

# Lever de soleil sur la terre vu de l'Espace

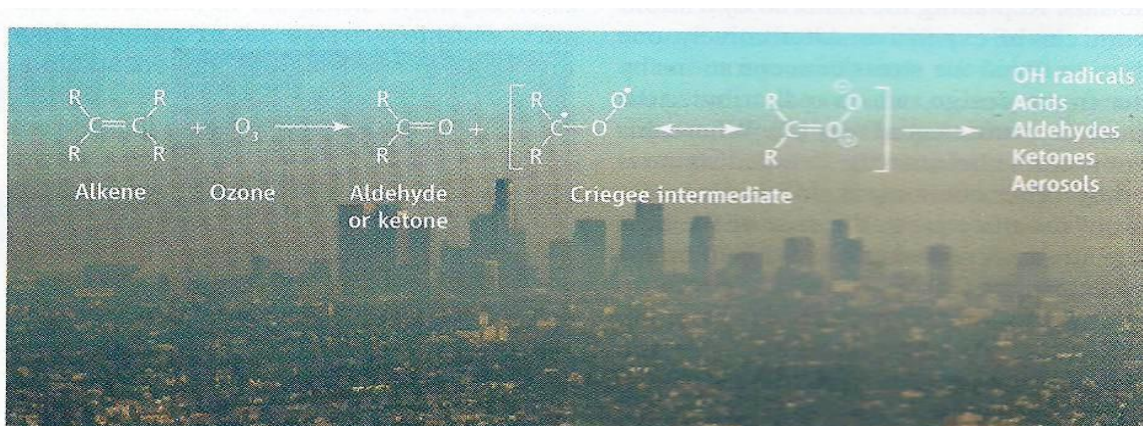


# Chimie atmosphérique et qualité de l'air. Incidence vers le futur

par Jean-François Muller

Professeur Emérite de l'université de Lorraine

Académie Lorraine des Sciences,  
le 8 mars 2012



# Plan

- 1-Températures et effet de serre
- 2- les réactions dans l'atmosphères
- 3- Importance des particules
- 4-Contrôle de la qualité de l'air et  
contrôle des émissions

1- Evolution de la Température de l'atmosphère: **l'effet de serre.**  
**Point sur la situation actuelle.**

# 1B- l'atmosphère: Rapport entre l'énergie solaire reçue et l'énergie anthropique

- Puissance rayonnement solaire reçu : **235 W/m<sup>2</sup>**
- Au 45<sup>ème</sup> parallèle avec 12 heures d'éclairement par jour, l'énergie reçue par **m<sup>2</sup>** est d'environ **1030 KWh/an/m<sup>2</sup>**.
- La surface totale de la Terre étant de 510 millions de **m<sup>2</sup>**, l'énergie solaire totale par an: **525 millions TWh/an**
- L'énergie anthropique totale est évaluée à : **120 000TWh/an +/- 10%**

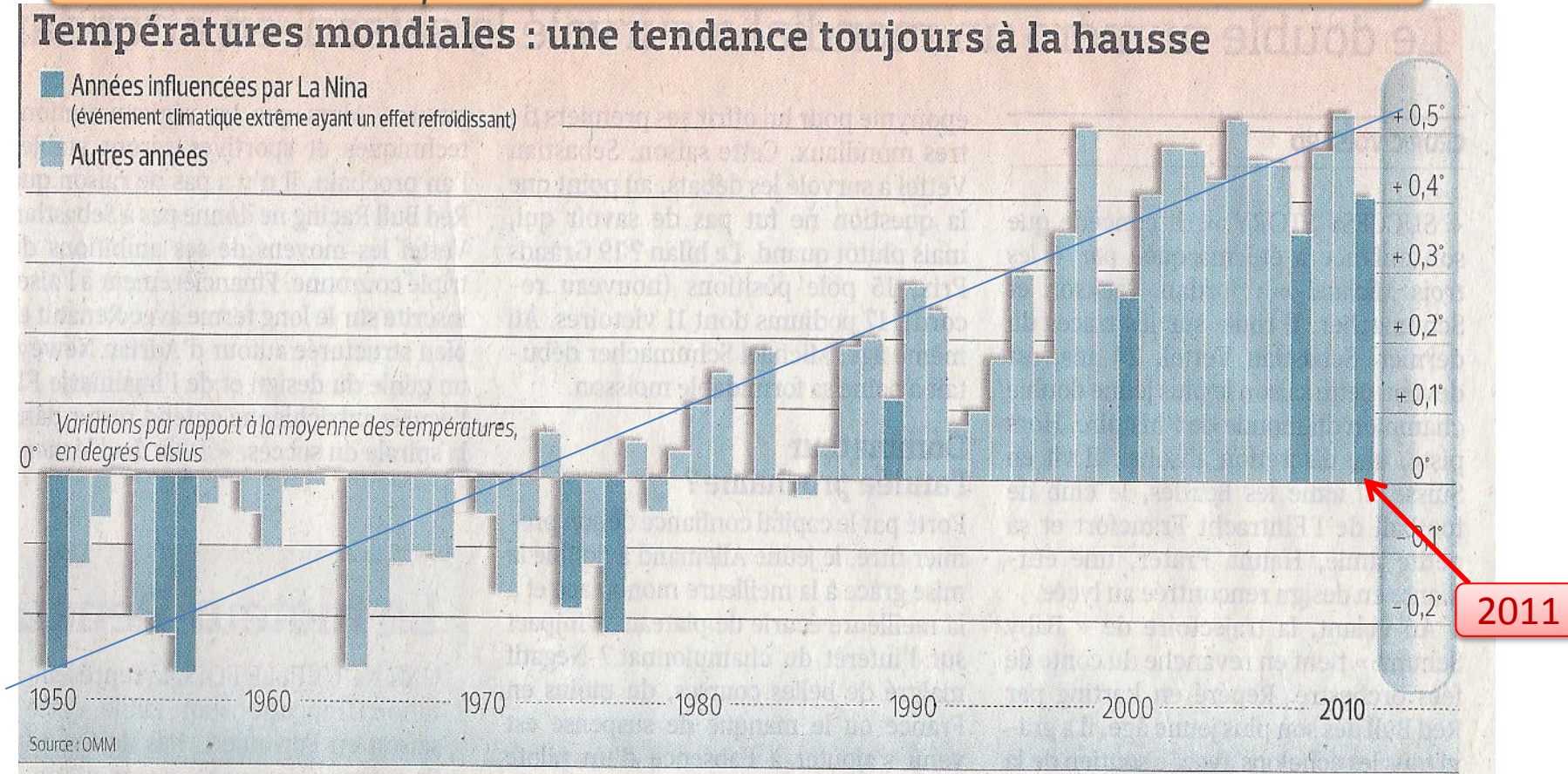
*( soit 100 000 TWh + 20 000 TWh environ correspondant à l'énergie humaine et animale)*

**Rapport: 2,3/10 000 ème!!**

# Climat: élévation des températures moyennes mondiales sur les 60 dernières années.

Pour la France: en avril 2011: **+4°C**, en novembre 2011: **+2,2°C**.

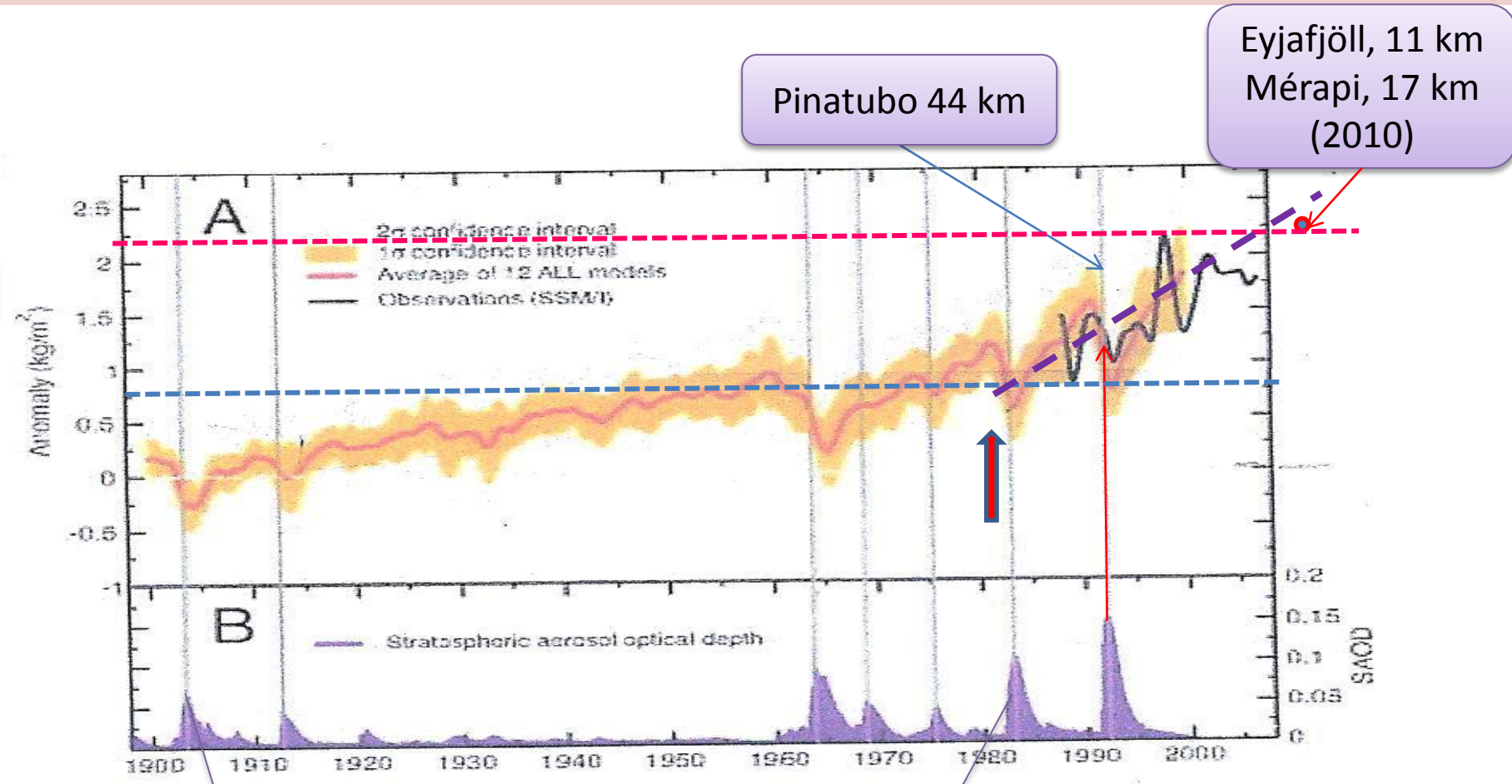
*Risque de + 4°C à l'échelle mondiale en 2020*



Le Figaro du 30 novembre 2011; Source : **Organisation Météorologique Mondiale**

# Réchauffement climatique?:

Teneur en vapeur d'eau stratosphérique: en brun modèle mathématiques, en noir mesures satellitaires.



