

# Effet du chlore sur la formation des oxydants gazeux troposphériques

Baranger C.<sup>1</sup>, Siour G.<sup>1</sup>, Valorso R.<sup>1</sup>, Camredon M.<sup>1</sup>, Beekmann M.<sup>1</sup>, Foret G.<sup>1</sup>, Aumont B.<sup>1</sup>

LISA, UMR CNRS 7583, UPEC, UPD, IPSL, Créteil, France

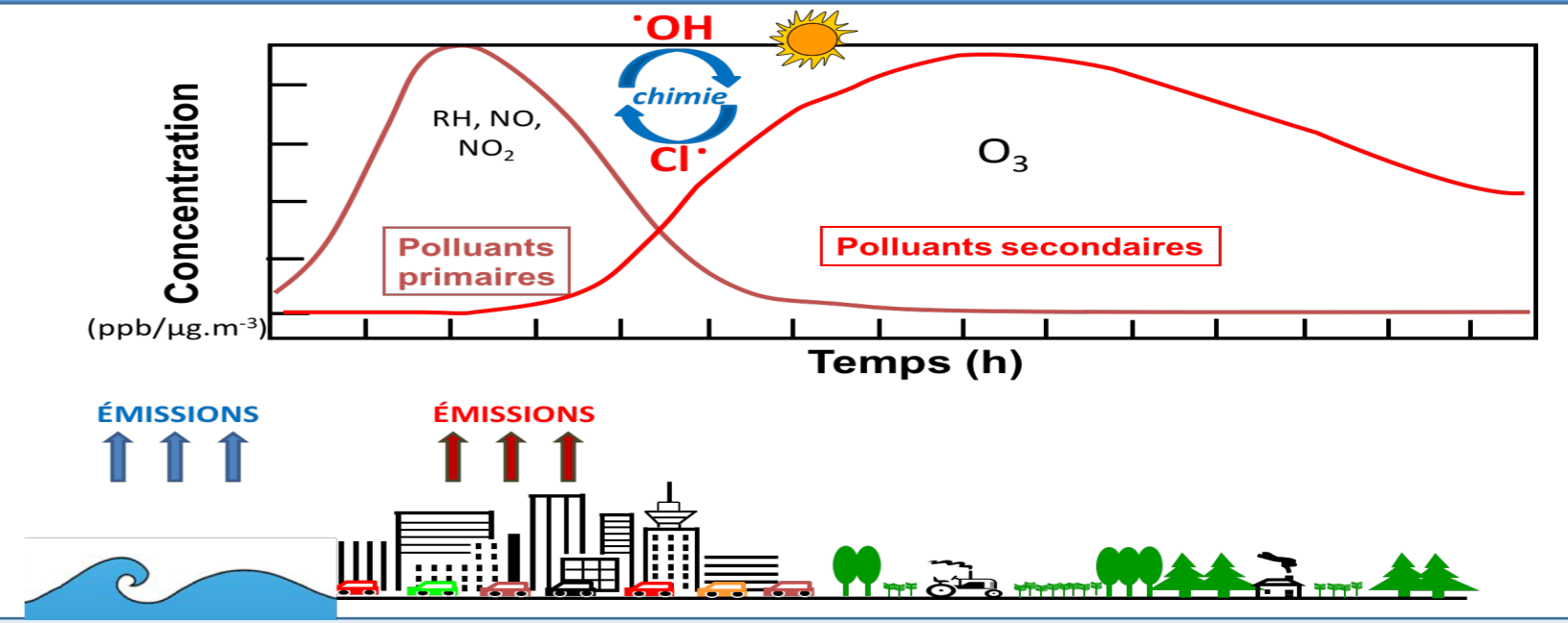
Contact : charlotte.baranger@lisa.u-pec.fr

