evolution de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire au cours du vieillissement : effet de l'irradiation, la formation d'un nuage et la présence de particules préexistantes**
N. Maurin, E. Perraudin, J. F. Doussin, P. Pardon, H. Budzinski
- 15h10 – 15h30 **Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : Etude des réactions de formation de sulfates organiques à l'interface gaz/particules**
G. Duporté, P.-M. Flaud, S. Augagneur, H. Budzinski, E. Villenave, E. Perraudin
- 15h30 – 16h00 Pause / Séance posters/ Remise du prix du meilleur poster
- 16h00 – 16h20 **Réactivité hétérogène des pesticides adsorbés à la surface de particules en présence d'ozone**
J. Socorro, M. Désert, E. Quivet, S. Gligorovski, H. Wortham
- 16h20 – 16h40 **Ozonolyse de HAP adsorbés sur des nano-particules de carbone**
G. Chassard, S. Gosselin, N. Visez, D. Petitprez
- 16h40 – 17h00 **Etudes au laboratoire des interactions hétérogènes des radicaux OH et HO₂ avec l'aérosol minéral**
A. El Zein, M. Romanias, Y. Bedjanian
- 17h00 – 17h10 Clôture du colloque

Avec le Soutien de :



Couche d'ozone et composés halogénés : la fin du conflit ?

Gilles Poulet*

*antérieurement : CNRS (CRCCHT, LCSR et LPC2E) et Université d'Orléans, 45071 Orléans cedex

*actuellement : 71 bis route d'Orléans, 45130 Saint- Ay

Mots-clés: couche d'ozone, composés halogénés, conflit

Résumé :

L'ozone, le bon ozone, la Terre en a une sacrée couche, ou plutôt en avait, car l'ozone stratosphérique a été attaqué lors d'un conflit initié dans les années 70 (du siècle passé) par des composés chimiques fabriqués par l'Homme pour contribuer à son Bonheur...

Dans une brève rétrospective de ce conflit, il sera montré en particulier comment des études « fondamentales » de cinétique et photochimie ont été essentielles dans la compréhension des mécanismes de cette destruction d'ozone. Il sera aussi montré que, à côté des membres à longue durée de vie de la famille des halogènes, d'autres membres à très courte durée de vie peuvent contribuer à cette destruction.

Enfin, à partir du suivi de cette couche d'ozone et de mesures d'autres espèces participant à cette chimie stratosphérique, l'évolution future de ce vieux conflit sera abordée dans le contexte du changement global sur cette Terre où, plus que jamais, le changement c'est maintenant...

Detailed modeling of the atmospheric degradation mechanism of brominated very-short lived species (VSLS)

G. Kryzstofiak^a, V. Catoire^{a*}, G. Poulet^a, V. Marécal^b, M. Pirre^a, F. Louis^c, S. Canneaux^c, B. Josse^b

^a Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), CNRS - Université d'Orléans (UMR 6115), 45071 Orléans cedex 2, France

^b Centre National de Recherches Météorologiques - Groupe d'études de l'Atmosphère Météorologique (CNRM-GAME), Météo-France - CNRS (URA 1357), 31057 Toulouse cedex 1, France

^c PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) CNRS - Université Lille 1 Sciences et Technologies (UMR 8522), 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Mots-clés: Modeling, ab initio calculation, Bromine, Chemical degradation mechanism, Very short lived species

Résumé :

Two brominated VSLS, bromoform and dibromomethane, with natural sources in coastal regions, have the potential to contribute to reactive bromine in the stratosphere. Chemical schemes for their atmospheric degradation were developed from a detailed kinetic and mechanistic analysis of all the gas phase reactions involved. The most likely pathways for the reactions of HO₂ with the corresponding peroxy radicals RO₂ were established using ab initio calculations. The Henry's law constants of the brominated organics products were also estimated using empirical methods. Using these constants, the less soluble species formed from these brominated VSLS degradation were found. In the presence of deep convection, these species could be transported into the TTL. Then, these data have been implemented in a meteorological/tracer transport model, including simplified chemistry of other atmospheric species. The full degradation schemes have been run under two realistic conditions of "clean" and moderately NO_x-polluted atmospheres representative of tropical coastal regions. The influence of the reactions of the RO₂ radicals with HO₂, CH₃O₂ and NO₂ on the nature and abundance of the stable intermediate and end-products was tested. In the case of CHBr₃ degradation, this enables to conclude that the reactions of RO₂ with NO₂ have no impact, and that the inclusion of the reactions of RO₂ with CH₃O₂ and with HO₂ leads to a slight decrease of the bromine potentially able to reach the TTL. In contrast to CHBr₃, the CH₂Br₂ degradation leads to a negligible production of organic species. Finally, for both bromoform and dibromomethane degradations, the effect of a moderate NO_x pollution significantly increases the production of the less soluble species and thus approximately doubles the bromine potentially able to reach the TTL. By taking into account the results of these analyses, simplified degradation schemes for CHBr₃ and CH₂Br₂ are proposed. This work has been supported by the EU project SHIVA (226224-FP7-ENV-2008-1).

* V. Catoire, LPC2E, CNRS - Université d'Orléans (UMR 6115), 45071 Orléans cedex 2

Etude des mécanismes de cinétique entre le chlore atomique et l'hydroxyacétone en phase gazeuse par spectroscopie laser

Clara Stoeffler^{a*}, Abdelkhaleq Chakir^a, Lilian Joly^a, Julien Cousin^a, Georges Durry^a, Estelle Roth^a

^aGroupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR 7331, CNRS,
Université de Reims Champagne Ardenne, Moulin de la Housse, BP 1039, FR-51687
Reims Cedex 2, France

Mots-clés: hydroxyacétone, chlore atomique, cinétique, laser à cascade quantique, atmosphère.

Résumé :

L'hydroxyacétone (HA) est un COV oxygéné multifonctionnel issu de l'oxydation de l'isoprène, principal COV d'origine biogénique émis dans l'atmosphère. Pour déterminer la contribution de l'isoprène dans la pollution photochimique, il est nécessaire de comprendre son comportement atmosphérique et d'obtenir, in fine, plus d'informations sur la réactivité atmosphérique des produits issus de la dégradation de l'isoprène tel que l'HA. Dans ce travail nous avons entrepris l'étude de la cinétique de la réaction entre l'HA et le chlore atomique en fonction de la température (280 à 350K) par une méthode relative, la référence utilisée étant l'éthanol. Cette étude a été réalisée dans une chambre atmosphérique équipée d'un spectromètre infrarouge composé d'un FTIR et d'un laser à cascade quantique en cavité externe (ECQCL) de dernière génération permettant d'enregistrer des mesures avec une grande précision. En effet, les ECQCL présentent de nombreux avantages : une haute sensibilité, une haute résolution ($0,01 \text{ cm}^{-1}$), un temps d'acquisition rapide (dizaine de sec). En outre l'utilisation des deux spectromètres a permis de comparer la sensibilité des mesures. L'étude cinétique en température a montré une très légère dépendance avec un coefficient négatif. L'expression d'Arrhenius est de la forme :

$$k_{\text{HA-(Cl)}} = (3,13 \pm 1,03) \times 10^{-11} \exp(203,4 \pm 56/T).$$

Dans cet exposé, nous présenterons le dispositif expérimental et nous montrerons l'application de l'utilisation de l'ECQCL en cinétique atmosphérique. Les résultats obtenus seront examinés et discutés en détail en termes de précision, réactivité et implication atmosphérique.

* Clara Stoeffler clara.stoeffler@univ-reims.fr

Photolyse de α -dicétones : Cinétique et étude des produits en chambre de simulation atmosphérique

Bouzidi H.^{a,b*}, Tomas A.^{a,b}, Fittschen C.^{a,c}, Coddeville P.^{a,b}

^a Université Lille Nord de France, Lille, France

^b Département Chimie et Environnement, Mines Douai, Douai, France

^c PC2A, Université Lille 1 - CNRS, Villeneuve d'Ascq, France

Mots-clés: COV oxygéné, dicétones, photolyse, mécanisme réactionnel, HO₂

Résumé :

Les composés carbonylés représentent des espèces très importantes en chimie atmosphérique. Ils sont en effet à la fois émis de manière primaire et formés secondairement, par dégradation de la plupart des espèces atmosphériques hydrocarbonées. L'oxydation des carbonylés dans l'atmosphère se produit essentiellement par photolyse et réaction avec le radical OH. Ces réactions constituent une source très active d'espèces radicalaires jusque dans la haute troposphère. Alors que les cinétiques de réaction avec OH sont plutôt bien appréhendées dans la littérature, la connaissance des différentes voies de photolyse est encore lacunaire pour de nombreux composés carbonylés, notamment pour les multi-oxygénés (Szabo et al., 2011).

L'objectif de cette étude sera d'étudier la réactivité atmosphérique de composés α -dicarbonylés afin d'améliorer nos connaissances des relations structure-activité. Les expériences de photolyse UV (300 – 500 nm) ont été menées sur la 2,3-pentanedione CH₃C(O)C(O)C₂H₅ (PTD) et la 2,3-hexanedione CH₃C(O)C(O)C₃H₇ (HEX) dans deux chambres de simulation atmosphérique différentes : un réacteur souple en Téflon FEP (300 L) et un réacteur en quartz (110 L) équipé d'un spectromètre cw-CRDS (continuous wave – Cavity Ring Down Spectroscopy). Les produits de réaction ont été étudiés par différentes techniques chromatographiques, par spectrométries IRTF et MS en ligne et par cw-CRDS (détection in situ du radical HO₂).

Un temps de vie atmosphérique de quelques dizaines de minutes a été mesuré pour les deux dicarbonylés étudiés. Des rendements quantiques globaux de (20±3)% et (18±4)% ont été calculés pour la PTD et l'HEX, respectivement. Plusieurs produits de photolyse ont également été détectés et quantifiés au cours de ce travail (composés carbonylés, acides carboxyliques, CO, CO₂), ce qui a permis de proposer un mécanisme chimique de photolyse cohérent avec les observations. Enfin, des simulations numériques de l'ensemble du mécanisme ont montré un très bon accord entre les concentrations de radicaux HO₂ observées et simulées.

Référence

E. Szabó, M. Djehiche, M. Riva, C. Fittschen, P. Coddeville, D. Sarzyński, A. Tomas, S. Dóbé, J. Phys. Chem. A. 115, 9160–9168, 2011.

* Hichem Bouzidi, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul - CS 10838, 59508 Douai Cedex, hichem.bouzidi@mines-douai.fr

Etude cinétique en chambre de simulation atmosphérique de la réaction des méthoxyphénols avec le radical chlore

A. Lauraguais^{a,b,c}, I. Bejan^c, I. Barnes^c, C. Coeur-Tourneur^{a,b}, A. Cassez^{a,b}

^a Université Lille Nord de France

^b Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO),
32 Avenue Foch 62930 Wimereux.

^c Bergische Universität Wuppertal, Gaußstrasse 20, 42097 Wuppertal (Germany)

Mots-clés: étude cinétique, chambre de simulation atmosphérique, méthoxyphénols, radical chlore.

Résumé

Afin de réduire l'utilisation des énergies fossiles et ainsi diminuer les émissions de gaz-à-effet de serre, le bois-énergie a été proposé comme alternative. Cependant il est nécessaire de connaître son impact sur la qualité de l'air. Il a été montré que les méthoxyphénols sont émis par la combustion de la biomasse (feux naturels et/ou provoqués par l'homme, feux à usage domestique pour le chauffage), ils sont produits par la pyrolyse de la lignine et sont composés principalement du 1-hydroxy-2-méthoxybenzène (guaiacol), du 1-hydroxy-2,6-diméthoxybenzène (syringol) et de leurs dérivés [Mazzoleni et al., 2005]. Des études récentes [Coeur-Tourneur et al., 2010 ; Lauraguais et al., 2012] ont permis de déterminer les constantes de vitesse de ces composés pour la réaction avec le radical hydroxyle (OH), mais il n'existe aucune donnée relative à leur réactivité vis-à-vis du radical chlore. La réaction avec Cl peut être importante à l'aube, dans la couche limite marine, lorsque la concentration en radicaux hydroxyles est encore faible.

La réactivité avec les radicaux hydroxyle (OH) et chlore (Cl) du méthoxybenzène, du 1-méthoxy-2-méthylbenzène et des dérivés du méthoxyphénol (1-hydroxy-2-méthoxybenzène - guaiacol, 1-hydroxy-2,3-diméthoxybenzène, 1-hydroxy-2,6-diméthoxybenzène - syringol, 1-hydroxy-3-méthoxybenzène, 1-hydroxy-4-méthoxybenzène, 1-hydroxy-2-méthoxy-4-méthylbenzène) a été étudiée dans deux chambres de simulations atmosphériques (une chambre en quartz de 1080 L et une en verre de 480 L) à la pression atmosphérique et la température de (295 ± 2) K.

Les constantes de vitesse ont été déterminées par la méthode relative qui consiste à comparer la vitesse de dégradation du composé d'intérêt à celle d'un composé de référence dont la constante de vitesse est connue. Les concentrations des composés d'intérêt et des références ont été suivies par spectroscopie IRTF.

Les constantes de vitesse déterminées varient entre $2,26 \times 10^{-11}$ et $7,64 \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction avec le radical hydroxyle et entre $11,1 \times 10^{-11}$ et $48,6 \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour celle avec le radical chlore. Les valeurs déterminées avec les deux oxydants pour les différents composés ont été comparées afin d'étudier l'influence de la nature, et de la position des différents substituants sur la réactivité atmosphérique.

Références

- Coeur-Tourneur C., Cassez A., Wenger J.C., 2010. J. Phys. Chem. A 114, 11645-11650.
Lauraguais A., Coeur-Tourneur C., Cassez A., Seydi A., 2012. Atmos. Environ. 55, 43-48.
Mazzoleni L.R., Zielinska B., Moosmüller H., 2007. Environ. Sc. Techn. 41, 2115-2122.