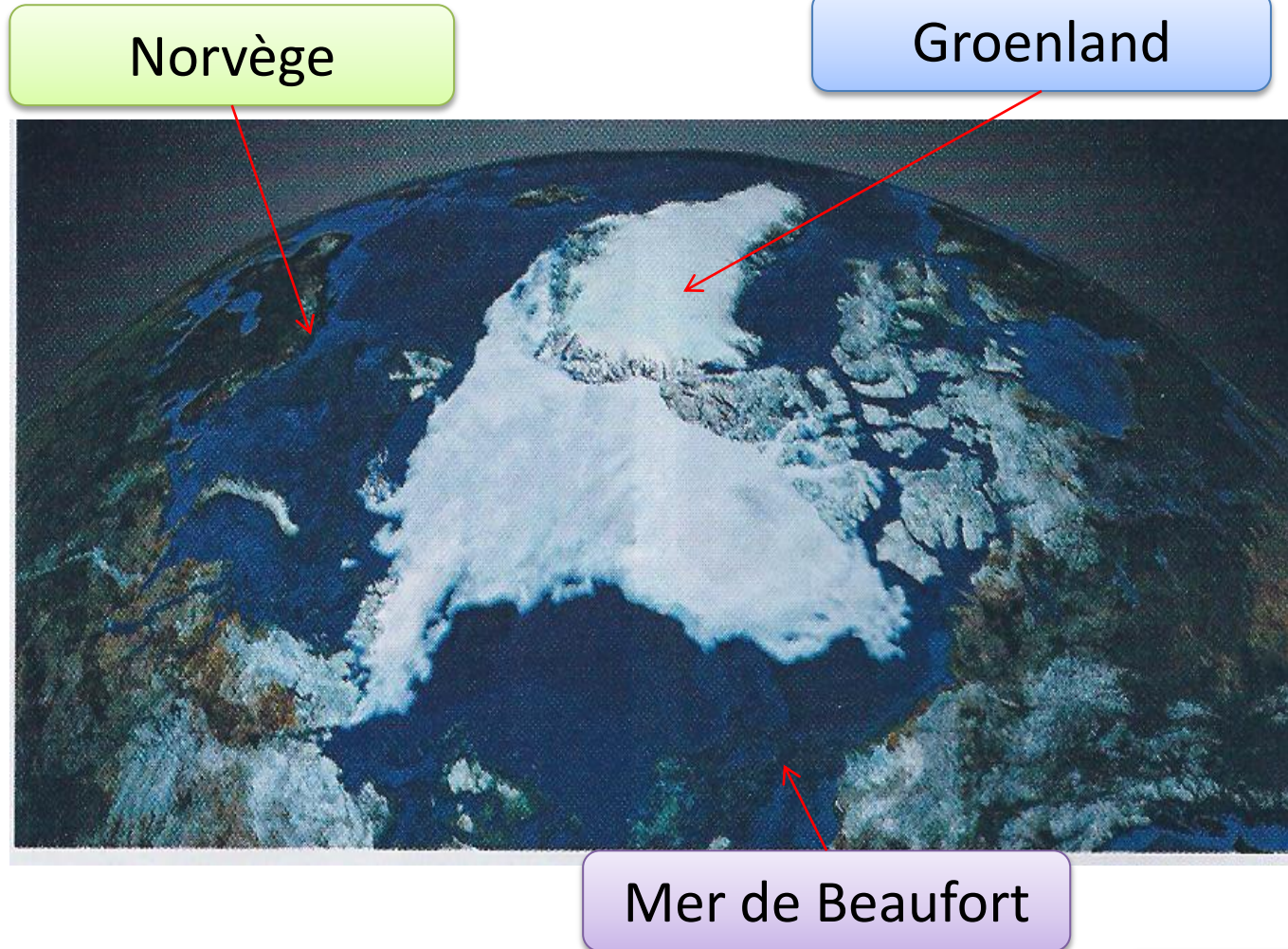
Pinatubo 44 km

Eyjafjöll, 11 km  
Mérapi, 17 km  
(2010)

Santa Maria (Guatémala)  
+ Montagne pelée (Antilles)

Mt Saint Helene +  
El Chichon

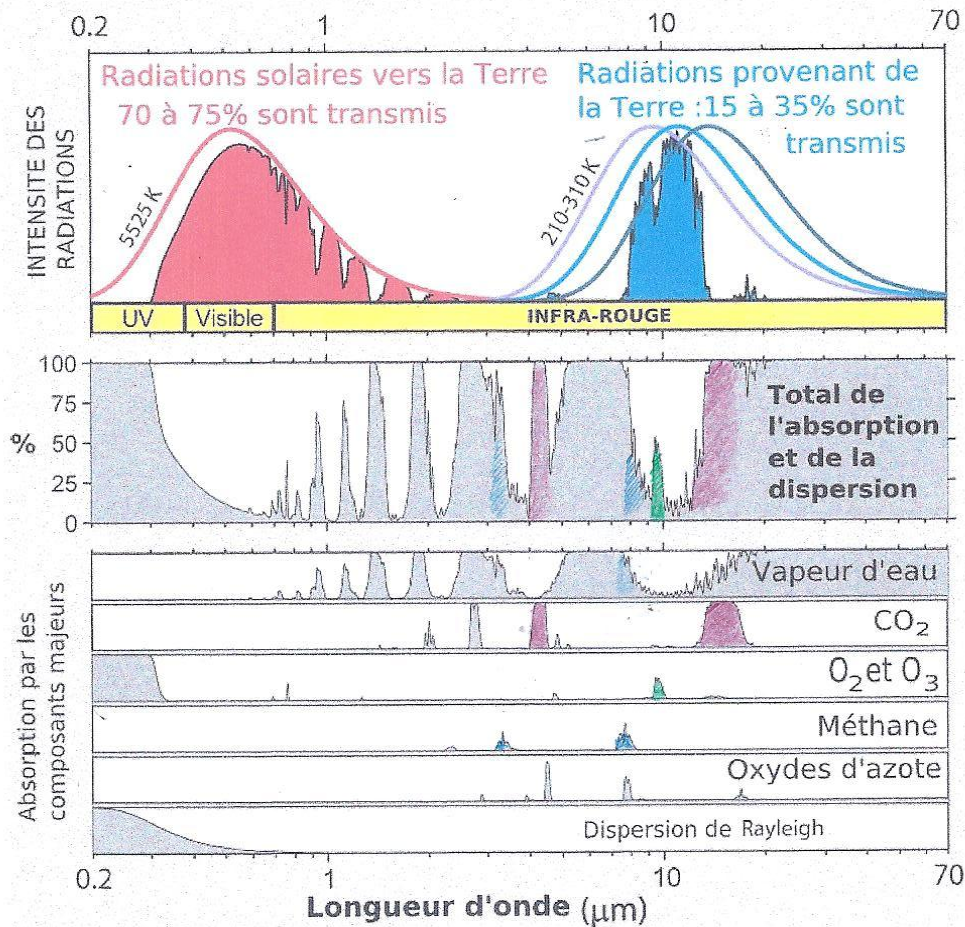
# L'océan arctique **en 2010**: diminution importante de la calotte glacière.





# Spectre d'absorption des gaz à effet de serre dans le domaine du visible et l'Infra rouge

## Rayonnement transmis par l'atmosphère



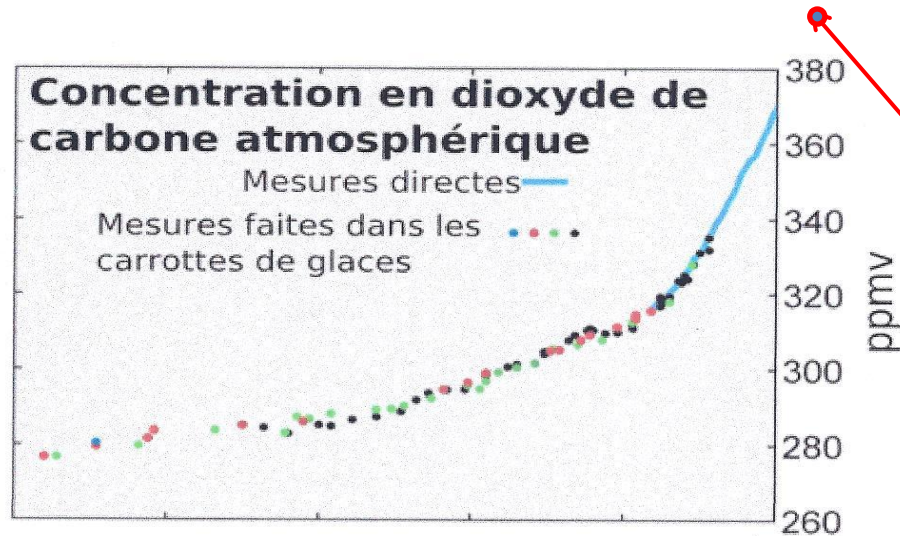
# Contribution à l'effet de serre

Gaz	%	T en K	Potentiel de $\Delta T$
• CO <sub>2</sub>	50%	<b>7,2</b>	1 (pris en réf.)
• CH <sub>4</sub>	13%	0,8	21
• O <sub>3</sub> (sol)	7%	<b>2,4</b>	2000
• NO <sub>x</sub>	5%	1,4	206
• H <sub>2</sub> O (varie)	20,6%	<b>20,6</b>	
• CFC		<u>0,6</u>	12400 à 15800