## Pourquoi étudier l'impact du chlore ?

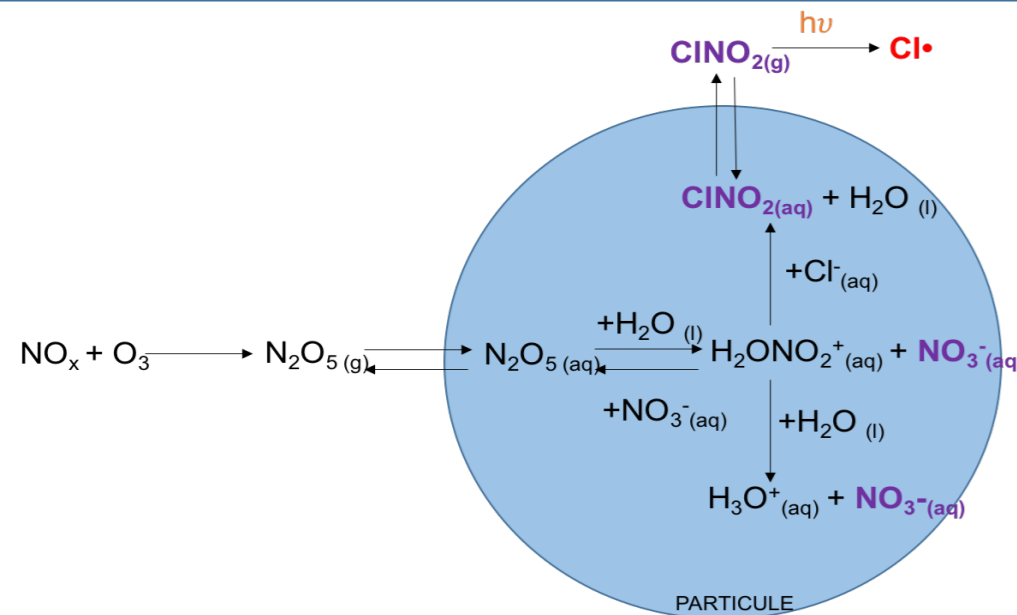
Depuis les années 1970, le **radical hydroxyl OH<sup>•</sup>** est considéré comme le principal oxydant de la troposphère en journée. La nuit, l'oxydation est gouvernée par le **radical nitrate NO<sub>3</sub><sup>•</sup>** et l'**ozone O<sub>3</sub>** pour les composés insaturés

De plus, le **radical chlore atomique Cl<sup>•</sup>** est un agent oxydant majeur des atmosphères marines. Il est particulièrement réactif avec les composés organiques volatils et notamment les alcanes. Toutefois, son origine et son rôle sur la chimie de la troposphère reste largement indéterminé.

→ L'objectif de mes travaux vise à **quantifier la contribution d'une source de chlore associée à la photolyse de ClNO<sub>2</sub>(g)**



## Mécanisme de production de ClNO<sub>2</sub> et Cl<sup>•</sup>



Un travail bibliographique a permis de sélectionner un mécanisme de production de ClNO<sub>2</sub>(g), source de Cl<sup>•</sup> :

1. Les NO<sub>x</sub>, émis par les activités anthropiques, évoluent pour former du **pentoxyde d'azote gazeux N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g)**
2. L'absorption de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g) sur des aérosols déliquescents contenant des chlorures conduit à la formation d'**acide nitrique HNO<sub>3</sub>** et de **chlorure de nitryle gazeux ClNO<sub>2</sub>(g)**
3. ClNO<sub>2</sub>(g) se photodissocie et forme ainsi du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> et du **chlore atomique Cl<sup>•</sup>**

Behnke et al. (1997), Bertram et Thornton (2009) ; Roberts et al. (2009)

## Méthodologie

Pour évaluer l'impact du chlore associé à la photolyse de ClNO<sub>2</sub>(g) il faut :

- Disposer d'une **chimie du chlore la plus représentative** possible, mais ... pas de chlore dans la plupart des schémas chimiques explicites
- **Simuler de façon optimale** l'effet du ClNO<sub>2</sub>(g), mais ... la formation de ClNO<sub>2</sub>(g) par l'hydrolyse hétérogène de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g) sur les particules chlorées peu souvent prise en compte dans les modèles 3D



## Un modèle de chimie – transport : CHIMERE

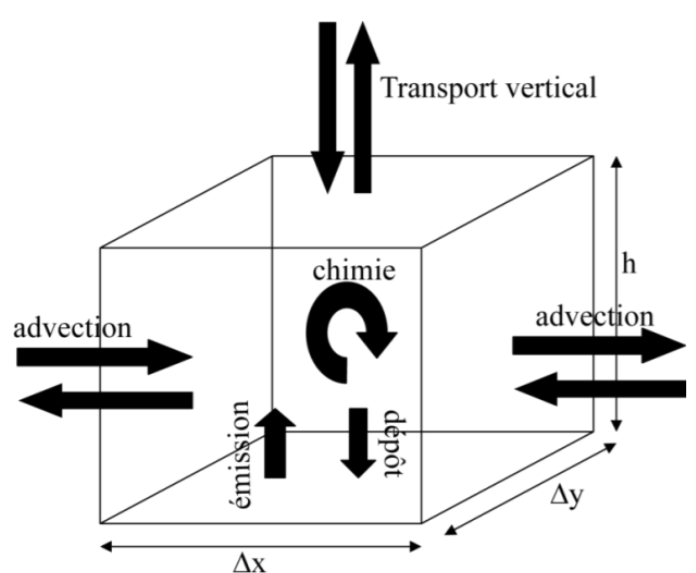
### Outils



Modèle numérique eulérien de **chimie-transport** pour la prévision et l'analyse de la qualité de l'air  
Simulation de la production, de l'évolution et du transport des polluants atmosphériques