* Amélie Lauraguais, amelie.lauraguais@univ-littoral.fr

Etude cinétique d'alkylamines en phase gazeuse avec le radical CN à très basse température (24K-300K)

C. Sleiman^a, G. El Dib^a, A. Canosa^{a*}

^aInstitut de Physique de Rennes, Département de Physique Moléculaire, UMR 6251 du CNRS, Université de RENNES I, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex, France

Mots-clés: Acides aminés, alkylamines, Réactivité Chimique à très basse température, Astrochimie prébiotique, CRESU

Résumé :

L'apparition de la vie préoccupe toute l'humanité et en particulier la communauté scientifique qui cherche dans les milieux extraterrestres des molécules organiques précurseurs d'acides aminés, briques d'ADN et d'ARN. Afin de comprendre le rôle de la matière organique dans l'apparition de la vie sur Terre, il est important de déterminer les processus de formation et de destruction des précurseurs d'acides aminés dans les conditions régnant dans les milieux naturels où ils sont détectés.

Parmi ces molécules organiques, nous nous sommes intéressés à la méthylamine CH_3NH_2 et la diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. La détection dans le milieu interstellaire de CH_3NH_2 ouvre la possibilité que des acides aminés tels que la glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ou l'alanine ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) soient formés dans les nuages interstellaires par simple substitution d'un atome hydrogène par un groupement carboxyle ou par la substitution de deux atomes d'hydrogène par un groupement carboxyle et un groupement méthyle, respectivement.

L'intérêt astrophysique et astrobiologique de ces molécules nous a conduits à une étude cinétique dans les conditions du milieu interstellaire de la méthylamine et de la diméthylamine avec le radical CN en fonction de la température allant de 24 K à 300 K à l'aide de la technique CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme). Cette technique repose sur la détente isentropique d'un gaz à basse pression à travers une tuyère de Laval permettant d'obtenir à la sortie de cette dernière un écoulement supersonique uniforme constituant un réacteur chimique idéal à très basse température. Ce réacteur est associé à la technique PLP-FIL (Photolyse à Laser Pulsé - Fluorescence Induite par Laser) qui permet de générer les radicaux CN à partir de la photolyse de ICN à 266 nm et de détecter ceux-ci en collectant leur fluorescence après excitation préalable par un laser sonde autour de 387 nm. Les résultats obtenus montrent des cinétiques très rapides proches de la limite collisionnelle et peu dépendantes de la température.

* A. Canosa, Institut de Physique de Rennes, Département de Physique Moléculaire, UMR 6251 du CNRS, Université de RENNES I, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex

Intercomparaison de la réactivité de OH calculée et mesurée par les techniques Pump-Probe et CRM

M. Blocquet^{a,b,*}, R. F. Hansen^c, S. Dusanter^{a,d,e}, T. Leonardis^{a,e}, C. Schoemaeker^{a,b}, B. Hanoune^{a,b}, C. Fittschen^{a,b}

^a Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

^b PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR CNRS 8522, Villeneuve d'Ascq, France

^c Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN, United States

^d School of Public and Environmental Affairs, Indiana University, Bloomington, IN, United States

^e Mines Douai, CE, F-59508, Douai, France

Mots-clés: OH, réactivité, FAGE, CRM, Pump-Probe

Résumé :

Le radical hydroxyle OH est le principal oxydant de l'atmosphère qui contrôle le temps de vie et le devenir d'un grand nombre d'espèces gazeuses à l'état de traces. Il est donc indispensable d'identifier les différentes voies d'initiation, de propagation et de terminaison de ce radical afin de décrire correctement la chimie atmosphérique. Pour cela, les mesures sur le terrain de concentration de OH et de sa réactivité sont primordiales.

La réactivité totale de OH, définie comme l'inverse de son temps de vie, représente l'ensemble des puits de OH issus de réactions de propagation ou de terminaison. Cette réactivité peut être mesurée par plusieurs techniques directes (détection de OH par FAGE : Fluorescence Assay by Gas Expansion), comme la TOHLM (Total OH Loss Rate Measurement) et la technique dite de « Pump Probe » ou indirecte comme la CRM (Comparative Reactivity Method). De récentes campagnes de mesures utilisant l'une ou l'autre de ces techniques ont révélé de grandes disparités entre la réactivité de OH mesurée et la réactivité calculée à partir des concentrations mesurées des espèces réagissant avec OH. Ceci montre que des composés réactifs importants pour la chimie de OH n'ont pas été mesurés lors des campagnes.

De plus, il faut s'assurer de la fiabilité des mesures de ces différentes techniques expérimentales. Pour cela, une campagne d'intercomparaison de la mesure de la réactivité de OH a été réalisée en octobre 2012 sur le site de l'Université Lille1 durant une quinzaine de jours. La réactivité de OH a été mesurée par un CRM de l'Ecole des Mines de Douai et un FAGE du laboratoire PC2A de Lille, utilisant la méthode Pump Probe. Les valeurs de réactivité mesurées ont été comparées entre elles mais aussi à la réactivité calculée à partir des concentrations de COV mesurées en continu par GC-MS et GC-FID, et des concentrations en O₃, NO_x et SO₂, mesurées par des analyseurs online.

Les instruments employés seront présentés, ainsi que les résultats de l'intercomparaison de la réactivité atmosphérique avec les erreurs potentielles de mesure et les corrections apportées.

* Marion Blocquet, marion.blocquet@ed.univ-lille1.fr

Combustion des biocarburants en flamme

Pierre-Alexandre Glaude

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés CNRS-Université de Lorraine, Nancy, France

Mots-clés: flamme, carburants, composés oxygénés, modèle cinétique, vitesse de flamme

Résumé :

Alors que plus de 90 % des carburants liquides consommés dans le monde sont aujourd'hui issus du pétrole, la raréfaction probable de la ressource à moyen terme et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre ont entraîné un intérêt croissant pour les biocarburants issus de matière végétale renouvelable. La première génération de biocarburants tels que l'éthanol ou les esters méthyliques d'acides gras souffrent de la limitation de la production possible et de la concurrence avec les matières premières alimentaires. Les biocarburants de deuxième génération, dérivés de la biomasse ligno-cellulosique, c'est-à-dire issus de matières premières non comestibles, sont préférables tant du point de vue de la réduction des gaz à effet de serre que de la fiabilité de l'approvisionnement. Selon les procédés utilisés, ces carburants peuvent être des alcanes, des alcools ou des éthers, en passant par un gaz de synthèse, ou des éthers cycliques saturés ou insaturés, comme les dérivés du furane et du tetrahydrofurane. Un second intérêt à l'ajout de composés oxygénés aux carburants réside dans leur capacité à réduire la formation de suie dans les moteurs Diesel, toutefois contrebalancé dans certains cas par une augmentation de l'émission de toxiques tels que les aldéhydes.

L'étude de la structure de flammes laminaires prémélangées d'hydrocarbures et d'oxygénés permet de connaître la réactivité de ces composés et de suivre la formation des intermédiaires et des produits de réaction dans un front de flamme. Des flammes d'éthanol pur et en mélange avec du méthane, de tetrahydrofurane, de méthyltetrahydrofurane, de furane, méthylfurane et diméthylfurane ont été étudiées sous basse pression dans des conditions stœchiométriques et riches, en utilisant l'argon comme diluant. Les produits de réaction ont été prélevés par microsonde et analysés en ligne par différents chromatographes qui ont permis de mesurer un grand nombre d'espèces stables. Dans les cas des dérivés du furane, les mêmes expériences ont été menées parallèlement à l'Université de Bielefeld avec une analyse par spectrométrie de masse (EI-MBMS) qui a permis de quantifier les radicaux libres.

Outre la structure, la vitesse de flamme est un paramètre clef pour la conception de brûleurs et de chambres de combustion. Un brûleur chauffé a été développé et utilisé pour mesurer les vitesses de flammes laminaires adiabatiques d'hydrocarbures liquides et d'oxygénés en fonction de la richesse et de la température des gaz frais. La méthode pour assurer l'adiabaticité de la flamme consiste à ajuster les débits de gaz pour équilibrer les échanges thermiques entre la flamme et le montage. En d'autres termes, l'adiabaticité est obtenue lorsque l'énergie fournie par le brûleur aux gaz frais compense celle cédée au brûleur par la flamme.

Des modèles cinétiques ont été développés pour simuler les différents résultats expérimentaux et comparer la réactivité et la production de polluants de chaque type de carburant. Par exemple, la capacité, a priori surprenante, du DMF à former des précurseurs de suie par rapport aux furanes moins substitués a été observé expérimentalement et est bien expliquée dans le modèle.

Réduction des émissions de dioxines par oxydation totale : cas du Dibenzofurane.

A. Tritz^{a*}, I. Ziegler-Devin^b, P.M. Marquaire^a

^aUniversité de Lorraine-CNRS, LRGP, UMR 7274, Nancy, F-54001, France,

^bUniversité de Lorraine, France

Mots – clés : dioxine, oxydation totale, pyrolyse, chromatographie en phase gazeuse, thermodésorption

Résumé :

Les dioxines (PCDD/Fs) sont des micro-polluants organiques persistants (POP), qui une fois introduits dans l'environnement, perdurent en raison de leur forte stabilité chimique. Elles sont produites à l'état de traces dans des processus thermiques tels que l'incinération de déchets municipaux, d'hôpitaux mais aussi dans le cas de l'incinération d'ordures ménagères.

L'essentiel des études publiées concerne la formation des dioxines. Ces mécanismes sont très complexes et comportent différentes voies de formation en phase homogène et hétérogène.

Cependant à partir du moment où un procédé industriel fait intervenir des « matières premières » contenant des éléments carbonés et chlorés, il devient très difficile, voire impossible, d'empêcher la formation de dioxines à l'état de traces. C'est pourquoi nous proposons d'étudier l'abattement des dioxines par oxydation totale dans des conditions proches de celles de la zone de post combustion des usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM). Le dibenzofurane est utilisé comme molécule modèle.

Le pilote expérimental réalisé, permet l'étude, de la pyrolyse et de l'oxydation en phase gazeuse du dibenzofurane (DBF), à très faible concentration (2 ppm). Les réactions sont étudiées dans un réacteur ouvert parfaitement agité ($V = 90\text{cm}^3$) en milieu très dilué à pression atmosphérique, entre 700 et 950°C, pour des temps de passage de 3 à 5 secondes et des teneurs en oxygène de 2 à 16%.

La principale difficulté de cette étude est de réaliser un flux gazeux continu de dibenzofurane car c'est un composé solide avec une faible pression de vapeur.

Les produits, formés lors de la dégradation du DBF, sont piégés en sortie de réacteur sur une cartouche d'adsorbant, puis analysés par un couplage thermodésorbeur/chromatographie en phase gazeuse. Ces produits ont été au préalable identifiés par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

Par la suite, ces résultats seront utilisés pour l'écriture et la validation d'un modèle cinétique détaillé de l'oxydation et de la pyrolyse du dibenzofurane basé sur les étapes élémentaires.

*Audrey Tritz, Université de Lorraine-CNRS, LRGP, UMR 7274, 1 rue Grandville, Nancy, F-54001, France

Thermochimie pour la combustion de surface des particules d'aluminium

Julien Glorian^{a,c*}, Laurent Catoire^a, Stany Gallier^b, Nathalie Cesco^c

^a julien.glorian@ensta-paristech.fr et laurent.catoire@ensta-paristech.fr (ENSTA-Paristech. Unité de chimie et procédés, 828, Boulevard des Maréchaux, 91762 Palaiseau Cedex.)

^b stany.gallier@herakles.com (SAFRAN Herakles, Centre de Recherches du Bouchet – 9, rue Lavoisier 91710 Vert-le-Petit)

^c nathalie.cesco@cnes.fr (CNES -Centre national d'études spatiales, Direction des lanceurs, 52 rue Jacques Hillairet 75612 PARIS CEDEX)

Mots-clés: Aluminium, particule, combustion, cinétique, surface,.

Résumé :

Ce travail vise à approfondir les connaissances sur la combustion des particules d'aluminium. Ces particules entrent dans la composition du Butalane, propergol solide dans les moteurs latéraux qui équipent Ariane 5. La chimie de combustion de la phase gaz est relativement bien connue. Notre étude passe par l'écriture et la mise en œuvre d'un mécanisme cinétique de surface pour la combustion des particules d'aluminium.

A partir de la connaissance des types de réactions élémentaires qui régissent la chimie de surface, un mécanisme cinétique détaillé préliminaire a été écrit. Cependant ce mécanisme nécessite de nombreuses améliorations tant au niveau des données thermodynamiques des espèces de surface qu'au niveau des constantes de vitesse. Quelques données expérimentales ont été trouvées pour les métaux de transition (Palladium, Platine ou encore Nickel) mais peu de choses en ce qui concerne l'Aluminium. De ce fait le recours aux calculs est très utile et incontournable. Pour ce faire nous utilisons des codes de calculs de chimie quantique et plus particulièrement VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package). Dans un premier temps une phase de validation de l'outil a été nécessaire. Nous avons réalisé des calculs sur la thermochimie des espèces aluminisées en phase gaz. Nos données calculées sont généralement en bon accord avec les données expérimentales, VASP étant conçu spécialement pour la thermochimie de surface on peut en espérer l'obtention de données de qualité. Suite à cette étape de validation, un peu plus d'une vingtaine d'espèces adsorbées sont alors à l'étude. Ces espèces sont étudiées sur une structure périodique d'aluminium (111), cubique face centré et comprenant de 45 atomes. La position (Top, Bridge, Hollow) la plus stable sur les sites d'une structure d'aluminium a été déterminée ainsi que l'enthalpie de formation correspondante. Des calculs plus approfondis sont à l'étude de façon à établir les Cp et S pour ces espèces.

* Julien, Glorian, ENSTA ParisTech, 828, Boulevard des Maréchaux, 91762 Palaiseau Cedex

Etude expérimentale et modélisation cinétique d'oxydation d'isomères du butène en réacteur auto-agité.

Y. Fenard^a, G. Dayma^{a*}, P. Dagaut^a

^a C.N.R.S., Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement
1C avenue de la Recherche Scientifique - 45071 Orléans Cedex 2, France

Mots-clés: Oxydation; Mécanisme réactionnel; Butène ; Cinétique; Combustion

Résumé :

L'utilisation croissante de carburants alternatifs, produisant des quantités significatives d'espèces insaturées, nécessite des modèles cinétiques d'oxydation des oléfines fiables. L'amélioration de ces modèles passe par l'actualisation des modèles déjà existants et une robustesse du cœur du modèle : les composés C0 à C4. Dans ce contexte, nous proposons une étude de la cinétique de l'oxydation de trois isomères linéaires du butène : le 1-butène ainsi que les stéréo-isomères du 2-butène (trans-2-butène et cis-2-butène). Le butène est le plus petit alcène possédant des isomères. Les butènes linéaires peuvent provenir de la décomposition primaire d'espèces présentes dans les carburants alternatifs telles que les alcanes et alcènes. Ainsi une meilleure connaissance de la cinétique d'oxydation de ces oléfines permet une amélioration des modèles d'autres alcènes et plus généralement des hydrocarbures.