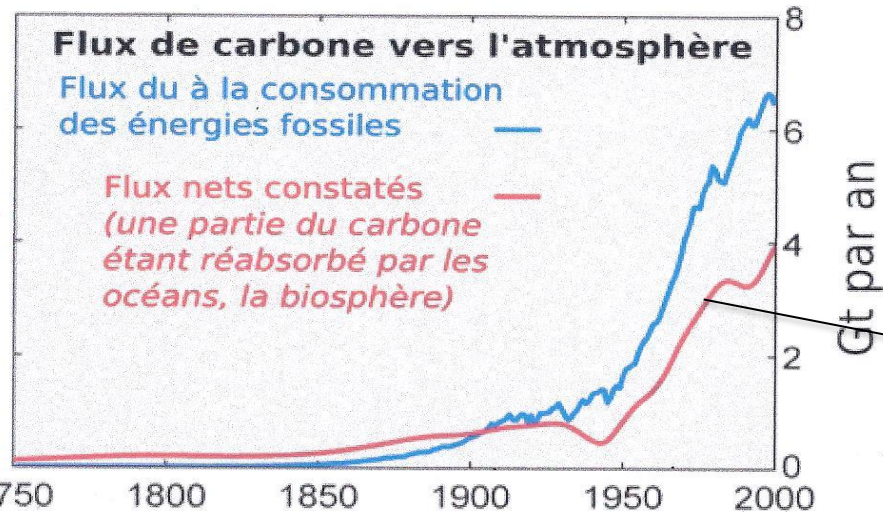
Total: 33 K

Température moyenne:  $-19^{\circ}\text{C} + 33^{\circ}\text{C} = \mathbf{+14^{\circ}\text{C}}$

# Analyse du taux de CO<sub>2</sub> des bulles d'air piégées dans les glaces de l'Antarctique et par mesures à Hawaii – Evolution du carbone émis par an

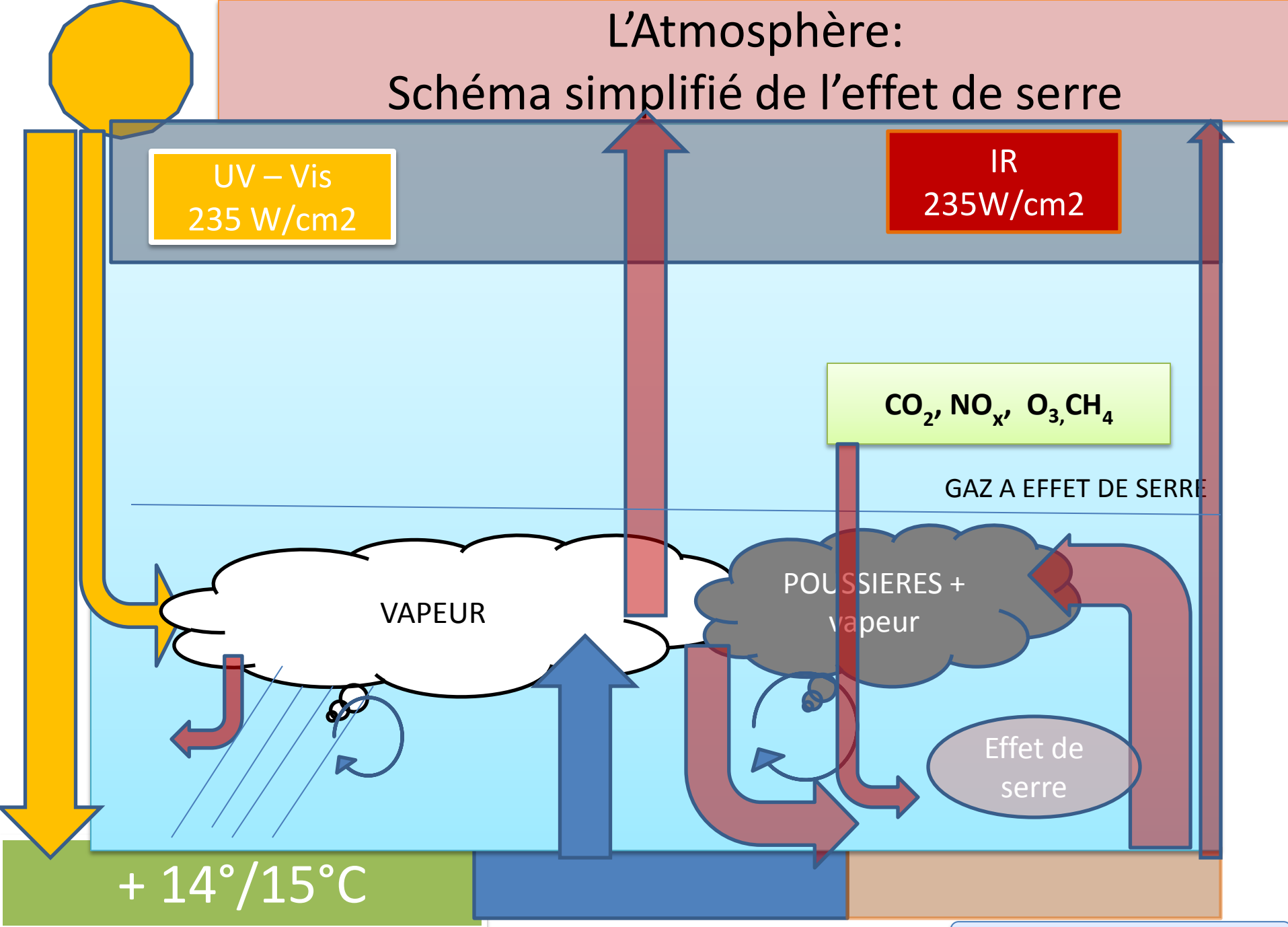


En 2010 la conc. En CO<sub>2</sub> = **397 ppmv**



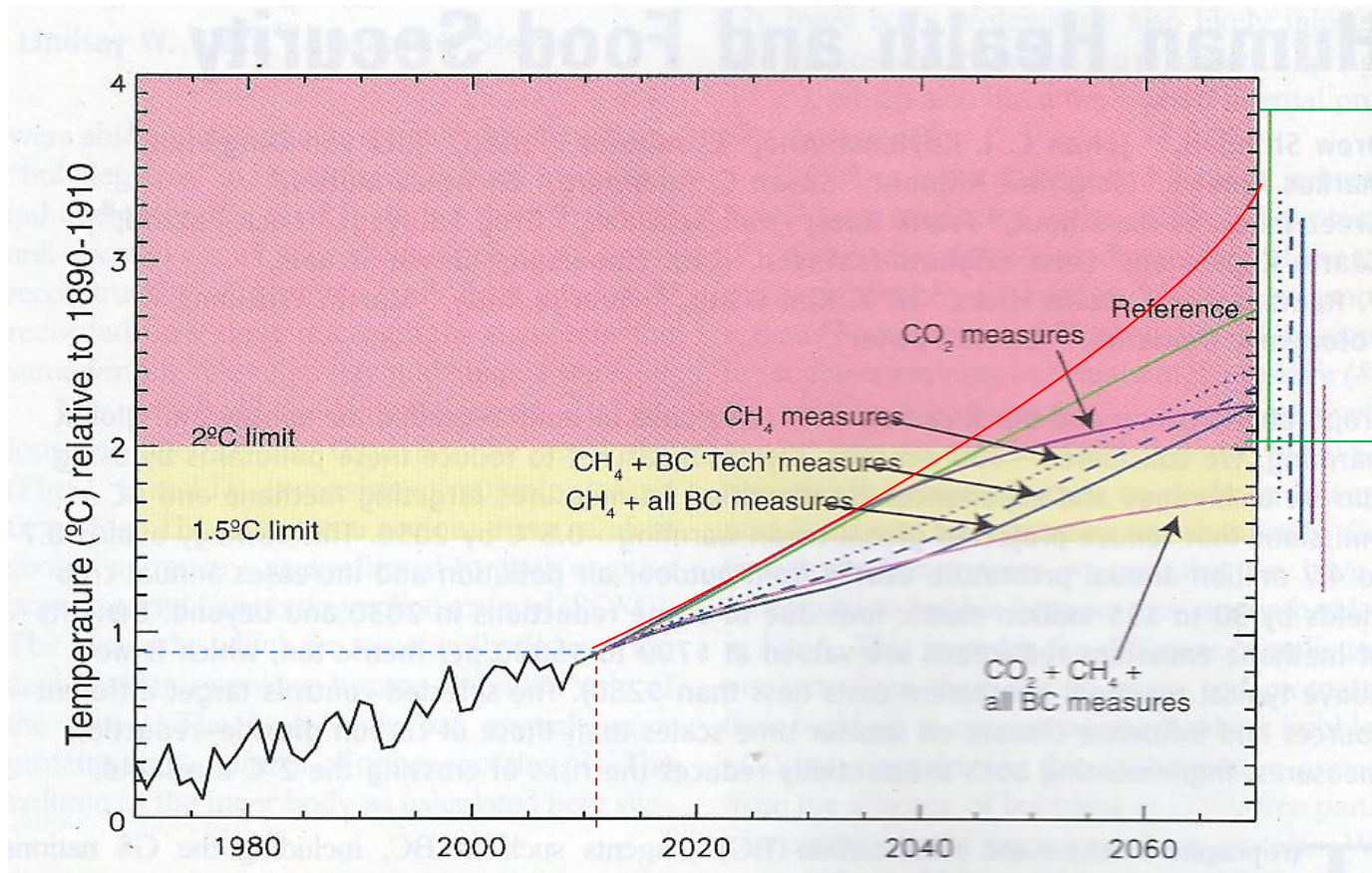
estimation

# L'Atmosphère: Schéma simplifié de l'effet de serre



# Simulation de l'évolution des températures

(D. Shindell et al, Science, 335, 183, (2012))



# 7B – conclusion: Les modèles actuels sont insuffisants

- Elévation des températures moyennes est indéniable surtout au niveau des deux pôles.
- Rôle des nanoparticules carbonées mal prises en compte pour les modélisations du climat,
- Pertes d'eau dans la haute stratosphère,
- Les projections volcaniques (particules sulfatées et réfléchissantes) dans la très haute atmosphère abaissent la température globale pendant les 2 années suivantes.



l'énergie dissipée de + en + élevée. Elle suit l'évolution de la population et celle des véhicules (Chine, Inde, Brésil, Afrique...etc).

