

Effet du chlore sur la formation des oxydants gazeux troposphériques

Baranger C.¹, Siour G.¹, Valorso R.¹, Camredon M.¹, Beekmann M.¹, Foret G.¹, Aumont B.¹

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

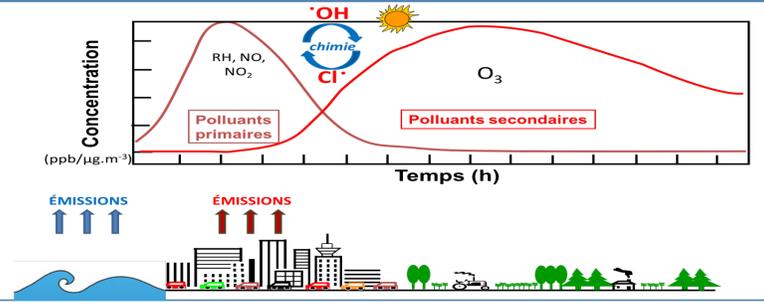
Contact : charlotte.baranger@lisa.u-pec.fr

Pourquoi étudier l'impact du chlore ?

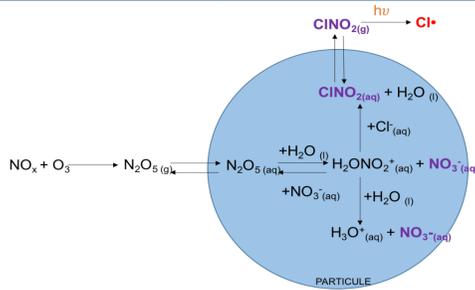
Depuis les années 1970, le **radical hydroxyl OH^{*}** est considéré comme le principal oxydant de la troposphère en journée. La nuit, l'oxydation est gouvernée par le **radical nitrate NO₃^{*}** et l'**ozone O₃** pour les composés insaturés

De plus, le **radical chlore atomique Cl^{*}** 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 ClNO₂(g)**



Mécanisme de production de ClNO₂ et Cl^{*}



Un travail bibliographique a permis de sélectionner un mécanisme de production de ClNO₂(g), source de Cl^{*} :

1. Les NO_x, émis par les activités anthropiques, évoluent pour former du **pentoxyde d'azote gazeux N₂O₅(g)**
2. L'absorption de N₂O₅(g) sur des aérosols déliquescents contenant des chlorures conduit à la formation d'**acide nitrique HNO₃** et de **chlorure de nitryle gazeux ClNO₂(g)**
3. ClNO₂(g) se photodissocie et forme ainsi du dioxyde d'azote NO₂ et du **chlore atomique Cl^{*}**

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

Méthodologie

Pour évaluer l'impact du chlore associé à la photolyse de ClNO₂(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 ClNO₂(g), mais ... la formation de ClNO₂(g) par l'hydrolyse hétérogène de N₂O₅(g) sur les particules chlorées peu souvent prise en compte dans les modèles 3D



Un modèle de chimie – transport : CHIMERE

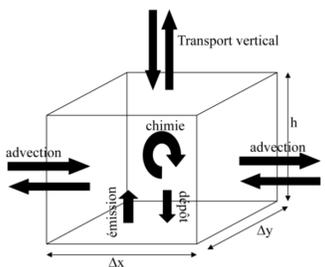
Outils



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



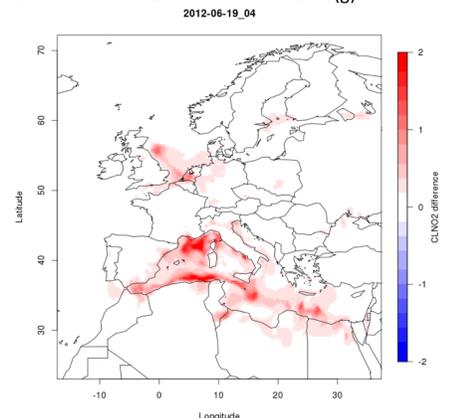
Travaux en cours

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 N₂O₅(g) sur les particules chlorées

- Une **simulation en intégrant la réaction hétérogène de N₂O₅(g)** menant à la formation de ClNO₂ grâce à la paramétrisation développée par Bertram et Thornton (2009)

→ L'ajout de l'hydrolyse hétérogène de N₂O₅(g) sur les particules chlorées semble avoir un **impact sur la production de ClNO₂(g)**



Différence des concentrations de ClNO₂(g) le 19 juin 2012 à 04h avec et sans l'hydrolyse hétérogène de N₂O₅(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

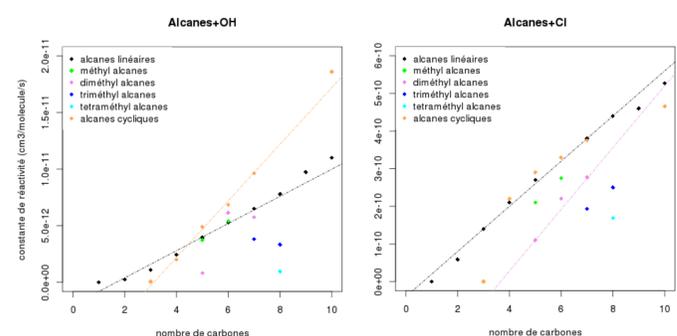


Fonctionnement repose sur la redondance des étapes réactionnelles de l'**oxydation des COV** pour automatiser l'écriture des schémas chimiques. L'outil :

- 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 CO₂

Travaux en cours

Développement d'une base de données sur l'ensemble des réactions **COV + Cl^{*}** 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^{*} et le radical Cl^{*}

→ La réactivité des alcanes est plus importante avec Cl^{*} par rapport à OH^{*}

Perspective

Développement de GECKO-A à la chimie du chlore