Cette étude présente des nouveaux résultats expérimentaux pour l'oxydation du 1-butène, du trans-2-butène et du cis-2-butène, ainsi qu'un modèle cinétique de combustion. Le modèle proposé est validé par comparaison avec ces nouveaux résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'un réacteur auto-agité par jets gazeux opérant à pression atmosphérique, dans un large domaine de températures (900-1440 K) et pour des richesses de 0,25, 0,5, 1 et 2. Des données expérimentales issues de la littérature en réacteur auto-agité [1] à différentes pressions (1-10 bars) ainsi qu'en tube à choc [2] (6,6-8,9 atm) ont permis de compléter la validation du modèle.

Une sonde sonique permet le prélèvement des échantillons au sein du réacteur. Passant par une ligne chauffée pour éviter les condensations, l'échantillon est analysé par FTIR (Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier) où les espèces H₂O, CO, CO₂ et CH₂O sont quantifiées et par chromatographie en phase gazeuse où les composés tels que le méthane, éthane, éthylène, acétylène, propène, propyne, allène, isobutène, 1,3-butadiène, vinylacétylène, diacétylène, cyclopentène, les cis et trans-2-pentène, 1-butyne, isoprène, cyclopentadiène, les cis et trans-1,3-pentadiène et le benzène sont séparés. Ils sont ensuite quantifiés grâce à un détecteur à ionisation de flamme. Le GC est couplé à un spectromètre de masse pour l'identification. O₂ et H₂ sont mesurés à l'aide d'un détecteur à conductibilité thermique.

Le mécanisme proposé est en accord avec la plupart des données expérimentales, en particulier la consommation du butène, les isomérisations cis-trans, la production de l'eau, CO, CO₂, de méthane, éthane, éthylène, propène, propyne, allène et 1,3-butadiène. Cependant le modèle surestime la quantité d'acétylène et d'hydrogène en milieu riche à haute température.

[1] A. Chakir, M. Cathonnet, J.C. Boettner, F. Gaillard, Proc. Combust. Inst. 22 (1989) 873-881

[2] B. Heyberger, N. Belmekki, V. Conraud, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Int. J. Chem. Kinet. 34 (2002) 666-677.

* Guillaume, Dayma, 1C Avenue de la Recherche Scientifique – 45071 Orléans Cedex 2.

Étude expérimentale de la cinétique des réactions entre le radical vinyl et des espèces insaturées

Mickaël Matrat^{a*b}, Joshua Middaugh^b, Laurent Catoire^a

^a ENSTA ParisTech, 32 Boulevard Victor, 75739 Paris cedex 15, France

^b Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge MA 02139, USA

Mots-clés: radical vinyl, spectrométrie de masse, absorption laser, constante de réaction, rapport de branchement

Résumé :

La transition énergétique motive le développement de nouveaux sujets de recherche ayant pour objectif la découverte d'une source d'énergie renouvelable viable économiquement pour laquelle les impacts environnementaux pourront être maîtrisés. La conversion thermochimique (combustion ou pyrolyse) reste majoritaire aujourd'hui et le sera très certainement dans les prochaines décennies avec la multiplication des biocarburants (ethanol, butanol...). Il est donc essentiel de caractériser la réactivité de ces nouveaux carburants en s'intéressant aux étapes clés qui interviennent lors de la production d'énergie. Pour cela, le mécanisme cinétique doit être étudié pour ces espèces et diverses réactions sont amenées à être analysées expérimentalement. L'objectif est de pouvoir générer des modèles réactionnels fiables utilisés ensuite pour prédire différents paramètres (concentration d'une espèce, délais d'auto inflammation...). Il est donc essentiel de créer des outils expérimentaux et théoriques capables de mesurer ou prédire précisément des données cinétiques pour une multitude de systèmes.

C'est dans ce contexte qu'une étude expérimentale a été menée au Massachusetts Institute of Technology (MIT à Cambridge). Un nouveau dispositif expérimental combinant la spectrométrie de masse et l'absorption laser a été utilisé. Cette étude a permis de mesurer des constantes de réactions et des rapports de branchements pour divers systèmes impliquant le radical vinyl à basse pression (25 - 100 Torr) et entre 300 et 700 K. La chimie du radical vinyl présente un intérêt en combustion puisque plusieurs voies réactionnelles sont possibles et leurs produits ont des impacts différents. D'une part, la réaction du radical vinyl avec de l'oxygène favorise la formation de produits finals (dioxyde de carbone et eau). D'autre part, la formation de suies peut être favorisée via l'arrachement d'un atome d'hydrogène et formation d'acétylène ou via la réaction avec des hydrocarbures insaturés. Cette dernière voie ayant peu été étudiée, elle représente un défi pour ce nouvel appareil expérimental qui permet de réaliser simultanément des mesures cinétiques via le dispositif laser et la caractérisation des produits de réaction grâce au spectromètre de masse. Des résultats ont été obtenus pour cinq systèmes : radical vinyl + éthylène, puis propène et finalement avec les trois isomères du butène (1-butène, 2-butène et isobutène). Ces résultats sont en cours d'analyse. Ils permettront de mettre à jour les données cinétiques utilisées lors de la génération de mécanismes cinétiques détaillés.

*Mickaël, Matrat, mickael.matrat@gmail.com

Etude expérimentale de l'oxydation d'esters méthyliques en Réacteur Parfaitement Agité

A. Rodriguez^{*}, F. Battin-Leclerc, O. Herbinet

Laboratoire Réaction et Génie des Procédés, CNRS, 1 rue Grandville BP20451 - 54000 Nancy

Mots-clés: oxydation, esters, réacteur parfaitement agité, biocarburant

Résumé :

Face à la problématique actuelle concernant la demande croissante en énergie primaire tout en tenant compte du développement durable, les biocarburants subissent un nouvel essor depuis ces dernières années. Ces nouveaux composés sont l'objet de nombreuses recherches en combustion avec caractérisation de la réactivité et des émissions de polluants. Les biodiesels les plus communément utilisés de nos jours sont issus d'huiles de soja ou de colza. Dans les deux cas les carburants sont constitués des cinq mêmes composants majoritaires, à savoir : le méthyl-stéarate, le méthyl-oléate, le méthyl-linoléate, le méthyl-linolénate et le méthyl-palmitate.

Très peu de travaux ont été réalisés sur la combustion d'esters méthyliques, et la majorité d'entre eux sont uniquement basés sur des études théoriques obtenues à partir de l'élaboration du modèle cinétique réalisé par Westbrook et col. L'objectif de cette étude est de vérifier ces modèles théoriques grâce à l'obtention de données expérimentales en utilisant un réacteur parfaitement agité. La comparaison de ces différents résultats permettra également d'établir l'influence de la position et du nombre d'insaturations sur la réactivité.

Dans un premier temps, seul le méthyl-oléate et le méthyl-linoléate ont été étudiés. Ces derniers ont été préalablement dilués dans du benzène qui est quasiment inerte en oxydation jusqu'à 900K, en proportion 8:92, avant d'être analysés dans des conditions opératoires similaires. L'oxydation a été réalisée au sein d'un réacteur parfaitement agité, pour une richesse de 1, une fraction molaire de carburant de 0,005 diluée dans de l'hélium. La plage de température étudiée s'étend de 500 à 1050 K. Les produits formés sont transférés vers les appareils d'analyse via deux méthodes différentes : soit directement par transfert à travers une ligne chauffée, soit par piégeage dans de l'azote liquide. Les méthyl-esters sont des composés lourds avec une faible tension de vapeur saturante, l'utilisation de ces deux méthodes permet donc d'obtenir des résultats complémentaires. Les appareils utilisés pour l'analyse des produits de réaction sont des chromatographes en phase gazeuse couplés à différents détecteurs de type conductimètre, spectromètre de masse et détecteur à ionisation de flamme.

Les profils de consommation des méthyls-esters sont établis et comparés aux profils théoriques attendus. Ces derniers laissent apparaître une différence significative entre les deux modèles, notamment à basse température. Les profils de fraction molaire des espèces formées sont également déterminés. Les résultats obtenus démontrent l'importance des insaturations sur la réactivité. Le modèle théorique prévoit quasiment la même réactivité pour les deux esters, alors qu'expérimentalement ces derniers réagissent différemment tant par leur conversion que par les espèces formées.

This work was funded by the European Commission through the « Clean Ice » Advanced Research Grant of the European Research Council.

* Anne, RODRIGUEZ, anne.rodriguez@univ-lorraine.fr

Etude de la réactivité de l'aérosol organique : quelle stratégie expérimentale ?

E. Perraudin^{1,2}, G. Duporté¹, M. Riva¹, S. Tomaz¹, N. Maurin², J. F. Doussin², P.-M. Flaud¹, S. Augagneur¹, H. Budzinski¹, E. Villenave¹

¹UMR 5805 CNRS – Université Bordeaux 1, EPOC Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et continentaux, Equipe LPTC, 33405 TALENCE Cedex

²UMR 7583 CNRS – Université Paris Diderot et Université Paris Est Créteil, LISA Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques, 94010 Créteil Cedex

Les mesures atmosphériques de la fraction organique des particules montrent que l'aérosol devient, d'une façon générale, plus oxydé, moins volatil et plus hygroscopique au cours de son séjour dans l'atmosphère. Cette évolution chimique, dont dépendent directement les propriétés et donc les impacts de l'aérosol, est caractérisée la plupart du temps par des paramètres chimiques macroscopiques tels que le rapport atomique O/C, le rapport de fragments f_{43}/f_{44} en spectrométrie de masse ou dans des espaces définis par ces paramètres macroscopiques : rapport O/C en fonction de la pression de vapeur saturante. Si ces paramètres macroscopiques sont pertinents et indéniablement utiles à la compréhension et à la description de l'évolution de l'aérosol organique atmosphérique, ils ne représentent qu'une image intégrée de la diversité moléculaire présente dans cet aérosol et ne reflètent donc pas toute sa complexité chimique. Aussi, pour modéliser l'aérosol organique et l'évolution de sa composition chimique autrement que de façon empirique, pour être capable d'identifier des traceurs moléculaires pertinents de source mais aussi de processus, il est indispensable de comprendre de façon détaillée les processus physico-chimiques qui ont lieu pendant son séjour dans l'atmosphère. Pour cela, les études cinétiques et mécanistiques, basées sur une description des processus à l'échelle moléculaire reste une approche incontournable. Face à la complexité de la fraction organique de l'aérosol, comptant une très grande variété de molécules présentes à de faibles concentrations et à la diversité des processus multiphasiques à étudier, les trois approches expérimentales classiques [mesures sur le terrain, étude en chambre de simulation et étude en réacteur] sont utilisées de façon complémentaire et en association avec des méthodologies appropriées pour l'analyse chimique. Des exemples seront présentés pour illustrer comment la réactivité de l'aérosol organique secondaire d'origine biogénique et anthropique est étudiée expérimentalement.

Evolution de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire au cours du vieillissement : effet de l'irradiation, la formation d'un nuage et la présence de particules préexistantes

N. Maurin^{a*}, E. Perraudin^b, J. F. Doussin^a, P. Pardon^b, H. Budzinski^b

^a LISA, Universités Paris-Est-Créteil et Paris Diderot, CNRS UMR 7583, 94010, Créteil, France

^b EPOC, University of Bordeaux, CNRS UMR 5805, 33400, Talence, France

Mots-clés: aérosol organique secondaire, composition chimique, chambre de simulation, vieillissement, analyse chimique

Résumé :

La compréhension de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique et son évolution est nécessaire pour documenter son impact sur le climat et la santé. L'aérosol organique secondaire (AOS) est souvent caractérisé à partir de ses propriétés chimiques macroscopiques telles que sa volatilité, son hygroscopicité ou son degré d'oxydation, cependant, pour étudier les mécanismes chimiques ou identifier des traceurs du vieillissement, il est nécessaire de décrire cet AOS au niveau moléculaire.

Dans ce contexte, la composition moléculaire de l'AOS formé par ozonolyse de l' α -pinène et son évolution au cours du temps a été étudiée. Les expériences ont été effectuées dans la chambre de simulation CESAM permettant d'étudier la formation des particules et leur vieillissement. En effet, les particules peuvent avoir un temps de vie de plusieurs jours, trois lampes à arc de xénon hautes pression permettent de simuler un rayonnement solaire réaliste et il est possible de former un nuage par détente en pompant le contenu de la chambre.

Dans ces travaux, le vieillissement de l'AOS a été étudié à partir de quatre conditions expérimentales (1) excès d'ozone, (2) excès d'ozone avec irradiation, (3) excès d'ozone et formation de nuage, (4) excès d'ozone et particules de sulfate d'ammonium préexistantes. Les expériences ont été réalisées avec 250 ppbv d' α -pinène et 1,2 ppmv d'ozone et ont duré 5 heures. La composition chimique de la phase gazeuse a été mesurée par infrarouge à transformée de Fourier. Les particules ont été mesurées par SMPS. Les particules ont été prélevées sur des filtres en fibre de verre en utilisant un dénudeur contenant des feuilles de charbon actif. Les particules ont été analysées à l'aide de deux techniques complémentaires, l'extraction supercritique couplée en ligne avec la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse, et la chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse à triple quadripôle après une extraction par du méthanol par fluide pressurisé.

Vingt six composés ont été identifiés et ont été quantifiés avec des étalons exacts, de substitution ou relativement au cours du temps. Des mécanismes de formation ont été proposés pour chacun d'entre eux. Ces résultats fournissent des informations sur les mécanismes mis en jeu au cours du vieillissement et leurs potentielles implications atmosphériques.

Ce travail a été financé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et par EUROCHAMP (Integration of European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes).