# 2 – Les principales réactions Photochimiques de l'atmosphère

# Principaux hydrocarbures (composés organiques volatils) ( ou COV) présent dans l'air

gaz	teneur en ppb	temps de séjour
• <u>CH<sub>4</sub></u>	<u>1600 à 7000</u>	<u>4 ans</u>
• C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5 à 100	15 jours
• C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	10 à 500	13 jours
• C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,05 à 200	14 jours
• H <sub>2</sub> C=O	1 à 150	1 jour
• CH <sub>3</sub> OH	0,5 à 50	15 jours
• C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (propène)	20 à 70	<u>8 heures</u>



# Sources et puits du méthane: flux en Mt/an

- Sources naturelles:

– Sites humides: marais, marécages, toundra	115 Mt/an
– Océans lacs rivières	15
– Hydrates de méthane dus aux pergélisols	10
– Animaux sauvages et insectes	45

- Sources anthropogéniques:

– Rizières , décharges, agriculture	170
– Élevages de bétails	90
– Perte de gaz naturel	70
– Exploitation mines de charbon	70

**Tot. = 585 (+)**

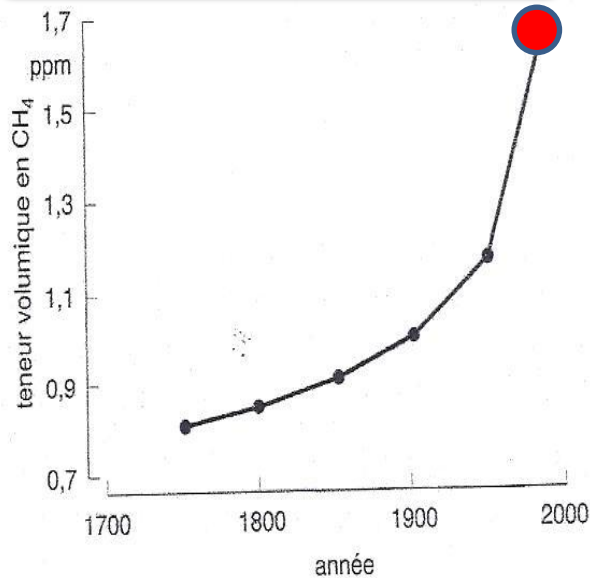
- Puits:

– Réactions chimique avec OH° dans troposphère	500
– Dégradation photochimique dans stratosphère	45

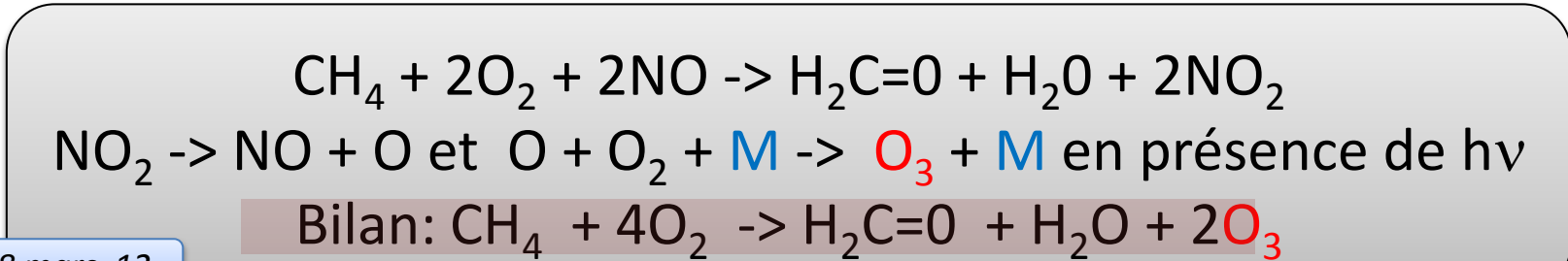
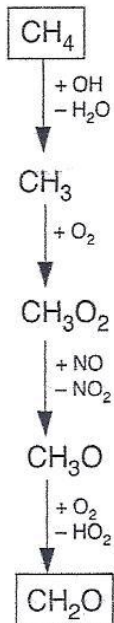
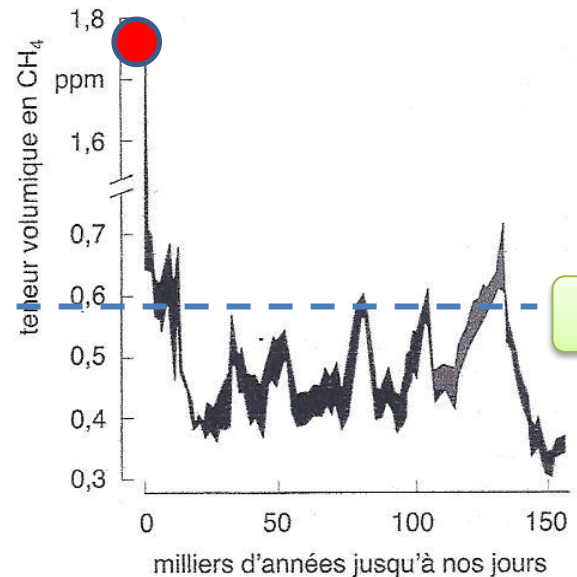
**Tot.= 545 (-)**

# Evolution de la concentration de méthane

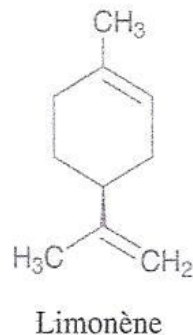
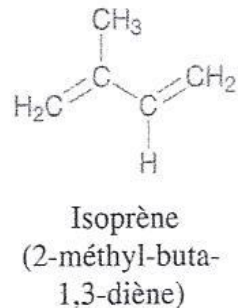
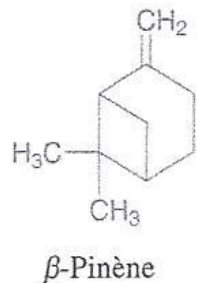
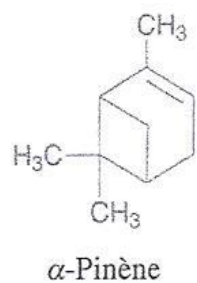
Mesures atmosphériques



Mesures à partir de carottes de glace



# Réaction de l'ozone avec les hydrocarbures insaturés



Sources principales des hydrocarbures insaturés ( en million de tonnes par an):

Arbres, arbustes: 600 à 1200 Mt/an  
(Principalement isoprène, terpènes)

Véhicules : 30 à 100 Mt/an



Solvants : 10 à 30 Mt/an

# Décomposition photochimique du formaldéhyde

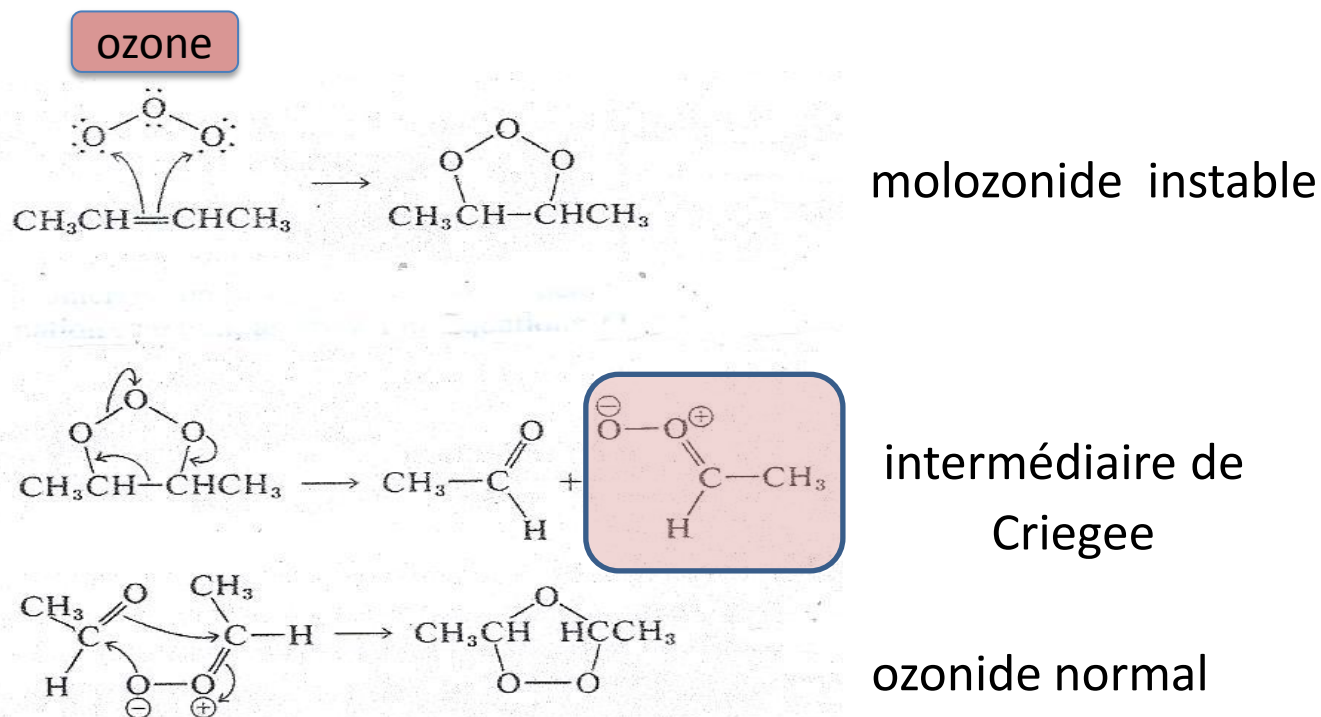
- $$\text{H}_2\text{C}=\text{O} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$$
- Par conséquent en présence de lumière UV-vis, le bilan réactionnel est le suivant:



- Le radical  $\text{OH}^\circ$  est l'initiateur, NO est un catalyseur, d'autres éléments (M) jouent également un rôle catalytique.