Dans le cadre de la thèse :

- Période : mai 2012 à avril 2013
- Résolution : ¼°
- Nombre de niveaux verticaux : 8 (997 à 500 mbar)
- Météo : ECMWF
- Emissions : MEGAN (biogénique) ; HTAP + MACC (anthropique) ; Monahan (sels de mer)
- Conditions aux limites : LMDz + GOCART
- Schéma chimique gazeux : SAPRC-07A
- Représentation de la distribution en taille des aérosols en 10 bins



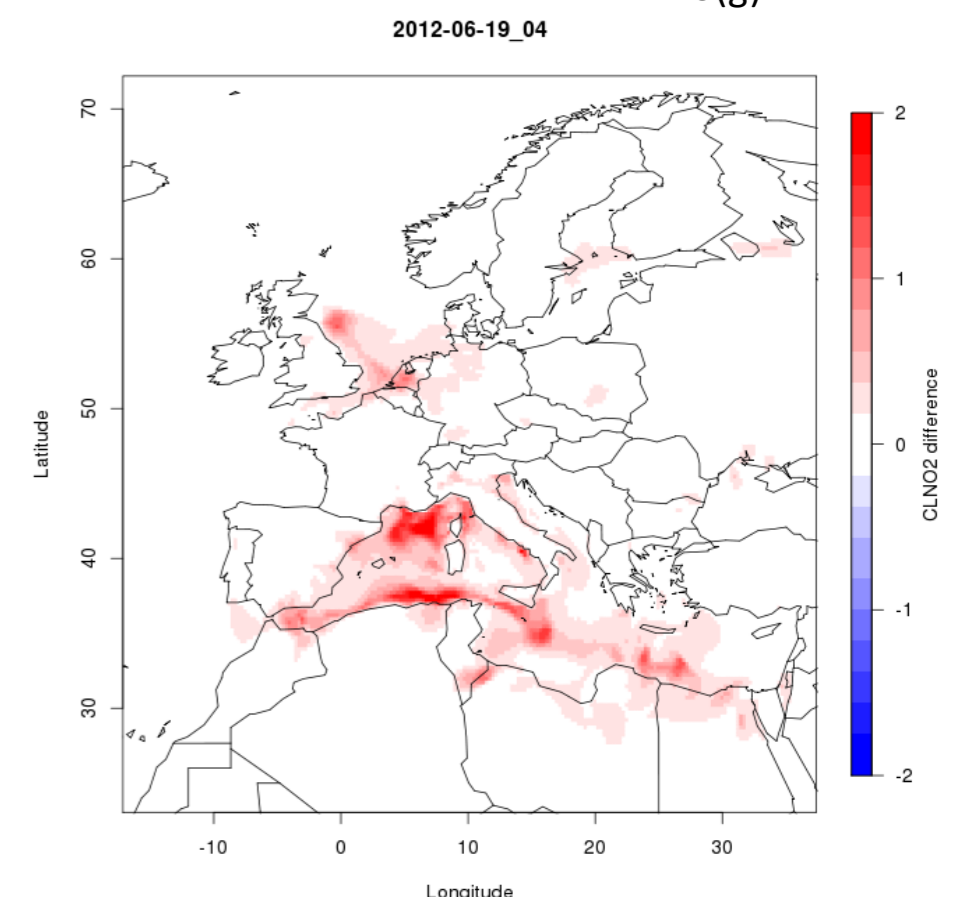
### Travaux en cours

2 simulations réalisées :

- Une **simulation avec le schéma chimique SAPRC-07** incluant la chimie du chlore mais ne prenant pas en compte l'hydrolyse hétérogène de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g) sur les particules chlorées

- Une **simulation en intégrant la réaction hétérogène de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g)** menant à la formation de ClNO<sub>2</sub> grâce à la paramétrisation développée par Bertram et Thornton (2009)

→ L'ajout de l'hydrolyse hétérogène de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g) sur les particules chlorées semble avoir un **impact sur la production de ClNO<sub>2</sub>(g)**



Différence des concentrations de ClNO<sub>2</sub>(g) le 19 juin 2012 à 04h avec et sans l'hydrolyse hétérogène de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g)

### Perspectives

Test de sensibilité sur les paramètres ajoutés dans chimère ; évaluation du modèle grâce à des données in-situ