* N. Maurin, LISA, Universités Paris-Est-Créteil et Paris Diderot, CNRS UMR 7583, 94010, Créteil

Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : Etude des réactions de formation de sulfates organiques à l'interface gaz/particules

G. Duporté, P.-M. Flaud, S. Augagneur, H. Budzinski, E. Villenave, E. Perraudin*

UMR 5805 CNRS – Université Bordeaux 1, EPOC Environnements et Paléoenvironnements
Océaniques et continentaux, 33405 TALENCE Cedex
Equipe LPTC : Laboratoire de Physico-Toxico-Chimie de l'Environnement

Mots-clés: Réaction hétérogène, organosulfate, cinétique, LC/MS, PTR/TOF/MS

Résumé :

La diversité des sources d'aérosols organiques primaires (combustion, sels de mers, érosion des sols, débris biologiques...) et des précurseurs d'aérosols organiques secondaires (AOS) explique que la fraction organique de l'aérosol possède une composition chimique extrêmement complexe. Cette fraction organique est susceptible de participer aux différents impacts, encore mal évalués, des particules atmosphériques, notamment sur la qualité de l'air, la santé, le climat mais aussi sur la réactivité et le transport d'espèces atmosphériques. De plus, la composition chimique de l'aérosol évolue au cours de son transport dans l'atmosphère, en particulier sous l'effet des oxydants et de l'irradiation solaire. La découverte récente de macromolécules et d'espèces « mixtes » organo-soufrées dans la fraction organique de l'aérosol en chambre de simulation atmosphérique et sur des échantillons naturels montre que nos connaissances sur l'évolution et le vieillissement des aérosols dans l'atmosphère restent encore lacunaires. Le but de cette étude est d'obtenir des données cinétiques et mécanistiques sur la formation hétérogène des organosulfates dans l'atmosphère. Ces données pourront directement être utilisées dans les modèles de chimie atmosphérique et permettront d'améliorer nos connaissances sur les réactions multiphasiques dans l'atmosphère.

Dans ce travail, nous avons tout d'abord, développé un dispositif expérimental permettant l'étude de la formation hétérogène d'organosulfate. Dans un premier temps, nous avons optimisé la génération de particules modèles à l'aide d'un atomiseur. Les particules sont générées à partir d'une solution de sulfate d'ammonium. L'ajout d'acide sulfurique permet d'étudier l'influence de l'acidité sur la formation d'organosulfate. Ces particules sont, dans un second temps, exposées dans un réacteur quasi-statique à pression atmosphérique à différents produits d'oxydation par l'ozone de l' α -pinène (α -pinène oxyde, myrtenal, ...). La quantification en ligne de ces COVO et la détection d'éventuels produits en phase gazeuse est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse à transfert protonique (PTR/TOF/MS). Le suivi des organosulfates formés sur les particules est effectué à partir des filtres récupérés après exposition dans le réacteur pendant un temps donné. Les particules, après extraction, sont analysées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS). Les protocoles utilisés pour l'analyse de la phase gazeuse et de la phase particulaire ont fait l'objet d'un développement méthodologique approfondi qui seront présentés.

La formation hétérogène issue de la réaction entre l' α -pinène oxyde et les particules de sulfate d'ammonium acidifiées a été mise en évidence. La formation de molécules de haut poids moléculaire ($M > 400$ Da) a également été observée. Ces différents résultats permettent d'aboutir premières données cinétiques et mécanistiques des processus étudiés.

* E. Perraudin, Université Bordeaux 1, EPOC Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et continentaux, 33405 TALENCE Cedex

Réactivité hétérogène des pesticides adsorbés à la surface de particules en présence d'ozone

Socorro Joanna*, Désert Marine, Quivet Etienne, Gligorovski Sasho, Wortham Henri

Aix Marseille Université, CNRS, LCE, FRE 3416, 13331, Marseille, France

Mots-clés : pesticides, ozone, réactivité hétérogène, particules, dégradation

Résumé :

La France est le premier pays consommateur en tonnes par an de pesticides en Europe et le quatrième consommateur mondial. L'Institut de Veille Sanitaire (InVS) vient de mettre en évidence la situation préoccupante liée à l'exposition aux pesticides en France. En effet, une vaste étude indique que le taux de pesticides dans les organismes de la population française est "parmi les plus élevés en référence à des pays comparables" comme l'Allemagne, le Canada ou encore les Etats-Unis. L'utilisation des pesticides est donc actuellement un enjeu sanitaire majeur démontré par le durcissement récent de la réglementation les concernant.

Le devenir environnemental des pesticides dans l'atmosphère est déterminé par divers processus de transport et de transformation. Leur distribution entre les phases gazeuse et particulaire influe sur leur devenir atmosphérique. Considérant que la plupart des pesticides utilisés actuellement sont semi-volatils, ils se trouvent adsorbés à la surface des particules atmosphériques. Ces particules sont alors le siège de réactions hétérogènes qui peuvent être une voie d'élimination ou de dégradation des pesticides adsorbés.

Actuellement, les estimations pour la dégradation atmosphérique des pesticides ne prennent que rarement en compte la phase particulaire mais seulement la phase gazeuse. De ce fait, une meilleure connaissance de la réactivité hétérogène des pesticides permettrait de mieux comprendre leur devenir, leurs impacts et de prédire leur comportement.

Le but de cette étude est de déterminer les temps de vie atmosphérique de 9 pesticides adsorbés à la surface de particules modèles et d'appréhender leur devenir par l'identification de leurs produits de dégradation, susceptibles d'être plus toxiques que les composés de départ, vis-à-vis des réactions avec l'ozone, les radicaux OH et de la lumière. Ces 9 pesticides ont été choisis d'après la liste socle du plan ECOPHYTO 2018 ainsi que pour leur niveaux de concentration lors de mesures réalisées conjointement par l'AASQA Air PACA et le Laboratoire Chimie de l'Environnement (projet ORP PACA 2011-2013) dans la région PACA. Cette présentation s'intéresse plus particulièrement aux cinétiques de dégradation de ces pesticides adsorbés à la surface de particules de silice en présence d'ozone.

* Joanna Socorro, Aix Marseille Université, CNRS, LCE, FRE 3416, 13331, Marseille, France

Ozonolyse de HAP adsorbés sur des nano-particules de carbone**Chassard G.^{a,b*}, Gosselin S.^{a,b}, Visez N.^{a,b}, Petitprez D.^{a,b}**^a Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France^b Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France**Mots-clés:** Suie, HAP, Ozone, Réactivité hétérogène, Réacteur à écoulement**Résumé :**

Les pollutions gazeuses et particulaires reliées aux activités anthropiques sont impliquées dans l'aggravation de pathologies respiratoires tels l'asthme et les broncho-pneumopathies chroniques obstructives (BPCO). La pollution particulaire issue de la combustion de combustibles fossiles est particulièrement incriminée. Ces particules, communément appelées « suies », consistent en un agrégat de nanoparticules carbonées sur lesquelles sont adsorbés des centaines de composés chimiques. Les espèces les plus préoccupantes pour la santé sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Lors de leur transport dans l'atmosphère, les HAP peuvent subir diverses transformations suite à des réactions photochimiques ou d'oxydation avec un polluant gazeux (ozone, dioxydes d'azote, radical hydroxyle...). Ces réactions conduisent à la formation d'oxy-, d'hydro-, de nitro- et d'hydroxynitro-HAP, pouvant être plus toxiques que les HAP parents.

Les objectifs de cette thèse sont de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement atmosphérique des suies par une approche de laboratoire se focalisant sur les mécanismes élémentaires de réactivité hétérogène. La méthodologie consiste à étudier cette réactivité avec des particules modèles permettant de contrôler leurs tailles et nature ainsi que la concentration des composés adsorbés à leur surface. Ces particules seront ensuite déposées sur des cellules épithéliales bronchiques et les modifications biologiques seront évaluées en fonction du vieillissement artificiel subi (travail réalisé en collaboration avec l'unité d'Immunité Pulmonaire de l'Institut Pasteur de Lille).

Les premières expériences concernent l'étude de la réactivité de l'ozone mis en contact avec du phénanthrène adsorbé sur une suie modèle commerciale ($d \sim 80$ nm, $S_{bet} = 110$ m²/g). Les étapes de recouvrement des suies, d'extraction du HAP et de dosage par chromatographie en phase gazeuse ont été validées. Un dispositif expérimental a été mis au point pour traiter les suies à l'ozone tout en permettant un suivi de l'ozone en temps réel ce qui permet de corréler la quantité d'ozone adsorbée sur les suies avec la vitesse de dégradation du phénanthrène. Une faible réactivité du phénanthrène avec l'ozone a été observée ($[O_3]_0 = 1000$ ppb, $t = 3$ h).

D'autre part des ozonolyses de suies sous forme d'aérosol ont été réalisées. Des nanoparticules de carbone ($d \sim 50$ nm, $S_{bet} = 322$ m²/g) mises en suspension par agitation mécanique sont entraînées dans un flux d'air synthétique et introduites dans un réacteur à écoulement muni d'un injecteur mobile. Une seconde entrée dans le réacteur permet l'écoulement d'un flux d'air synthétique (2 – 6 L/min) avec des quantités connues d'ozone (50 – 500 ppb). Les cinétiques de capture de l'ozone sont obtenues en faisant varier la concentration en particules ou le temps de contact entre les particules et l'ozone en déplaçant l'injecteur mobile. Les premiers résultats seront présentés, notamment les valeurs du coefficient de capture.

* *Guillaume, Chassard, guillaume.chassard@etudiant.univ-lille1.fr*

Etudes au laboratoire des interactions hétérogènes des radicaux OH et HO₂ avec l'aérosol minéral

Atallah El Zein,* Manolis Romanias, Yuri Bedjanian

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE)
CNRS, Orléans, France

Mots-clés: OH, HO₂, aérosol minéral, chimie hétérogène, coefficient de capture

Résumé :

Les radicaux HO_x (OH et HO₂) sont des espèces importantes dans l'atmosphère, qui contrôlent la capacité oxydante de la troposphère par leur interconversion rapide. OH est le principal oxydant atmosphérique et HO₂ est un précurseur de l'ozone troposphérique, par sa réaction avec NO suivie de la photodissociation de NO₂ formé. Le bilan des radicaux HO_x résulte d'un équilibre entre OH et HO₂ et d'un équilibre entre sources et puits de HO_x. La capacité de bien modéliser les concentrations de OH et HO₂ est un bon test de notre compréhension des processus chimiques dans la troposphère. De nombreuses études montrent une divergence entre les concentrations modélisées et observées de HO₂ dans différentes régions. La surestimation des concentrations de HO₂ par les modèles est souvent attribuée à la perte hétérogène de ces radicaux sur la surface des aérosols comme puits manquant de HO₂, qui n'est pas correctement pris en compte dans les modèles. En effet, alors que la chimie de HO_x dans la phase gazeuse est, en général, bien établie, les données de laboratoire pour les interactions hétérogènes de OH et HO₂ sont plutôt rares, en particulier pour les surfaces solides.

Ce travail présente les résultats d'une étude cinétique et mécanistique d'interactions hétérogènes de OH et HO₂ avec l'Arizona Test Dust (ATD). Le choix de l'ATD comme substrat a été motivé par le désir de simuler, du moins, dans une certaine mesure, la composition chimique de l'aérosol minéral atmosphérique.

Les réactions hétérogènes ont été étudiées dans un photoréacteur à écoulement à basse pression (P = 0,5 - 10 Torr d'hélium) avec suivi des espèces gazeuses impliquées au moyen d'un spectromètre de masse à faisceau moléculaire modulé. Les coefficients de capture réactive de OH et HO₂ ont été mesurés à partir de cinétiques de consommation des radicaux sur des tubes en Pyrex revêtus de l'ATD en fonction de divers paramètres (concentration de radicaux, humidité relative (HR), température, rayonnement UV, épaisseur du revêtement). Nous avons trouvé que le coefficient de capture initial, à la fois pour OH et pour HO₂, est indépendant de la température et de l'intensité du rayonnement, et diminue avec l'humidité relative:

$$\begin{aligned}\gamma_0(\text{OH}) &= 0,2/(1 + \text{HR}^{0,36}) \\ \gamma_0(\text{HO}_2) &= 1,2/(18,7 + \text{HR}^{1,1})\end{aligned}$$

(calculé en utilisant la surface géométrique, incertitude estimée de 30%). Les produits gazeux de la réaction hétérogène des radicaux OH ont été identifiés et quantifiés: H₂O₂ et H₂O, avec des rendements de (10 ± 3) et (98 ± 25) %, respectivement. Pour la réaction de HO₂ avec la surface d'ATD, une limite supérieure de 5% a été établie pour la voie de formation de H₂O₂. Les résultats de ce travail indiquent que la perte hétérogène de HO₂ sur la poussière minérale peut être un puits non négligeable des HO_x dans la troposphère.

Ces travaux ont été menés dans le cadre d'un projet ANR Blanc, PHOTODUST (2009-2012) : "Propriétés photocatalytiques des aérosols minéraux".

* Atallah El Zein: ICARE/CNRS, 45071 Orléans, Cedex 2; atallah.elzein@cnrs-orleans.fr

POSTERS

Etude de l'évolution de la chimie stratosphérique en région arctique en réponse à l'augmentation des gaz à effet de serre et au réchauffement climatique

Catoire Valéry^{*}, Huret Nathalie

LPC2E (OSUC), UMR 6115 CNRS-Université d'Orléans, 3A Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France.

Mots-clés: stratosphère, climat, ozone, ballon, avion, spectrométrie infrarouge laser

Résumé :

Le changement climatique influence l'évolution de l'ozone stratosphérique en Arctique. Les gaz halogénés réglementés (CFC, CCl₄, HCFC, halons, CH₃Br, ...) d'origine anthropique sont en baisse (protocole de Montréal et amendements), mais des questions se posent :

(1) Quel est l'impact des injections de gaz halogénés (Br, Cl) et de SO₂ (conduisant à la couche d'aérosols sulfatés) par les éruptions volcaniques modérées récurrentes sur l'ozone stratosphérique ? (2) Quel sera l'impact de l'augmentation de la température à la surface de la Terre sur les émissions des gaz halogénés d'origine naturelle: algues océaniques et végétaux terrestres et feux plus importants ? (3) Quel sera l'impact de l'augmentation des GES N₂O et CH₄ (voire H₂O), sources de radicaux libres NO_x et HO_x, sur la destruction catalytique d'ozone ? (4) Quel est l'impact des émissions de produits de combustion (gazeux et aérosols) associés aux feux de forêts boréales sur la basse stratosphère et la haute troposphère Arctique, régions d'import pour ce type de pollution ? (5) Quel sera l'impact du refroidissement de la stratosphère, lié à l'augmentation des GES, sur le bilan d'ozone : diminution ou augmentation ? (6) La fréquence des événements extrêmes d'intrusions tropicales en région Arctique (FrIAC: Frozen-In AntiCyclones) est-elle en augmentation ? Est-elle liée à un changement de régime des vents stratosphériques associé à une augmentation de l'activité ondulatoire dans l'hémisphère Nord ? Quel est l'impact de ces FrIACs sur le bilan de l'ozone stratosphérique ?