# Réaction de l'ozone sur les hydrocarbures insaturés (partie I)

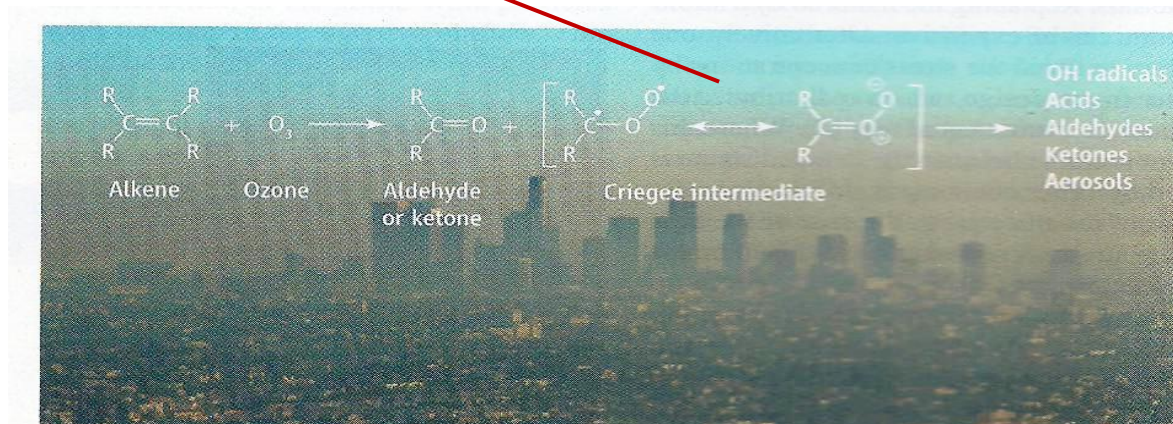
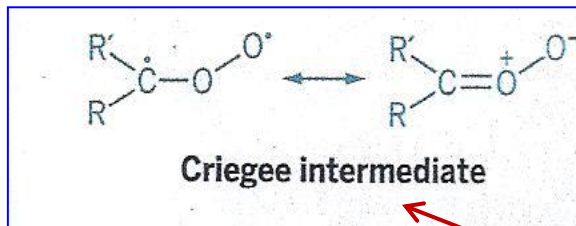
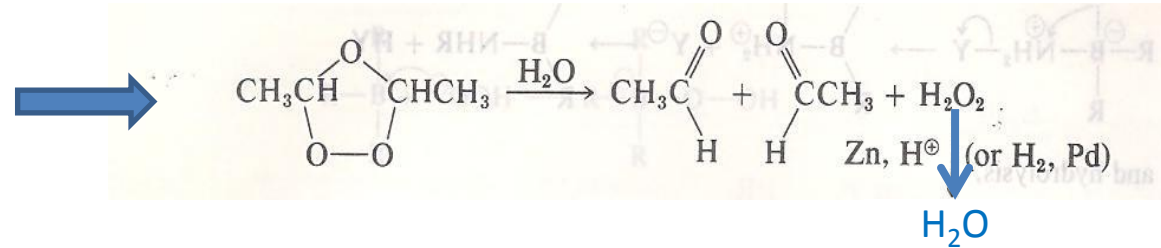
- Réaction d'oxydation: réaction de Criegee à  $-80^{\circ}\text{C}$  (Synthèse organique)



# Réaction de l'ozone sur les hydrocarbures insaturés (partie II)

Suite synthèse

Organique:



# Les réactions pour mettre en évidence l'intermédiaire de Criegee.

1<sup>ère</sup> étape: photolyse:  $h\nu$ , 248 nm, 25°C, 4 torr (pression réduite)



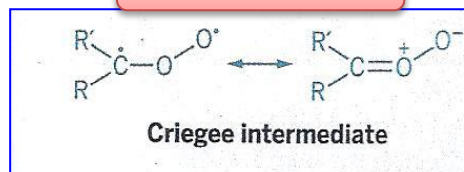
**donc** présence d'un mélange d' $\text{O}_2$ ; de  $\text{CH}_2\text{I}$ ; de  $\text{CH}_2\text{O}$ ; de  $\text{I}$  et  $\text{IO}$  et  $[\text{CH}_2\text{O}-\text{O}]$ .

2<sup>ème</sup> étape: photoionisation en temps résolu et longueur d'onde VUV variable de 9eV à 12eV

*(Synchrotron, Sandia National Laboratories, Livermore, Californie)*

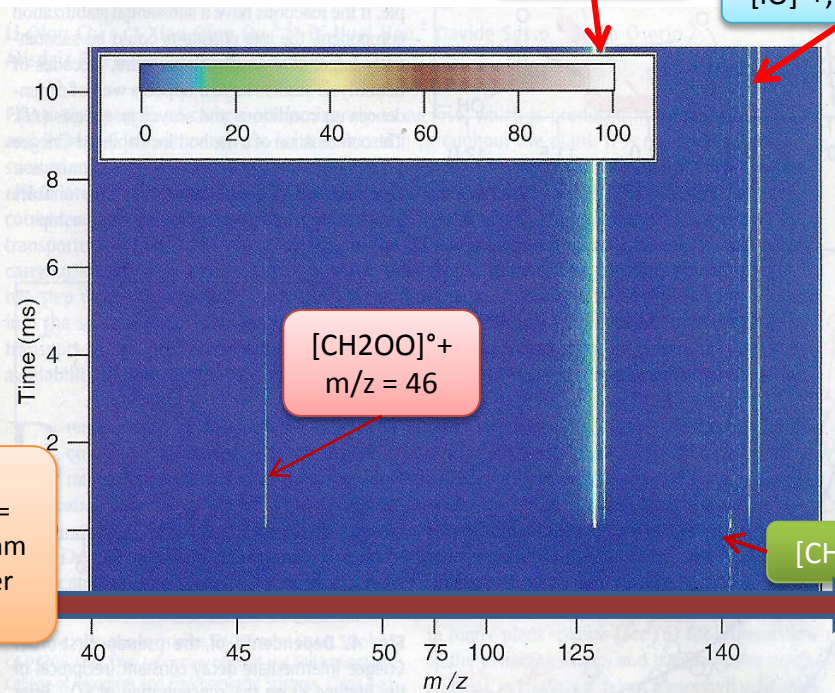
# Mono photoionisation de l'intermédiaire de Griegee:

[CH<sub>2</sub>O-O]

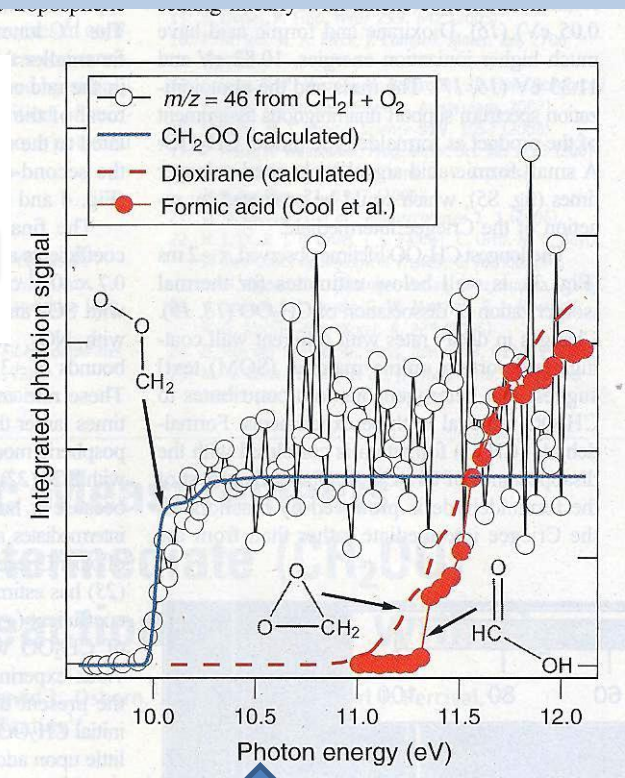


[I]<sup>o</sup>+, [HI]<sup>o</sup>+

[IO]<sup>o</sup>+, [HIO]<sup>o</sup>+



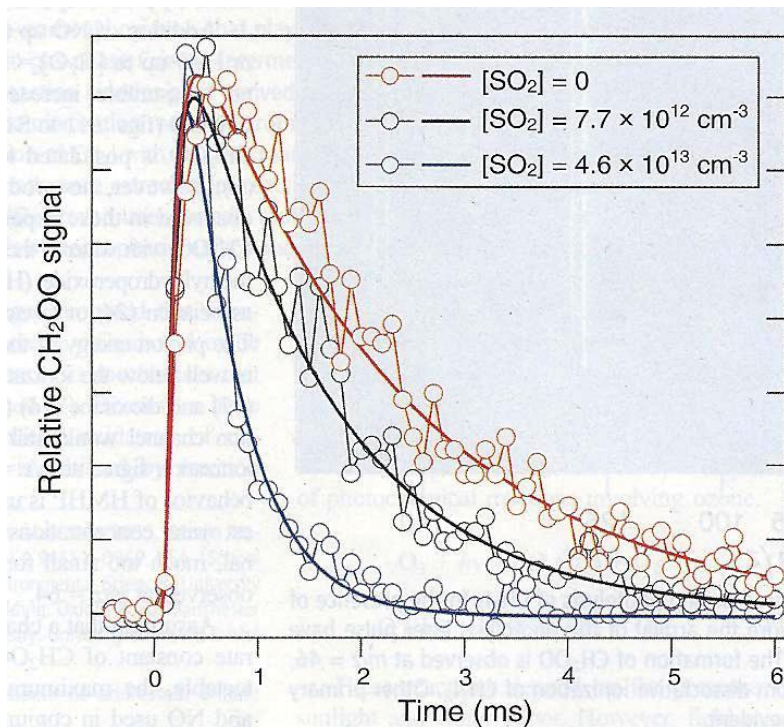
Spectre de masse résolu en temps (TOF) acquis durant la photolyse de CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> en présence d'un excès de O<sub>2</sub>.