## Un générateur de schémas chimiques explicites : GECKO-A

GECKO-A : Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere

### Outils

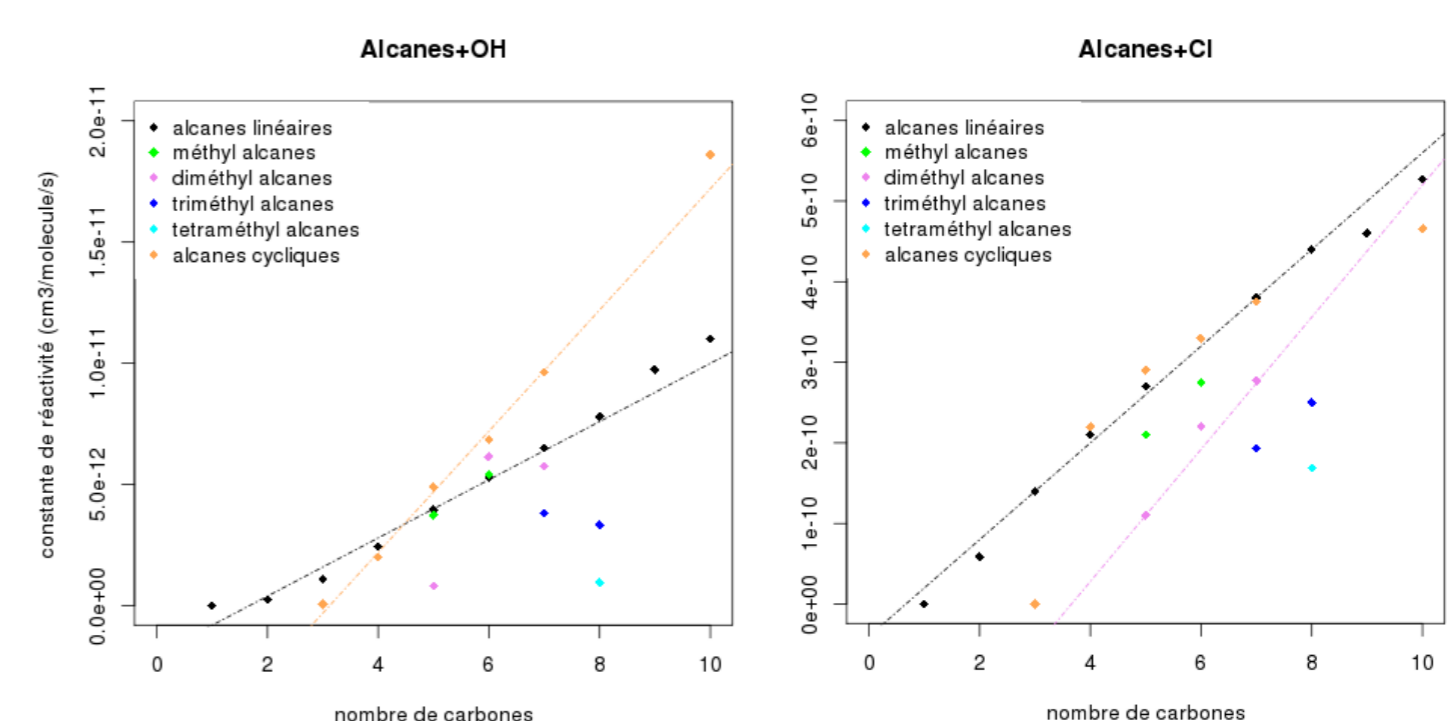


Fonctionnement repose sur la redondance des étapes réactionnelles de l'**oxydation des COV** pour automatiser l'écriture des schémas chimiques. L'outil :

- Analyse la structure moléculaire du composé
- Détermine les voies réactionnelles possibles
- Attribue une constante cinétique (base de données issues de la littérature ou estimation grâce aux relations structure/réactivité)
- Écrit la réaction
- Répète ces étapes pour chaque produit de réaction, jusqu'à l'oxydation totale de tous les composés en CO et CO<sub>2</sub>

### Travaux en cours

Développement d'une base de données sur l'ensemble des réactions **COV + Cl<sup>•</sup>** de la littérature (alcanes, alcènes, aromatiques, alcools, éthers, aldéhydes, cétones, acides organiques, esters, oxygénés azotés)



Comparaison de la réactivité des alcanes avec le radical OH<sup>•</sup> et le radical Cl<sup>•</sup>

→ La réactivité des alcanes est plus importante avec Cl<sup>•</sup> par rapport à OH<sup>•</sup>

### Perspective

Développement de GECKO-A à la chimie du chlore