Les travaux pour y répondre s'appuieront sur des campagnes de mesure et des études de modélisation. Les nouveaux spectromètres infrarouges lasers disponibles au LPC2E permettront d'effectuer des mesures aéroportées. Le SPIRIT-Avion (Spectromètre InfraRouge In situ Toute altitude en Avion) est déjà utilisé dans les avions Falcon de SAFIRE (INSU-MétéoFrance-CNES) et du DLR (Agence Spatiale Allemande). Un nouveau type de spectromètre IR laser à cavité résonante (OFCEAS) embarqué sous ballon stratosphérique, dénommé SPECIES (SPECTromètre Infrarouge à lasErs in Situ), est en cours de développement en collaboration avec le LIPhy (Grenoble) et le CNES, permettant également des mesures in situ de nombreux gaz-traces depuis le sol jusqu'à 40 km d'altitude, à une résolution verticale de quelques mètres. Les espèces pouvant être mesurées sont les gaz à effet de serre (CO₂, N₂O, CH₄, O₃), les traceurs dynamiques (N₂O, CH₄, CO, O₃, HCl, OCS, CF₂O) et les espèces réactives (SO₂, HNO₃, NO, NO₂, HCl, HOCl, H₂CO, HCOOH, HONO, H₂O₂). Les travaux menés permettront des études à l'échelle régionale (aux interfaces entre les différentes couches atmosphériques) et à grande échelle en raison de la synergie de mesures d'espèces à longue durée de vie et réactives. Ces travaux seront associés aux mesures satellites et analysés par un ensemble de modèles physico-chimiques pour les études de processus, de modèles de transport-chimie et trajectographiques pour l'étude des phénomènes de mélange et de diffusion turbulente.

^{*} Valéry Catoire, Valery.Catoire@cnrs-orleans.fr

Etude cinétique de trois hydroxycétones en phase gazeuse avec les radicaux OH et Cl à 298 K.

C. Sleiman^a, G. El Dib^{a*}, B. Ballesteros^b, E. Jiménez^b, A. Moreno^b, J. Albaladejo^b,
A. Canosa^a

^a Institut de Physique de Rennes, Département de Physique Moléculaire, UMR 6251 du CNRS, Université de RENNES I, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex, (France)

^b Departamento de Química Física, Universidad de Castilla La Mancha, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Campus Universitario, 13071 Ciudad Real (Espagne)

Mots-clés: Hydroxycétones, Pollution atmosphérique, durée de vie, cinétique, produits de réactions

Résumé :

Les hydroxycétones, sous-famille des COV oxygénés occupent une place importante parmi toutes les molécules responsables de la pollution de l'air. Une fois émis dans l'atmosphère, ils sont dégradés par les principaux oxydants atmosphériques et conduisent à la formation d'espèces chimiques parfois plus toxiques que leurs précurseurs. Ceci se traduit par l'augmentation de la teneur en polluants qui peuvent impacter la vie humaine. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux molécules suivantes: 4-hydroxy-2-butanone (4H2B), 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) et 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P).

Nous avons étudié à Rennes, la réactivité de ces molécules avec le radical OH en phase gazeuse à 298 K et en fonction de la pression (10-330 Torr). Les constantes de vitesse sont mesurées à l'aide de la technique PLP-LIF (Photolyse à Laser Pulsé – Fluorescence Induite par Laser) qui permet d'une part, de générer les radicaux OH à partir de H₂O₂ à 266 nm et d'autre part, de détecter la fluorescence de ce radical à 281,99 nm. Les constantes de vitesse obtenues pour la première fois de manière absolue permettent de calculer la durée de vie troposphérique des hydroxycétones étudiés vis-à-vis du radical OH. Une durée de vie troposphérique moyenne de 3 jours a été obtenue pour ces composés.

D'autre part, la réactivité de ces molécules avec l'atome Cl, est en cours d'étude pour la première fois. Les constantes de vitesse sont mesurées à Ciudad Real (Espagne) en utilisant une méthode relative à l'aide d'une chambre de simulation atmosphérique en pyrex (16L) couplée à un spectromètre FTIR et d'une chambre en téflon (200L) couplée à un GC-MS et un GC-FID. Cette dernière chambre permet aussi l'identification et la quantification des produits issus de ces réactions.

* G. El Dib, Institut de Physique de Rennes, Département de Physique Moléculaire, UMR 6251 du CNRS, Université de RENNES I, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex

Ozonolyse d'une série d'alcènes méthylés : coefficients de vitesse et produits en phase gazeuse

T. Braure^{a,b,*}, V. Riffault^{a,b}, A. Tomas^{a,b}, Y. Bedjanian^c, P. Coddeville^{a,b}

^a Mines Douai, Département CE, F-59508, Douai, France

^b Univ. Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

^c ICARE, F-45071, Orléans, France

Mots-clés: Mécanisme réactionnel, Intermédiaire de Criegee, Réacteur à écoulement laminaire

Résumé :

L'ozonolyse d'alcènes suscite l'intérêt de nombreux travaux du fait de son rôle dans la chimie troposphérique. En effet, ces réactions conduisent en particulier :

- 1) à la formation de radicaux OH, augmentant de ce fait le pouvoir oxydant de la troposphère ;
- 2) à la formation de composés carbonylés gazeux volatils ou semi-volatils pouvant conduire à la formation d'aérosol organique secondaire, modifiant de ce fait le bilan radiatif de l'atmosphère et pouvant impacter la santé humaine et l'environnement.

Les réactions d'ozonolyse de trois alcènes méthylés à 6 et 8 atomes de carbone ont été étudiées en réacteur à écoulement laminaire à température ambiante (297 ± 2 K) et $P = 1$ atm d'air sec ($HR \leq 5\%$) en présence d'une quantité suffisamment importante de monoxyde de carbone ou de 2-butanol pour piéger les radicaux hydroxyles. Les concentrations en ozone ont été suivies à l'aide d'un analyseur automatique alors que les concentrations en alcènes étaient déterminées par échantillonnage en ligne sur des cartouches adsorbantes suivi d'une thermodésorption et d'une analyse par GC-FID/MS. Les concentrations de certains produits carbonylés ont également été déterminées par échantillonnage en ligne sur des cartouches DNPH suivis d'une analyse par HPLC-UV.

Les produits carbonylés primaires attendus ont été identifiés et quantifiés pour les trois alcènes, et les rapports de branchement de chaque voie réactionnelle déterminés. Quelques produits issus des intermédiaires de Criegee ont également été observés et quantifiés, dont notamment un composé insaturé, confirmant les travaux récents de Duncianu et al. (2012). L'étude mécanistique d'ozonolyse du 4-méthyl-1-pentène (4M1P) sera détaillée lors de la présentation. Les résultats obtenus pour l'étude de produits d'ozonolyse du trans-2,2-diméthyl-3-héxène (22dM3H) et du trans-2,5-diméthyl-3-héxène (25dM3H) seront résumés. Les coefficients de vitesse de ces deux alcènes avec l'ozone ont également été déterminés en conditions de pseudo premier ordre. Les résultats de ces études cinétiques et mécanistiques seront comparés à ceux de la littérature.

Référence :

Duncianu M., Olariu R.I., Riffault V., Visez N., Tomas A., Coddeville P., Development of a new flow-reactor for kinetic studies. Application to the ozonolysis of a series of alkenes. *Journal of Physical Chemistry A*, 116 (24) 6169 – 6179, 2012

* Tristan, Braure, tristan.braure@mines-douai.fr

Etude cinétique de l'ozonolyse du 3-Carène

H. CHEN^{a, b}, M. CAZAUNAU^a, F. BERNARD^a, V. DAELE^a, J. CHEN^{a, b}, A. MELLOUKI^{a*}

^a ICARE-CNRS/OSUC (45071, Orléans cedex 2, France)

^b Fudan University (200433, Shanghai, Chine)

Mots-clés: 3-Carène, cinétique de l'ozonolyse.

Résumé :

La réaction de l'ozone avec le 3-Carène (3,7,7-triméthylbicyclo[4.1.0]hept-3-ène, C₁₀H₁₆) a été étudiée en utilisant deux techniques expérimentales différentes mais complémentaires (réacteur à écoulement et chambre de simulation atmosphérique) par les méthodes relatives et absolues. Les mesures ont été conduites à pression atmosphérique et température ambiante ($T = 298 \pm 2$ K). Au cours de ce travail, nous avons aussi conduit des études sur la formation d'aérosols organiques secondaires et déterminé le seuil de nucléation.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'obtention de ces résultats seront décrites et les résultats obtenus seront présentés et discutés.

* *Abdelwahid Mellouki, abdelwahid.mellouki@cnrs-orleans.fr*

Réaction en phase gazeuse de NO₂ avec les alcènes conjugués

**François BERNARD^{a*}, Mathieu CAZAUNAU^a, Yujing MU^b, Xinming WANG^c,
Véronique DAELE^a et Abdelwahid MELLOUKI^a**

^a Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement - Centre National de la Recherche Scientifique (ICARE-CNRS), Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre (OSUC), Orléans, France

^b Research Center for Eco-environmental of Sciences - Chinese Academy of Sciences (RCEES-CAS), Pékin, Chine

^c Guangzhou Institute of Geochemistry - Chinese Academy of Sciences (GIG-CAS), Canton, Chine

Mots-clés: Alcènes, NO₂, chambre de simulation, réactivité, mécanisme

Résumé :

Aujourd'hui, il est bien établi que les alcènes réagissent préférentiellement avec l'ozone, les radicaux OH et NO₃ dans l'atmosphère (1). Cependant, les études en chambre de simulation atmosphérique ont montré que NO₂ pouvait contribuer de manière significative à la consommation de certains alcènes lors des expériences employant des concentrations élevées (de l'ordre du ppm). Les études cinétiques ont mis en évidence que les réactions des monoalcènes et des alcènes non-conjugués (i.e., α -pinène, 1,4-cyclohexadiène) réagissent très lentement avec NO₂ comparé aux alcènes conjugués tels que l' α -terpinène et l' α -phellandène (2,3). Cependant, bien que la réactivité de ces composés avec NO₂ ait été vérifiée, le mécanisme de dégradation en phase gazeuse est peu défini. Dans le but d'accroître la compréhension de la chimie de la réaction de NO₂ avec les alcènes, une série d'expériences en chambre de simulation atmosphérique ont été conduites à ~ 298 K et 760 Torr sous des conditions sèches (RH < 5%). Dans cette étude, quatre composés ont été choisis : l'isoprène, le myrcène, l'ocimène et le 1,3-cyclohexadiène. Ces composés ont été sélectionnés en raison de leur abondance atmosphérique et de leur réactivité apparente avec NO₂. Les réactifs (alcènes et NO₂) et les produits d'oxydation ont été mesurés par spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les constantes de vitesse de la réaction de NO₂ avec les alcènes choisis ont été déterminées (en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹): $k(\text{isoprène} + \text{NO}_2) = (1.12 \pm 0.09) \times 10^{-19}$; $k(\text{myrcène} + \text{NO}_2) = (2.5 \pm 0.1) \times 10^{-19}$; $k(\text{ocimène} + \text{NO}_2) = (8.4 \pm 0.6) \times 10^{-19}$; $k(1,3\text{-cyclohexadiène} + \text{NO}_2) = (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-18}$. De plus, l'analyse IR de la composition chimique du milieu réactionnel a montré que ces alcènes peuvent être divisés en deux groupes : les réactions d'oxydation de l'ocimène et du myrcène ont montré une production d'acétone comme produit majeur des produits identifiés tandis que les réactions avec l'isoprène et le 1,3-cyclohexadiène mènent préférentiellement à la formation de nitrates organiques où les bandes IR ont été attribuées aux groupements fonctionnelles -NO₂ et -O₂-NO₂. La réactivité de NO₂ avec les alcènes sera discutée et un lien avec la structure chimique du précurseur sera établi. Le mécanisme en phase gazeuse menant aux produits d'oxydation sera présenté et discuté.

(1) Atkinson, R.; Arey, J. *Atmos. Environ.* 2003, 37, S197-S219;

(2) Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Winer A. M.; Pitts, J. N. J. *Int. J. Chem. Kinet.* 1984, 16, 697-706;

(3) Ohta, T.; Nagura, H.; S. Suzuki, S. *Int. J. Chem. Kinet.* 1986 18, 1-11.

* François BERNARD, IRCELYON, UMR5256, Villeurbanne, France, francois.bernard@ircelyon.univ-lyon1.fr

Etude de la réactivité en phase gazeuse des produits d'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques : développement d'une méthodologie expérimentale adaptée

S. Tomaz^a, M. Riva^a, P.M. Flaud^a, A. Albinet^b, E. Perraudin^a, E. Villenave^{a*}

^a UMR 5805 CNRS- Université Bordeaux 1, EPOC : Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux, 33405 TALENCE Cedex

^b Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), 60550 Verneuil en Halatte

Mots-clés: NHAP, OHAP, PTR-TOF-MS

Résumé :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés ubiquistes, reconnus pour leurs propriétés toxiques. Dans l'atmosphère, ils ont pour source principale les processus de combustion incomplète de la matière organique. Après leur émission dans l'atmosphère, les HAP peuvent réagir avec les oxydants atmosphériques (ie. ozone, radical hydroxyle, radical nitrate...) pour former des HAP oxygénés et nitrés (OHAP et NHAP) reconnus pour être potentiellement plus toxiques que les HAP. Récemment, il a été démontré qu'en milieu urbain, les HAP représentent aussi une source potentielle d'aérosols organiques secondaires (Chan et al., 2009). Même si aujourd'hui, la réactivité des HAP est assez bien connue, que ce soit en phase gazeuse ou particulaire, la réactivité de leurs produits d'oxydation reste peu documentée.