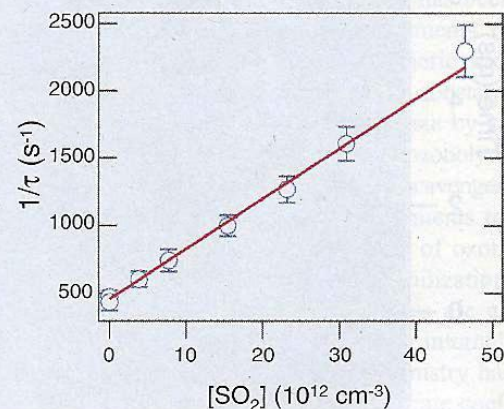
Energie photonique choisie  
Pour l'expérience ci-contre (hν = 10,5 eV)



# Réaction de l'intermédiaire de Criegee avec $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ et $\text{H}_2\text{O}$



Evolution du signal de  $\text{CH}_2\text{OO}^+$  ( $m/z = 46$ ) en fonction du temps pour différentes concentrations de  $[\text{SO}_2]$



Évolution de la constante de décroissance de l'intermédiaire de Criegee (exprimée en  $1/\tau$ ) en fonction de la concentration de  $[\text{SO}_2]$   
[Constante de pseudo 1<sup>er</sup> ordre]

C.A. Taatjes, *Science*, 335, 204, (2012)

# Résultats de ces expériences sur l'ozone troposphérique.

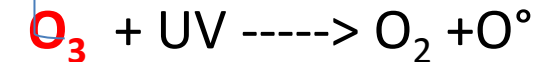
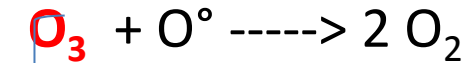
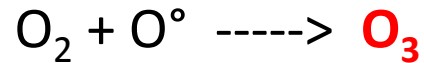
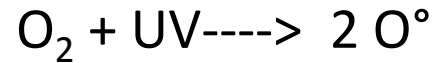
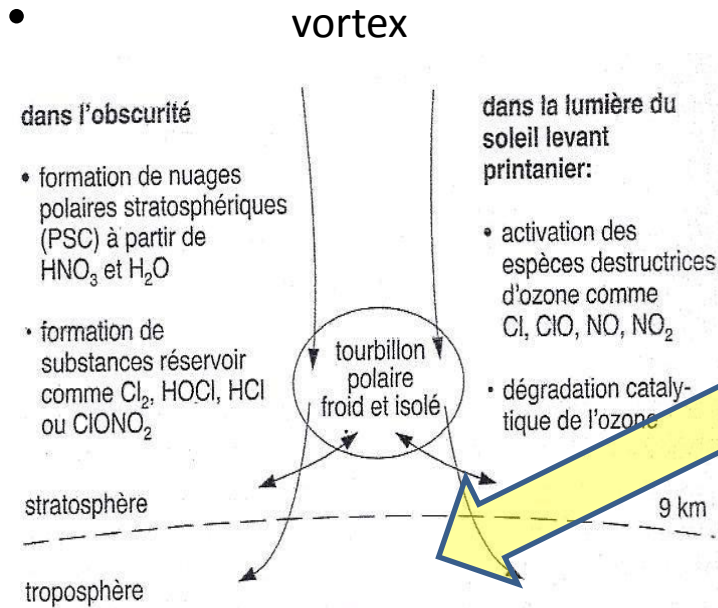
SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> réagissent entre 10 000 à 50 000 fois plus rapidement avec [CH<sub>2</sub>OO] (intermédiaire de Criegee) qu'avec H<sub>2</sub>O ou NO.

Cela signifie que si dans la troposphère présente il y a un pic de concentration **d'ozone** avec des hydrocarbures imbrulés (dont beaucoup **d'insaturés**),

il y a donc formation **beaucoup plus rapide que prévu** d'aérosols contenant SO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> et des aldéhydes donc des acides agressifs en présence d'humidité (pluies acides).

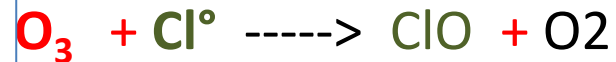
En été, les pics **d'ozone doivent être** particulièrement surveillés .  
C'est une des missions des AASQA.

# Formation et décomposition de l'ozone stratosphérique



Etat stationnaire en  $\text{O}_3$

3 mm d' $\text{O}_3$  ! (300 DU , dobson units)

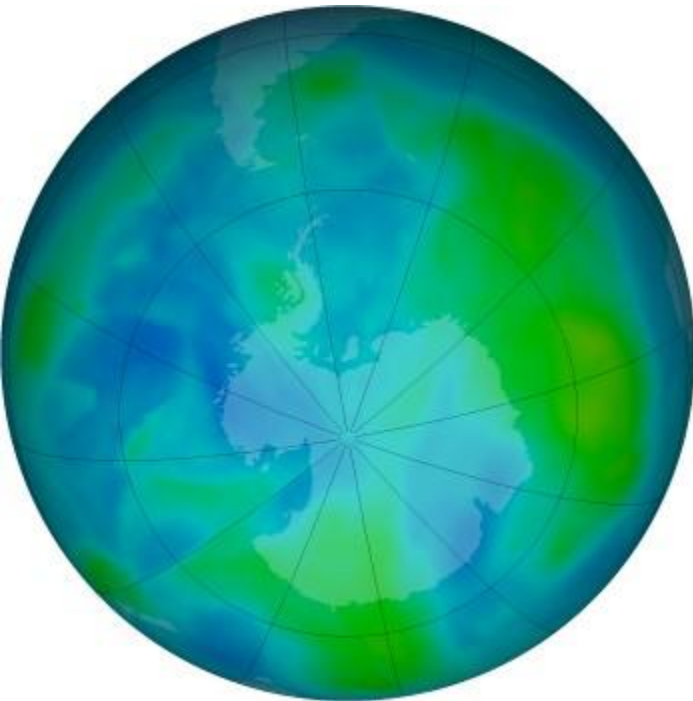


CFC et HFC

# Le trou d'ozone stratosphérique

(d'après le site « notre planète info »)

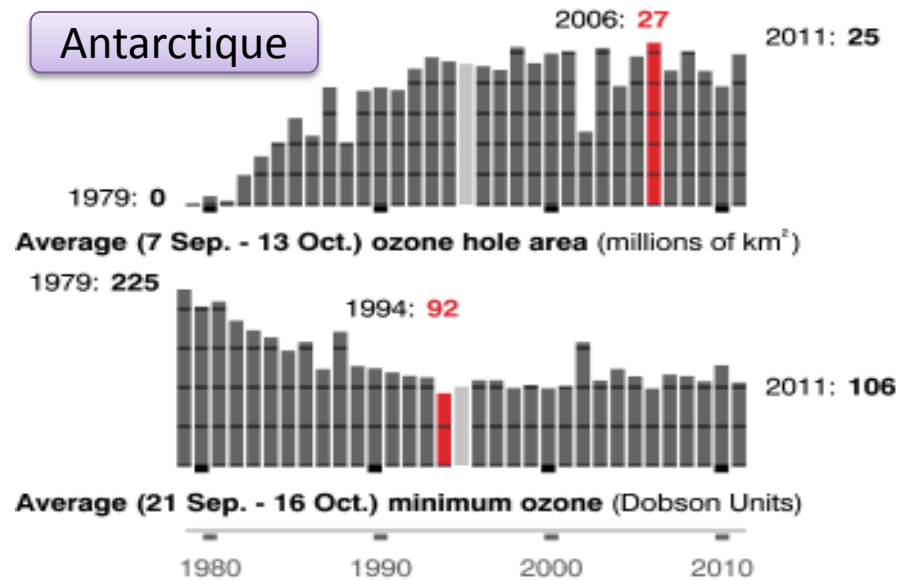
Antarctique 26 fév. 2012



Total Ozone (Dobson Units)  
110 220 330 440 550

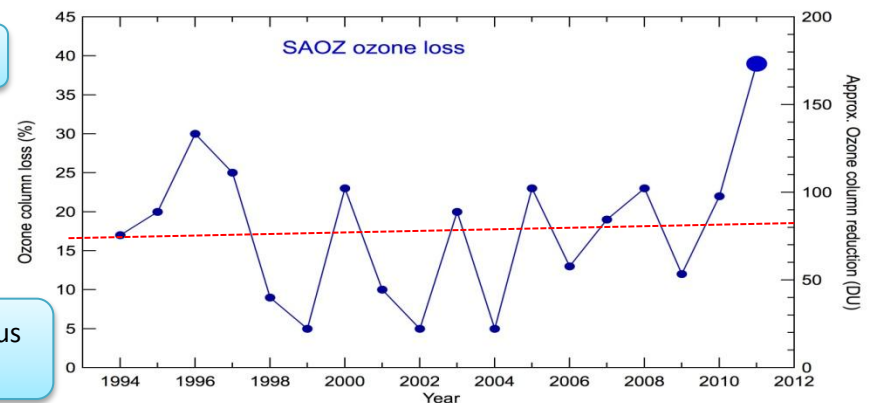
la perte d'ozone a dépassé 80% à plus de 18-20 km d'altitude fin 2011