Dans le but d'étudier la réactivité des dérivés des HAP en phase gazeuse avec les principaux oxydants atmosphériques, un nouveau montage expérimental, dédié à cette application, a été mis au point. Dans cette présentation, le développement méthodologique associé à ce montage expérimental sera présenté en détail. Il repose sur l'optimisation de trois aspects fondamentaux du montage expérimental que sont : (1) la génération stable, répétable et contrôlée d'un flux de réactifs gazeux mais peu volatils, (2) la quantification de la concentration de ce(s) réactif(s) ainsi que le suivi de leur concentration en phase gazeuse et (3) l'identification et la quantification de leurs produits de réaction. Un montage de photolyse général est ensuite couplé à ce système de génération d'un ou deux composés gazeux en mélange de manière contrôlée, puis rattaché à un PTR-TOF-MS permettant de suivre l'évolution de la phase gazeuse et de déterminer les différents produits de réactions. Enfin, ce montage est associé un système de piégeage efficace des composés en phase liquide suivi de leur quantification par spectroscopie UV.

Référence

Chan A.W. H., Kautzman K.E., Chhabra P. S., Surratt J. D., Chan M. N., Crouse J. D., Kürten A., Wennberg P. O., Flagan R. C., et Seinfeld J. H. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9, 3049-3060.

*Eric Villenave, Université Bordeaux 1, OASU, EPOC-LPTC UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex

Interaction de H₂O₂ avec des surfaces d'oxydes minéraux

Manolis Romanias,* Atallah El Zein, Yuri Bedjanian

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE)
CNRS, Orléans, France

Mots-clés: H₂O₂, aérosol minéral, chimie hétérogène, coefficient de capture

Résumé :

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant atmosphérique important lié directement au bilan des radicaux HO_x et à la chimie dans la troposphère. H₂O₂ est un produit photochimique secondaire formé par recombinaison des radicaux HO₂, tandis que les deux voies principales de consommation de H₂O₂ sont la photolyse et la réaction avec les radicaux OH. Des études récentes ont montré que les écarts importants entre les concentrations de H₂O₂ modélisées et observées, dans un panache de poussière du Sahara et dans la troposphère Arctique au printemps, peuvent être réduites, après incorporation dans les modèles de la perte hétérogène de H₂O₂ sur les surfaces d'aérosols, révélant ainsi un rôle crucial de ces processus dans la photochimie de la troposphère. À cet égard, une caractérisation quantitative et détaillée de la capture de H₂O₂ par l'aérosol minéral atmosphérique est importante pour une évaluation précise de la durée de vie atmosphérique de H₂O₂ et de l'impact potentiel de ce composé sur la chimie des HO_x dans la troposphère et l'équilibre d'ozone troposphérique. Ce travail présente les résultats d'une étude cinétique de la réaction hétérogène de H₂O₂ avec différents constituants de l'aérosol minéral (TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) et l'Arizona Test Dust (ATD).

Les réactions hétérogènes ont été étudiées dans un photoréacteur à écoulement à basse pression (P = 1 - 10 Torr d'hélium) couplé à un spectromètre de masse à faisceau moléculaire modulé. Les coefficients de capture de H₂O₂ initiaux (γ_0) et à "l'état stationnaire" (γ_{ss}) ont été mesurés en fonction de l'humidité relative (HR) et de la température en présence et en absence d'irradiation UV de la surface. Les multiples données obtenues pour le coefficient de capture de H₂O₂ peuvent être résumées comme suit. Une dépendance négative en HR a été trouvée pour le coefficient de capture initial de H₂O₂ sur Fe₂O₃, Al₂O₃ et l'ATD en absence d'irradiation, les valeurs de γ_0 étant respectivement $\sim 10^{-3}$ et $\sim 10^{-4}$ dans des conditions sèches et à HR = 50%. Il a été constaté que l'irradiation de surface n'a pas d'effet sur ces valeurs. Toutefois, un effet de l'irradiation a été observé pour les mesures du coefficient de capture stationnaire. Ainsi, pour la surface d'ATD les valeurs de $\gamma_{ss} = 10^{-5}$ et 2×10^{-5} ont été mesurées à HR = (10-70) % en l'absence et en présence d'irradiation, respectivement. Comme prévu, l'effet de l'irradiation UV sur la réactivité de H₂O₂ était maximal à la surface de TiO₂. Une valeur relativement élevée, $\gamma_{ss} = 3.5 \times 10^{-3}$ (indépendante de l'humidité relative), a été mesurée pour le coefficient de capture stationnaire sur la surface irradiée, tandis que la valeur de γ_0 en absence d'irradiation était d'un ordre de grandeur inférieur (pour RH = 50%).

Enfin, la durée de vie atmosphérique estimée pour H₂O₂ vis-à-vis de la perte hétérogène sur la poussière minérale est comparable à la durée de vie de H₂O₂ vis-à-vis de sa photolyse (~ 1 journée), qui est le processus principal d'élimination du peroxyde d'hydrogène dans l'atmosphère. Ces données montrent un fort impact potentiel de l'interaction H₂O₂-aérosol minéral sur la chimie des HO_x dans la troposphère.

Ces travaux ont été menés dans le cadre d'un projet ANR Blanc, PHOTODUST (2009-2012) : "Propriétés photocatalytiques des aérosols minéraux".

* *Manolis Romanias: ICARE/CNRS, 45071 Orléans, Cedex 2; manolis.romanias@cnrs-orleans.fr*

Photosensitized reactions at the sea surface microlayer**Raluca Ciuraru* and Christian George**

CNRS-IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon 1, 69629 Villeurbanne, France

Mots-clés: multiphase chemistry, photosensitized reactions, sea surface microlayer, volatile organic compounds**Résumé :**

The sea surface microlayer is the organic-enriched layer present at the air-sea interface which has different physical and chemical properties than that of subsurface waters. The chemical analysis of this microlayer is of great interest for many reasons including its major influence to reduce air-sea gas exchange by impeding molecular diffusion across the interface and by influencing the characteristics of water motion at the interface. Surface seawater contains a variety of substances which act as photosensitisers. They include components of the dissolved organic matter known also as humic acids. The sea surface microlayer is the primary recipient of the solar energy. Since the microlayer is enriched in chemicals and biota, it is probable that a number of processes are more effective here than in the rest of the water column. These include changes in the chemical composition of the living cells of phytoplankton and the photodegradation of organic matter.

The focus of this study is to quantify if the organic film acts as a hydrophobic barrier for the air-sea gas exchange and to identify and characterize the gaseous emissions from the surface due to the photochemical processing of the sea surface microlayer. Synthetic mixtures (aqueous solution containing NaCl, NaBr, NaI), photosensitizers (humic acids) containing an organic surfactant (hexanol, octanol, nonanoic acid) have been irradiated by a Xe lamp, the gaseous products being further identified and analyzed by a High Resolution Proton Transfer Reaction – Time of Flight Mass Spectrometer and the particulate phase by a Condensation Particle Counter.

It has been observed that the presence of a thick organic film on the salt solutions reduces the transfer from the aqueous solution to the gas phase.

It has also been observed the formation of certain aldehydes (heptanal, octanal, nonanal, nonenal), alkenes and –dienes (butene, 5-methyl-1, 4-hexadiene) in the gas phase. All these compounds were confirmed by GC/MS analysis. A formation of methylglyoxal and acetylacetone has also been detected.

An isoprene formation was observed under irradiation. The isoprene is formed only in the presence of the organic surfactant with the need for the photosensitizer. The dependence of the isoprene concentration with the photosensitizer is shown. Furthermore, the oxidation products of isoprene and of the organic surfactant are identified.

* *Raluca Ciuraru, CNRS-IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon 1, 69629 Villeurbanne,*

Étude de la dégradation du Chlorpyrifos en phase hétérogène par l'ozone et les radicaux OH.

A. El Masri,* A.Chakir, E. Roth

GSMA, UMR CNRS 6089, Faculté des Sciences, université de Reims, UMR 6089, Moulin de la Housse, BP: 1039, FR-51687 Reims Cedex 2, France

Mots-clés: Pesticides, cinétique, mécanisme, pollution, atmosphère

Résumé :

La compréhension de la problématique de la pollution de l'air par les produits phytosanitaires a connu ces dernières années un intérêt grandissant. En effet, la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires constitue une composante importante de la pollution. Des mesures sur le terrain ont montré que la concentration de ces produits dans l'air est de l'ordre de quelques dizaines de nanogrammes par mètre cube aussi bien en milieu rural qu'en milieu urbain. Parmi les pesticides organophosphorés détectés de manière significative dans la région Champagne-Ardenne se trouve le Chlorpyrifos (CLP). La dégradation hétérogène par les radicaux OH et par l'ozone conduit au chlorpyrifos oxon (CLPO). Le CLPO a été détecté dans l'atmosphère à des concentrations du même ordre de grandeur ou même supérieur à celle de la molécule parent. Dans ce travail, nous présentons et comparons la réactivité hétérogène du CLP et du CLPO vis-à-vis de l'ozone et des radicaux OH.

La technique expérimentale utilisée pour réaliser ce travail est un réacteur photochimique en pyrex à l'intérieur duquel sont disposés des échantillons de CLPO déposés sur des plaques de quartz. Ces derniers sont exposés à une atmosphère oxydante riche en ozone ou en acide nitreux, précurseur des radicaux OH. Le système est couplé à un spectromètre UV-Visible qui permet de suivre la concentration de l'ozone et de l'acide nitreux. Le suivi cinétique du milieu réactionnel et l'identification des produits de la réaction sont effectués par GC/MS. Les expériences sont réalisées dans les conditions suivantes : température: 298 K, pression : 300-400 Torr ; trajet optique : 1m.

Les constantes de vitesse de réaction sont déterminées soit en mode absolu (cas de réaction avec l'ozone) soit en mode relatif (cas de réaction avec les radicaux OH). Un certain nombre de produits de réaction avec les radicaux OH et avec l'ozone sont identifiés en phase condensée. Les détails expérimentaux et les résultats seront présentés et discutés lors de cette présentation.

* A. El Masri, GSMA, UMR CNRS 6089, Faculté des Sciences, université de Reims, UMR 6089, Moulin de la Housse, BP: 1039, FR-51687 Reims Cedex 2

Formation d'aérosol organique secondaire à partir de l'oxydation du dodécane par OH

Lamkaddam Houssni^a, Dewan Maliha^a, Gratien Aline^{a*}, Doussin Jean-François^a

^a *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR-CNRS 7583, Université Paris-Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 94010 Créteil*

Mots-clés: AOS, dodécane, oxydation atmosphérique, chambre de simulation, modélisation

Résumé :

Un intérêt croissant vis-à-vis de l'aérosol atmosphérique s'est développé dans la communauté scientifique depuis une vingtaine d'années. Malgré des progrès significatifs, un certain nombre d'indicateurs montrent cependant que nos connaissances sont encore lacunaires, en particulier sur la formation de l'aérosol organique secondaire (AOS) par l'oxydation des composés organiques volatils (COV). Or l'amélioration de notre compréhension de ces processus est indispensable à une meilleure évaluation des impacts sanitaires et environnementaux des particules atmosphériques.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est (i) d'améliorer la connaissance de l'oxydation du dodécane précurseur d'AOS dans l'atmosphère et (ii) d'obtenir une base de données de paramétrisation de l'AOS pour les modèles de chimie transport par l'étude systématique de l'influence des paramètres environnementaux sur les rendements de production d'AOS.

Ces expériences ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique du LISA, CESAM. L'approche expérimentale proposée reposera sur la combinaison du suivi de la composition chimique des deux phases (gazeuse et particulaire).

De plus, un certains nombres de paramètres physico-chimiques (concentration du précurseur, température) affectant la production d'AOS seront investigués dans nos expériences. Celles-ci seront présentées, discutées, comparées à la littérature ainsi qu'à la modélisation.

* Aline Gratien, aline.gratien@lisa.u-pec.fr; Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil

Etude du vieillissement de l'aérosol organique secondaire d'origine anthropique issu de la photooxydation d'hydrocarbures polyaromatiques

M. Riva^a, N.M. Donahue^{b*}, E. Perraudin^a, E. Villenave^{a*}

^a Université Bordeaux 1, OASU, EPOC-LPTC UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex, France

^b Carnegie Mellon University, Center for Atmospheric Particle Studies, Pittsburgh, USA

Mots clés : HAP, AOS, réactivité, phase gazeuse, aérosols, vieillissement, AMS

Résumé :

Dans l'atmosphère, une part importante de l'aérosol organique (jusqu'à 80 à 90% dans certains lieux) est d'origine secondaire. La matière particulaire peut subir au cours de son transport différents processus physico-chimiques entraînant de nombreuses modifications de ses propriétés. Il existe encore, à l'heure actuelle, de réelles différences entre l'aérosol organique mesuré et celui utilisé dans les différents modèles, notamment en termes de degré d'oxydation de la matière particulaire (Zhang et al., 2007). Cette tendance est aujourd'hui explicitée par le fait que les différents modèles sont basés sur des données issues des chambres de simulation atmosphérique, n'intégrant pas les processus de vieillissement que peut subir l'aérosol organique dans l'atmosphère. De ce fait, le rôle des différents processus physico-chimiques opérant au cours de l'évolution de l'AOS sont au centre des attentions de la communauté afin de les caractériser et d'évaluer les impacts (Henry et al., 2012 ; Sato et al., 2012). La formation des aérosols organiques secondaires (AOS) résulte de la génération de produits à plus faible pression de vapeur saturante, issus de l'oxydation de composés organiques volatils (COV). Il a été récemment démontré que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont potentiellement une source importante d'AOS dans l'atmosphère (Griffin et al., 2010 ; Seinfeld et al., 2009, 2010). Les premiers résultats issus de ces études montrent que les HAP semblent former contre toute attente 3 à 5 fois plus d'AOS que les composés monoaromatiques, notamment en milieu urbain.