Antarctique



Note: No data were acquired during the 1995 season

Arctique



# 3- Les Particules en suspension dans l'air: les aérosols

# Les différentes particules (de 10 nm à 100 $\mu\text{m}$ )

## Pollens

(par vents)

## particules minérales

(abrasion et transport par vents)

## particules carbonées

(combustions, freins, pneus)

sols: Mg, Al, Ca, Ti, Fe

industries/incinération: Cu, Zn, K, Fe, Mn, Pb

+ carbonées

Combustion huiles

V, Ni, S

+ carbonées

- possibilité d'imprégnation/absorption de composés organiques -  
(par exemple **pesticides dans les champs** ou **composés chimiques**  
ou **solvants industriels**)

## Taille des particules:

**PM 10**: 50% des particules sont inférieures à **10  $\mu\text{m}$**

**PM 2,5**: 50% des particules sont inférieures à **2,5  $\mu\text{m}$**

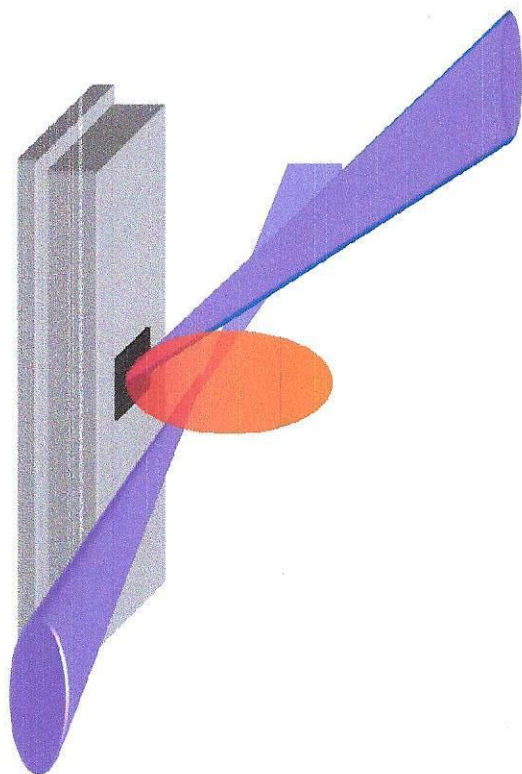
## Caractérisation globale des particules **sur filtres**

- 1) Analyse **organique** par ablation et désorption laser couplée à la Spectrométrie de Masse.
- 2) Analyse **minérale** par microscopie à balayage couplée à la fluorescence X
- 3) Analyse **élémentaire et ou isotopique** par ablation laser couplée à une torche à plasma. (ICP-MS)

# Analyse des HAP au sein des particules issues de la combustion

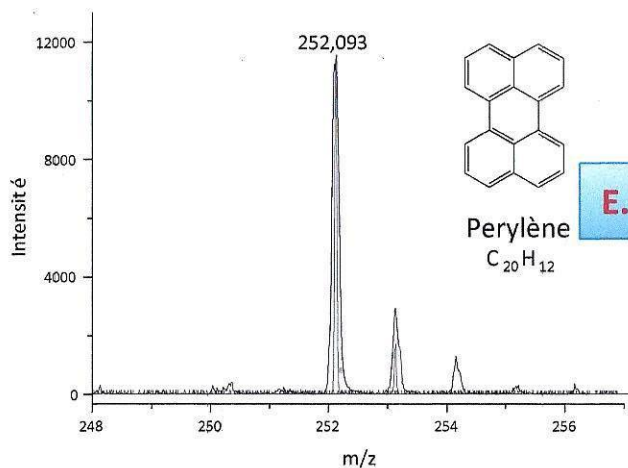
## Mécanismes d'ionisation laser : processus à deux photons

En rouge processus monophotonique (par exemple 10,5 eV)

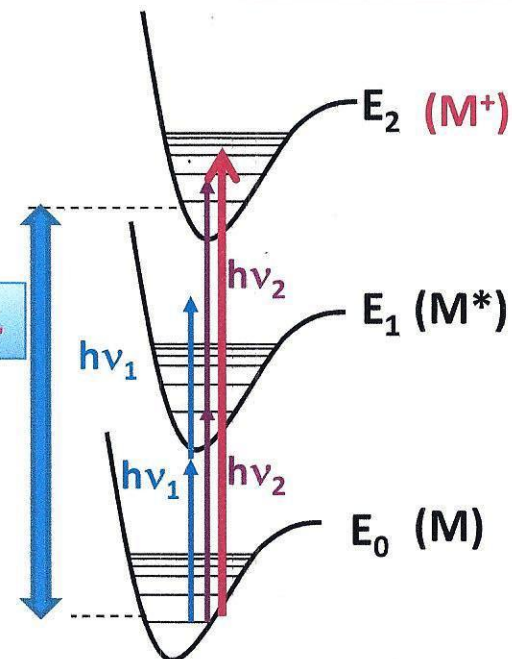


Laser Nd:YAG  
(266 nm, E = 4,66 eV)

Laser Nd:YAG (266 nm, E = 4,66 eV)  
Laser N<sub>2</sub> (337 nm, E = 3,68 eV)



Résolution spectrale  
 $m/\Delta m > 10\ 000$



$2xh\nu_2 > EI (HAP)$

$2xh\nu_1 < EI (HAP)$

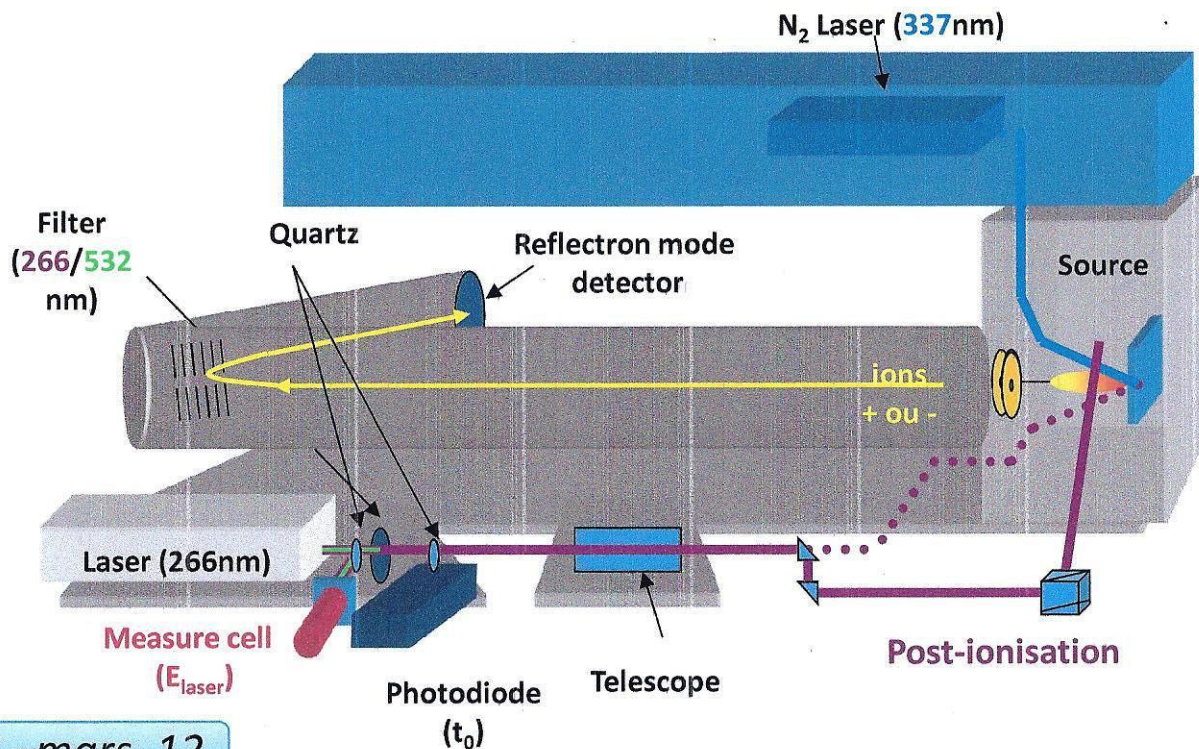
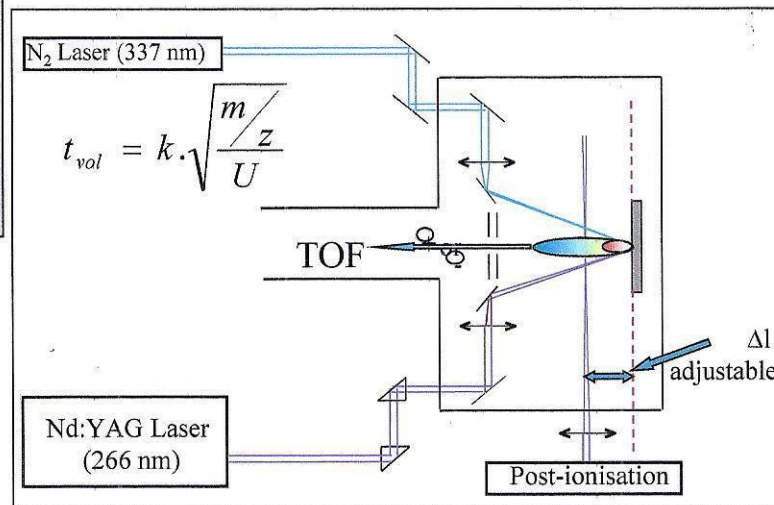
Insuffisant pour ioniser