Dans ce travail, il s'est agi d'étudier le vieillissement de l'AOS par des processus de photooxydation (photolyse, oxydation). La formation de l'aérosol a résulté de l'oxydation en phase gazeuse par le radical hydroxyle du naphtalène mais également de l'oxydation de l'acénaphthylène avec l'ozone. L'impact des processus de photolyse ainsi que la réactivité de l'ozone et des radicaux hydroxyles ont été étudiés. Les expériences ont été menées en chambre de simulation atmosphérique, à pression atmosphérique et température ambiante. La phase particulaire a pu être caractérisée en ligne par spectrométrie de masse haute résolution en (HR-AMS). La composition globale de l'aérosol et les principaux produits d'oxydation présents en phase particulaire ont ainsi pu être identifiés et caractérisés, ainsi que leur évolution.

Cette étude est à l'heure actuelle la première permettant de présenter l'évolution des produits d'oxydation en phase particulaire lors de processus de vieillissement de l'aérosol issu de la photooxydation de composés polyaromatiques.

*Eric Villenave, Université Bordeaux 1, OASU, EPOC-LPTC UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex

Re-evaluating the reactive uptake of HOBr onto acidic aerosols in the troposphere, with application to volcanic plumes and acidified marine aerosol

Tjarda Roberts^{a*}, Line Jourdain^a, Paul Griffiths^b, Michel Pirre^a

^a LPC2E, CNRS-Université d'Orléans, 3A, Avenue de la Recherche Scientifique,
45071, Orléans, cedex 2, France

^b Centre for Atmospheric Science, Department of Chemistry, University of Cambridge,
Cambridge, CB2 1EW, UK

Mots-clés: BrO explosion, pH, acid-assisted mechanism

Résumé :

The reactive uptake of HOBr onto halogen-rich aerosols to form Br₂ is a key process enabling the autocatalytic formation of tropospheric BrO with impacts on atmospheric oxidants and mercury deposition. However, experimental data quantifying HOBr reactive uptake on tropospheric aerosols is limited, and reported values vary in magnitude.

Here, we combine the reported experimental data into a single framework. By considering the elementary reaction mechanism of HOBr(aq) with Cl⁻(aq) and H⁺(aq) in the context of the general acid assisted mechanism rather than ter-molecular kinetics, we re-evaluate the acid dependency of the reaction rate. HOBr(g) uptake coefficients are then calculated, reproducing the high uptake coefficient (>0.2) measured on HCl-acidified sea-salt particles and – for the first time – also the lower uptake coefficient (0.01) reported on highly H₂SO₄-acidified sea-salt particles. Our new HOBr uptake calculations also provide a first explanation for the observed Br⁻(aq) excess in highly acidified sub-micron sea-salt particles simultaneous to Br⁻(aq) depletion in less acidic supra-micron particles.

Finally, the parameterisation is used to predict HOBr uptake in volcanic plumes in the free troposphere, demonstrating the HOBr uptake coefficient is high (accommodation limited) in the upper troposphere but is reduced by low halogen solubility (a function of temperature and humidity) in sulphate aerosol at lower altitudes. The study indicates HOBr uptake can readily act to promote multi-day BrO chemistry in volcanic plumes dispersing into the free troposphere, both due to continuous degassing from elevated volcano summits (e.g. Etna) or episodic eruptions (e.g. Eyjafjallajökull). However, numerical models that assume the HOBr(aq) reaction kinetics are ter-molecular in acidified sea-salt or volcanic aerosol may overestimate the aqueous-phase reaction rate and HOBr uptake coefficient.

* Tjarda, Roberts, Tjarda.Roberts@cnrs-orleans.fr

Inter-comparison campaign of environmental HONO and NO₂ in Hong Kong : IBBCEAS vs. LOPAP & BL-NOy analyzer

Tao Wu^a, Weidong Chen^b, Qiaozhi Zha^c, Zheng XU^c, Tao Wang^c

^aKey Laboratory of Nondestructive Test, Nanchang Hangkong University, Nanchang, China

^bLaboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, France

^cDepartment of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, HK

Mots-clés: IBBCEAS, Inter-comparison campaign, HONO, NO₂

Résumé

We report on the development of an analytical instrument based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) for simultaneous measurements of HONO and NO₂ in ambient air. Using a UV light emitting diode (LED) operating at ~ 366 nm in combination with a high finesse optical cavity having an effective optical path length of ~ 2.1 km, detection limits (for SNR=1) of 0.3 ppbv for HONO and 1 ppbv for NO₂ were achieved with an optimum acquisition time of 120 s. The instrument performance was tested and evaluated during a field campaign of ~7 days at a sub-urban site (Tung Chung) in Hong Kong. Daytime and nighttime concentrations of HONO and NO₂ were measured using the developed LED-IBBCEAS spectrometer and compared with data from instruments commercially available for routine measurements : HONO concentration measurements were tested against a long path absorption photometer (QUMA, Model LOPAP-03) and an NOy analyzer (TEI, Model 42CY) equipped with a blue light converter was used to validate the NO₂ measurements. Quantitative assessments from these techniques showed very good agreement.

The present work performed in a real atmospheric environment demonstrates the feasibility of using such self-calibrated IBBCEAS spectrometer for interference (chemical and spectral) free measurement of HONO as well as its potential for validation and calibration of chemical analytical instruments.

This study shows that real time spectral baseline correction and mirror reflectivity calibration, as well as the instrumental design are crucial for the successful field observation. Further instrumental development and field test is still indispensable before the IBBCEAS instrument can be adopted for real world sensing. Experimental detail will be presented, the problems encountered by the IBBCEAS technique applied to the field observation and the further improvement will be discussed.

Reference

Weidong Chen, Tao Wu, Qiaozhi Zha, Zheng Xu and Tao Wang, "Field chemical sensing with LEDs", SPIE Newsroom, 18 January 2013, DOI: 10.1117/2.1201301.004689

* Weidong Chen, Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale

Size distribution and optical properties of ambient aerosols during autumn in Orleans, France

Dawei Hu^{a,b*}, Ling Li^b, Mahmoud Idir^a, Abdelwahid Mellouki^{a,c*}, Jianmin Chen^{b,c},
Veronique Daele^a, Hui Chen^{a,b}, Mathieu Cazaunau^a, Benoit Grosselin^a

^a Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement, CNRS, 45071 Orléans cedex 02, France

^b Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution and Prevention (LAP³), Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China

^c School of Environmental Science & Engineering, Shandong University, Shandong 250100, China

Keywords: CRDS, Optical properties, Size distribution, Orleans-France

Abstract:

A highly sensitive cavity ring-down spectrometer (CRDS) system was designed and assembled to determine the aerosol extinction coefficient at 532 nm. The performance of the CRDS was tested by the monodisperse polystyrene latex spheres (PSL) particles with diameters of 269, 300, 400, and 450 nm. By comparing the tested results with Mie theory curve, the uncertainty of the newly developed CRDS system was determined to be < 3%. Simultaneous measurements of the size distribution, extinction coefficient (b_{ext}), number concentration (N) of ambient aerosols were conducted in Orleans, France, from 26 October to 21 December by using a scanning mobility particle sizer (SMPS) coupled to the CRDS system. For the non-dehydrated aerosols, the average b_{ext} at 532 nm has been found to be $40.5 \pm 34.8 \text{ Mm}^{-1}$, about 4 times larger than that observed in clean days. For the dehydrated aerosols, the extinction coefficient expresses a good agreement with the particle number concentration, the average values of b_{ext} and N are $36.3 \pm 30.8 \text{ Mm}^{-1}$ and $3272 \pm 2745 \text{ cm}^{-3}$, respectively. Further analysis of the particle size distribution reveals that emissions from vehicle and a nearby boiler, account for approximately 80% and 20% (number), respectively, of the ambient aerosols, are the main aerosol sources at the site where the measurements were performed in the south of the Orleans city. In addition, back trajectory results indicate that the air parcel transported from Atlantic Ocean may play a role in cleaning up the ambient air around the area of that city.

* Dawei Hu, Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement, CNRS, 45071 Orléans cedex 02

Pyrolyse du Méthylcyclohexane à haute pression.

**Aline Trosset^{a*}, Valérie Burklé-Vitzthum^a, Roda Bounaceur^a, Paul-Marie Marquaire^a,
Raymond Michels^b**

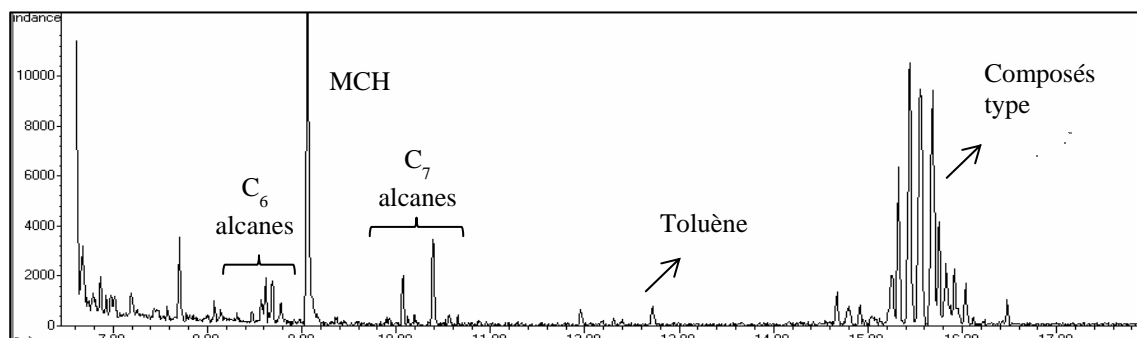
^aUniversité de Lorraine, LRGP, UMR 7274, Nancy, F-54001, France

^bUniversité de Lorraine, GéoRessources, UMR 7359, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

Mots-clés: méthylcyclohexane, pyrolyse, spectrométrie de masse, haute pression, réacteur autoclave.

Résumé :

Jusqu'à présent, le craquage thermique des cycloalcanes n'a été que peu étudié, à la différence des autres familles chimiques présentes dans les pétroles. En effet, alcanes, alkylaromatiques et hydroaromatiques ont déjà fait l'objet d'études « Basse température (200-450°C) – Haute pression (100-1000 bar) », avec pour application l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Or l'importance des cycloalcanes dans les huiles pétrolières n'est pas négligeable : pour exemple ils représentent 7% en poids de la composition de l'huile Elgin de la Mer du Nord. Ainsi, nous manquons d'informations sur la dégradation thermique de cette famille de composés, en particulier à haute pression (>100 bar). Pour remédier à cela, nous avons choisi d'étudier le méthylcyclohexane (MCH) pur, puis en mélange avec le n-octane, dans des conditions de pression de 700 bar et pour des températures de 350-400°C. Ces températures sont certes bien supérieures aux conditions de température des réservoirs pétroliers (100-200°C), mais les temps géologiques étant très longs (jusqu'à des centaines de millions d'années), il nous faut chauffer davantage pour accélérer la réaction puis extrapoler par simulation aux conditions des gisements. Expérimentalement, nous utilisons le système de pyrolyse confinée en capsules d'or pour des conditions de pression et de température fixées à 700 bar et 350-400°C, et pour des temps de séjour allant de quelques jours à quelques semaines. La capsule d'or joue le rôle de réacteur fermé à pression fixe et volume variable, la malléabilité de l'or permettant de garder la pression constante. Les produits de la réaction de pyrolyse sont identifiés par spectrométrie de masse, et les premiers résultats montrent que les produits principaux de la pyrolyse du MCH sont le méthane, le cyclohexène, l'hydrogène, l'éthylène, le méthylcyclohexène, puis viennent les alcanes et alcènes à plus longues chaînes carbonées. Le prochain objectif est de quantifier ces produits grâce à un four de thermodésorption couplé à un système de chromatographie en phase gazeuse, afin de proposer un mécanisme radicalaire pour nos conditions expérimentales.



Exemple de chromatogramme (GCMS) d'une capsule contenant 60 μ L de MCH pyrolysée à 700 bar, 400°C, pendant 72h – $6 < t_{\text{ret}} < 18$ min

* Aline, Trosset, Université de Lorraine, LRGP, UMR 7274, 1 rue Grandville, BP20451, 54001 Nancy

Effet de l'enrichissement en oxygène de l'air sur des flammes laminaires de méthane non prémélangées.

Y. Kaced, N. Merlo, S.de Persis^{*}, L. Pillier, T. Boushaki, C. Chauveau, I. Gökalp

ICARE - Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, Environnement - UPR CNRS 3021
1C, Avenue de la Recherche Scientifique - 45071 Orléans Cedex 2, France.

Mots-clés: Flammes laminaires de diffusion, enrichissement en oxygène, captage post-combustion du CO₂.

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR EESI CO₂ Energicapt qui a pour objectif la conception d'un procédé original et efficace de captage du dioxyde de carbone pour une chaudière à gaz alimentée au gaz naturel. Dans le cadre de ce projet, l'étude thermodynamique et cinétique, à la fois théorique et expérimentale, de la combustion par air enrichi en oxygène dans le cas de flammes laminaires de diffusion est nécessaire. Ainsi, des flammes de diffusion composées, côté combustible, d'un mélange CH₄/Ar et, côté comburant, d'un mélange O₂/N₂ ont été stabilisées dans un brûleur à jets opposés dans une chambre de combustion confinée. Des mesures de la concentration en NO_x, CO, CO₂ et O₂ dans les gaz brûlés (secs) ont été réalisées par analyseur multi-gaz (baie d'analyse HORIBA) pour des flammes méthane/air et méthane/air enrichi en oxygène à différentes conditions de richesse globale, d'enrichissement en oxygène dans l'oxydant et d'étirement. Parallèlement, les résultats expérimentaux ont été confrontés aux résultats des calculs thermodynamiques et cinétiques. Le mécanisme réactionnel GRI3.0 incluant les données cinétiques, thermodynamiques et de transport a été utilisé. Les fractions molaires des espèces O₂, CO₂, CO et NO ont été systématiquement recalculées pour un gaz sec. L'étude thermodynamique, réalisée à l'aide du logiciel STANJAN, a permis de prédire l'état final du système réactionnel étudié, en termes de température adiabatique de flamme et de composition chimique du système, ce qui correspond à un temps de séjour infini et à un avancement maximal du système chimique. L'étude cinétique, réalisée avec le code OPPDIF couplé ou non au code PSR de CHEMKIN, a permis de prédire la position des flammes et l'évolution de la concentration des espèces en fonction de l'enrichissement en oxygène.

Remerciements : Cette étude a été financée par le programme ANR EESI (ANR CO₂ EnergiCapt (ANR-10-EESI-0003)).

^{*} *Stéphanie de Persis, ICARE, depersis@cnrs-orleans.fr*

Effet de l'ajout d'hydrogène sur la formation des oxydes d'azote dans des flammes prémélangées à contre-courants de méthane/air à haute pression.

S. Biamba, J. Molet, A. Matynia, M. Idir, S. de Persis* et L. Pillier

ICARE - Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, Environnement - UPR CNRS 3021
1C, Avenue de la Recherche Scientifique - 45071 Orléans Cedex 2, France.

Mots-clés: Oxydes d'azote, Hydrogène, Haute pression, Hythane, Flammes

Résumé :

L'addition d'hydrogène dans des flammes d'hydrocarbures présente un très grand intérêt car l'hydrogène améliore la stabilité et l'efficacité de la combustion et permet de réduire l'émission des polluants comme les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés et les particules de suies. S'agissant des NO_x, c'est grâce à l'extension des limites d'inflammabilité du combustible, permettant la stabilisation de flammes enrichies en hydrogène dans des conditions ultra pauvres, que les émissions d'oxydes d'azote peuvent être réduites. Actuellement, les industriels s'intéressent à la combustion enrichie en hydrogène notamment via les tests de performance réalisés dans les transports publics français [1] avec des mélanges d'hythane[®] (mélange CH₄/H₂ avec 20% de H₂). Néanmoins, il reste nécessaire de comprendre l'effet de l'enrichissement en hydrogène et des études supplémentaires sont nécessaires, en particulier à haute pression.

L'effet de l'addition d'hydrogène sur la formation de NO dans des flammes laminares, prémélangées stabilisées dans un brûleur à contre-courants est présenté ici. Dans notre étude, des profils de concentration de NO ont été mesurés par Fluorescence induite par Laser dans des flammes pauvres CH₄/air ($\phi_c=0,7$) et CH₄/H₂/air ($\Phi_{C+H}=0,74$) de la pression atmosphérique à des pressions de 0,7 MPa. Les profils mesurés ont été comparés à la modélisation obtenue avec le code OPPDIF [2] en utilisant plusieurs mécanismes réactionnels détaillés (GRI2.11, GRI3.0 [3,4]). Une analyse cinétique approfondie a été réalisée dans le but de comprendre les changements induits par l'hydrogène dans les voies de formation du NO en fonction de la pression.

[1] <http://www.gnvert-gdfsuez.com/fr/carburants-propres/l-hythane/l-hythane-un-carburant-prometteur/>.

[2] A.E. Lutz, R.J. Kee, J.F. Grear and F.M. Rupley, OPPDIF: A fortran program computing opposed-flow diffusion flames, Sandia report SAND96-8243, (1996).

[3] C.T. Bowman, R.K. Hanson, D.F. Davidson, W.C. Gardiner, V. Lissianski, G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach and M. Goldenberg, GRI-Mech2.11 Mechanism (1995). http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

[4] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, V. V. Lissianski, Z. Qin, GRI-Mech 3.0 Mechanism (1999). http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

Remerciements : Cette étude a été financée par le programme ANR BLAN08-0130-01 (NO-mecha) et par la région Centre.

**Stéphanie de Persis, ICARE, depersis@cnr-orleans.fr*

Experimental studies on the hydrogen isotopic effects associated with structural changes in pentacyclic triterpenes.

Jérémy JACOB^{1,2,3,*}, Marlène LAVRIEUX^{1,2,3}, Valery Jane TERWILLIGER^{1,2,3,4,5}, Catherine PY-CIRCAN^{1,2,3}, Mathieu CAZAUNAU⁶, Claude LE MILBEAU^{1,2,3}, Wahid MELLOUKI⁶

1 Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France.

2 CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

3 BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

4 LE STUDIUM®, Loire Valley Institute for Advanced Studies, 3D avenue de la Recherche Scientifique 45071, Orléans, France.

5 Department of Geography, University of Kansas, Lawrence, KS 66045, USA.

6 Institut de Combustion Aérodynamique, Réactivité et Environnement, UPR3021 du CNRS, 45071, Orléans, France.

Mots-clés: triterpenes, isotopic composition, UV radiation

Résumé :

As other biochemical compounds archived in soils and sediments, pentacyclic triterpenes can suffer several transformations that can alter the original hydrogen isotopic composition they acquired during biosynthesis. These comprise methyl groups and double bond migrations or suppression, ring-A opening and degradation, progressive aromatisation, and, potentially, hydrogen exchange with environmental waters.

In order to assess these isotopic effects, we have submitted a series of standard pentacyclic triterpenes of known δD to various conditions and we have then measured the δD of each by-product. The set of standard pentacyclic triterpenes comprise triterpene ketones (lupenone, friedelin, β -amyrenone, α -amyrenone) methyl ethers (miliacin, β -amyrin ME, crusgallin), acetates (taraxeryl, β -amyrenyl, multiflorenyl, glutinyl), acids (oleanolic and ursolic acids) and alcohols (β -amyrin).

In the first experiment, we have exposed our standards to UV radiation during 24h. As expected, only ketones (lupenone, friedelin, β -amyrenone and α -amyrenone) were significantly affected. The δD values of compounds amenable to GC-irMS resulting from their photochemical degradation (dihydrocanaric, dihydroputranjivic, dihydronyctanthic and dihydroboric acids respectively) did not exhibit significant difference with the δD values of original compounds, except for lupenone. The contribution of hydrogens added during esterification has been taken into account.

In the second experiment, our standard compounds were subjected to a solution of acetic acid/sulfuric acid/D₂O (50:1:1 vol.) during three days at 50 °C (Pakrashi and Samanta, 1967). The resulting compounds were recovered by liquid extraction, concentrated, and analysed by GC-MS after addition of 5 α -cholestane as an internal standard. Except for friedelin, all compounds were partially transformed. Friedo-rearranged compounds of the oleanane series such as multiflorenyl, taraxeryl and glutinyl acetate were transformed into β -amyrenyl (Δ^{12}), δ -amyrenyl ($\Delta^{13,18}$) and germanicyl acetates (Δ^{18}), β -amyrenyl acetate being converted into δ -amyrenyl acetate that is finally converted into germanicyl acetate. These transformations are in agreement with previous results (Chatterjee et al., 1976). They are accompanied by a significant enrichment in deuterium that is sensible in the mass spectra of resulting compounds throughout a noticeable increase in the molecular mass and an increase in the mass of key fragments. The determination of the δD values of the varying compounds obtained will allow us quantifying these isotopic effects.

In the third experiment, miliacin interacted with D₂O in the presence of clay minerals (montmorillonite, smectite, kaolinite) during 8 months at 80 °C to test whether miliacin and clay minerals were the most capable of exchanging H with water. After several tests aiming at determining the impact of extraction on the δD values of miliacin, the δD values of miliacin and clay minerals prior and post to interaction will be determined.

References

- Chatterjee, A., Mukhopadhyay, S. et Chattopadhyay, K., 1976. Lewis acid catalysed rearrangement of triterpenoids. *Tetrahedron* 32, 3051-3053.
- Pakrashi, S.C., Samanta, T.B., 1967. Acid induced epimerisation and rearrangements of Arborinol, the novel triterpene from *Glycosmis arborea*. *Tetrahedron Letters* 38, 3679-3684.

*J. Jacob, jeremy.jacob@univ-orleans.fr; ISTO, UNR 7327, 45071, Orléans

Qualité de l'air intérieur : Détermination des sources secondaires de Formaldéhyde dans des établissements scolaires de la région Centre

Yeny TOBON,¹ Aymeric AGOSTINI,¹ Benoît GROSSELIN,¹ Mathieu CAZAUNAU,¹
Abderrazak YAHYAOU,² Florent HOSMALIN,² Patrice COLIN,² Ivan FEDIOUN,¹
Abdelwahid MELLOUKI,¹ Véronique DAËLE¹

¹ Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique (ICARE-CNRS)/OSUC, 1C, Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

² Lig'Air – Réseau de surveillance de la qualité de l'air en région Centre, 3 Rue du Carbone 45100 Orléans, France

Mots clés : Air Intérieur, Formaldéhyde, sources secondaires, établissements scolaires, COV

Les études menées ces dix dernières années, montrent que dans l'air intérieur des bâtiments confinés, les concentrations des polluants primaires peuvent être largement supérieures à celles enregistrées dans l'air extérieur^{1,2}. La problématique de l'air intérieur prend encore plus d'importance lorsque nous considérons le budget espace-temps. En effet, nous passons en moyenne 80% de notre temps dans des environnements clos. Le formaldéhyde (HCHO) est l'un des polluants les plus importants « des atmosphères » intérieures. Il est classé depuis 2004 comme produit cancérigène pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)³. Des valeurs-guide réglementaires pour l'air intérieur des établissements recevant du public (ERP), établies par décret (*n° 2011-1727 du 2 décembre 2011*) seront à respecter pour ce composé avec des échéances en 2015 (30 µg / m³) et 2023 (10 µg / m³).

Le formaldéhyde est émis directement par des surfaces, source primaire, ou produit lors de la dégradation chimique d'autres composés organiques volatils présents dans le milieu (solvants, produits de nettoyage, ...), sources secondaires⁴. La caractérisation des sources secondaires de HCHO a très peu été étudiée et est un élément important à prendre en considération pour la réglementation concernant la réduction du taux du formaldéhyde dans l'air intérieur.

C'est dans ce contexte que nous avons entamé une étude visant à caractériser les sources secondaires du formaldéhyde de l'air intérieur dans des établissements scolaires représentatifs de la problématique de la qualité de l'air : une école, un collège et un lycée (en Région Centre). Cette étude combine des études de modélisation, des mesures de terrain et des expériences en laboratoire. Des résultats préliminaires concernant deux des établissements scolaires sélectionnés seront présentés.

¹ Jones, A.P. *Atmos Environ*, **1999**, 33, 4535-4564.

² Hodgson A. T.; Beal McIlvaine D. *Indoor Air* **2002**;12, 235-242.

³ International Agency for Research on Cancer (June 2004). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic

Risks to Humans Volume 88 (**2006**): Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol.

⁴ Nicolas, M. ; Ramalho, O. ; Maupetit, F. *Atmos Environ*, **2007**, 41, 3129-3138.

Liste des participants

NOM	Prénom	Laboratoire
AGOSTINI	Aymeric	ICARE
BEDJANIAN	Yuri	ICARE
BERBER	Ferial	LISA
BERNARD	François	IRCELYON
BIAMBA	Sabrina	ICARE
BIET	Joffrey	ICARE
BLOCQUET	Marion	PC2A
BOUQUET	Stéphane	OSUC
BOUZIDI	Hichem	Ecole des Mines de Douai
BRAURE	Tristan	Ecole des Mines de Douai
BURKLE-VITZTHUM	Valerie	LRGP
CANOSA	André	Institut de Physique de Rennes
CASSAGNE	Claire	ICARE
CATOIRE	Valéry	LPC2E
CATOIRE	Laurent	ENSTA Paristech
CAZAUNAU	Mathieu	ICARE
CHAKIR	Abdelkhaleq	GSMA
CHASSARD	Guillaume	PC2A
CHEN	Weidong	LPCA
CIRTOG	Manuela	LISA
CIURARU	Raluca	IRCELYON
CŒUR-TOURNEUR	Cécile	LPCA
DAËLE	Véronique	ICARE
DAYMA	Guillaume	ICARE
DE PERSIS	Stéphanie	ICARE
DUBROECQ	Séverine	TSI
DUPORTE	Geoffroy	EPOC
EL DIB	Gisèle	Institut de Physique de Rennes
EL MASRI	Ahmad	GSMA
ELZEIN	Attalah	ICARE
FENARD	Yann	ICARE
FLAUD	Pierre-Marie	EPOC
FOURNET	René	LRGP
GLAUDE	Pierre Alexandre	LRGP
GLORIAN	Julien	ENSTA Paristech
GOKALP	Iskender	ICARE
GRATIEN	Aline	LISA
HU	Dawei	ICARE
HUI	Chen	ICARE
IDIR	Mahmoud	CNRS
JAIN	Chaithanya	ICARE
JAVOY	Sandra	ICARE
KACED	Yazid	ICARE
KAMMER	Julien	EPOC
KARSENTY	Florent	ICARE

KHAMLA	Jennifer	BRONKHORST
KRYSZTOFIAK	Gisèle	LPC2E
LAMKADDAM	Houssni	LISA
LAURAGUAIS	Amélie	LPCA
LE BRAS	Georges	ICARE
LESCLAUX	Robert	ISM
MATRAT	Mickael	ENSTA Paristech
MAURIN	Nicolas	LISA
MELLOUKI	Wahid	ICARE
MERLO	Nazim	ICARE
MICHOUD	Vincent	LISA
PERRAUDIN	Emilie	EPOC
PETITPREZ	Denis	PC2A
PICQUET-VARRAULT	Bénédicte	LISA
PILLIER	Laure	PC2A
POULET	Gilles	LPC2E
QUIVET	Etienne	Laboratoire Chimie de l'Environnement
RAYEZ	Jean-Claude	Institut des Sciences Moléculaires
RAYEZ	Marie-Thérèse	CNRS
RIFFAULT	Véronique	Ecole des Mines de Douai
RIVA	Matthieu	EPOC
ROBELET	Guillaume	LPC2E
ROBERTS	Tjarda	LPC2E
RODRIGUEZ	Anne	LRGP
ROMANIAS	Emmanouil	ICARE
ROUSSELLE	Christine	VP Université Orléans
SCAILLET	Bruno	ISTO
SCHOEMAECCKER	Coralie	PC2A
SERINYEL	Zeynep	LRGP
SOCORRO	Joanna	Laboratoire Chimie de l'Environnement
STOEFLER	Clara	GSMA
TAGGER	Michel	LPC2E
TAN	Jiani	ICARE
TOMAS	Alexandre	Ecole des Mines de Douai
TOMAZ	Sophie	EPOC
TRITZ	Audrey	LRGP
TROSSET	Aline	LRGP
TUBACH	Véronique	LRGP
VILLENAVE	Eric	EPOC
WISEZ	Nicolas	PC2A
YONG	Shi	ICARE
ZHANG	Shouwen	Ecole des Mines de Douai