# Instrumental Development for Direct Laser Desorption and Two-step laser mass spectrometry

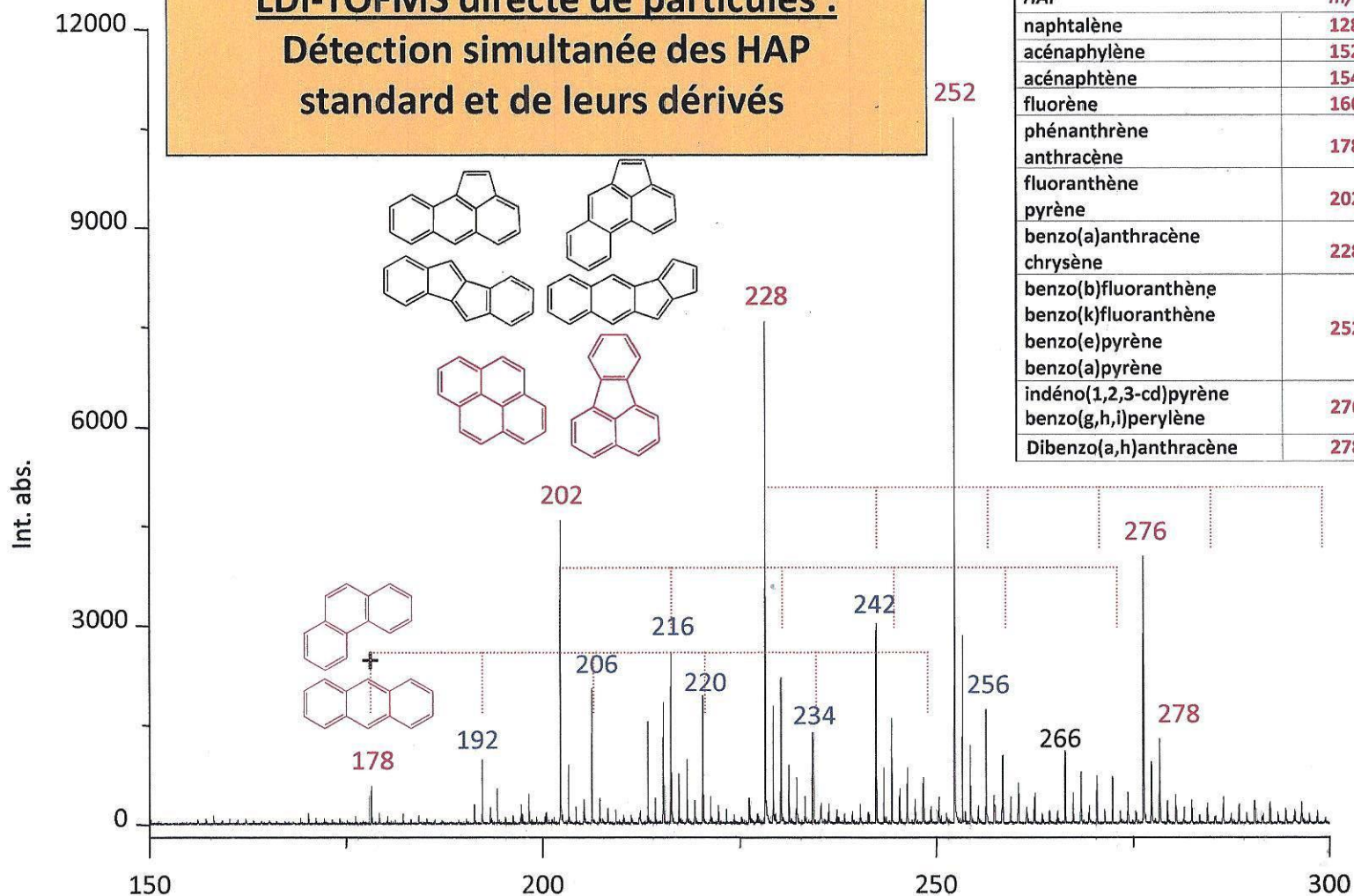


J.-F. Muller & al., Proceeding of 51<sup>st</sup> Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Montréal 2003.



# Analyse de particules (Injecteur pompe) (266 nm)

**LDI-TOFMS directe de particules :**  
**Détection simultanée des HAP**  
**standard et de leurs dérivés**



Analyse GC/MS (Micropolluants)

HAP	m/z	1km Urbain, moteur froid ng/éch.
naphtalène	128	13,85
acénaphylène	152	< 4
acénaphène	154	< 4
fluorène	166	< 4
phénanthrène		10,48
anthracène	178	< 4
fluoranthène		< 10
pyrène	202	16,45
benzo(a)anthracène		< 4
chrysène	228	< 10
benzo(b)fluoranthène		10,44
benzo(k)fluoranthène	252	< 10
benzo(e)pyrène		< 4
benzo(a)pyrène		< 10
indéno(1,2,3-cd)pyrène	276	10,15
benzo(g,h,i)perylène		20,15
Dibenzo(a,h)anthracène	278	< 4

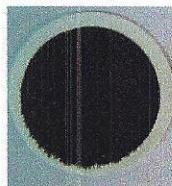
# Effet de l'ensemble Catalyseur/FAP



## Sans ensemble Catalyseur + FAP

Vitesse stabilisée  
(100 km/h)

## Avec ensemble Catalyseur + FAP

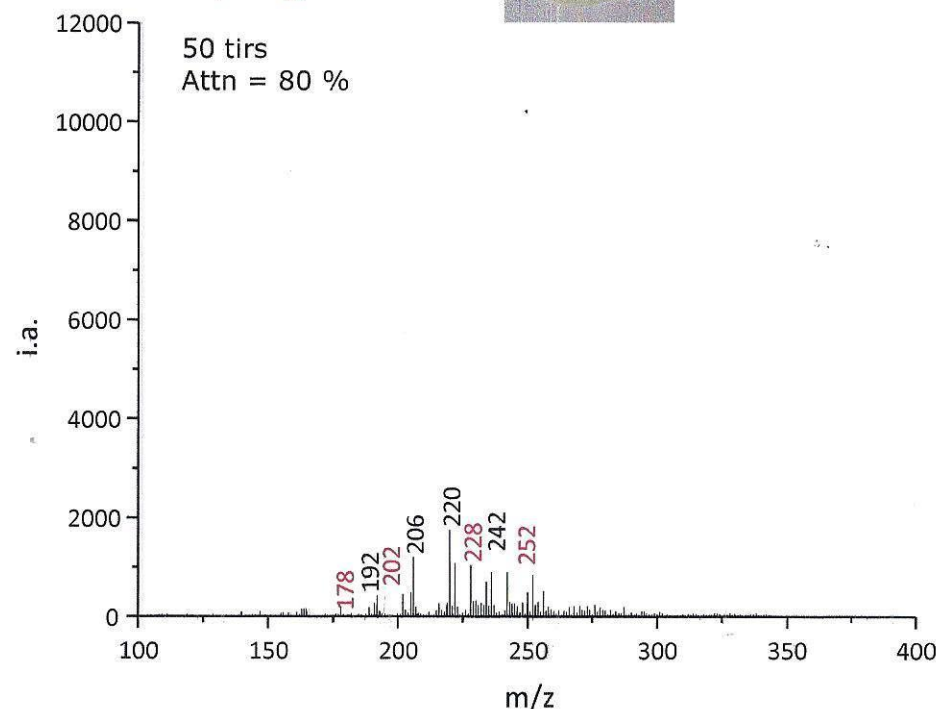
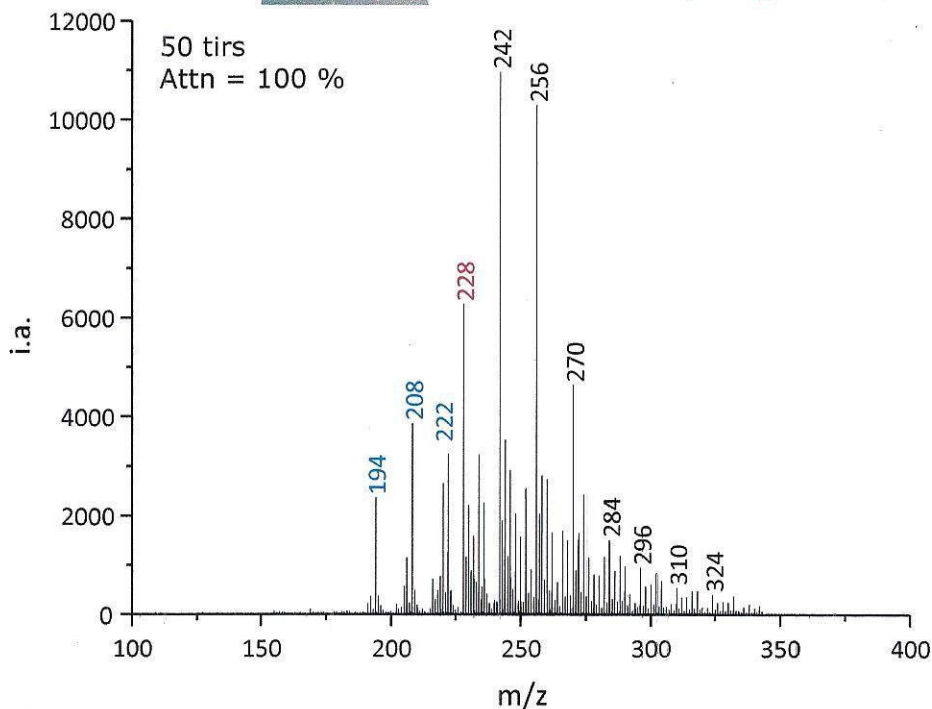
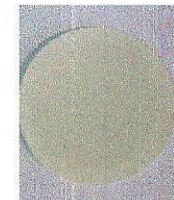


**Particules : 521 mg/test**  
CO : 19,910 g/test  
CO<sub>2</sub> : 1094,70 g/test  
**HC : 2,190 g/test**  
NOx : 3,922 g/test

-96,5 %

**Particules : 18 mg/test**  
CO : 0,128 g/test  
CO<sub>2</sub> : 1095,06 g/test  
**HC : 0,237 g/test**  
NOx : 3,761 g/test

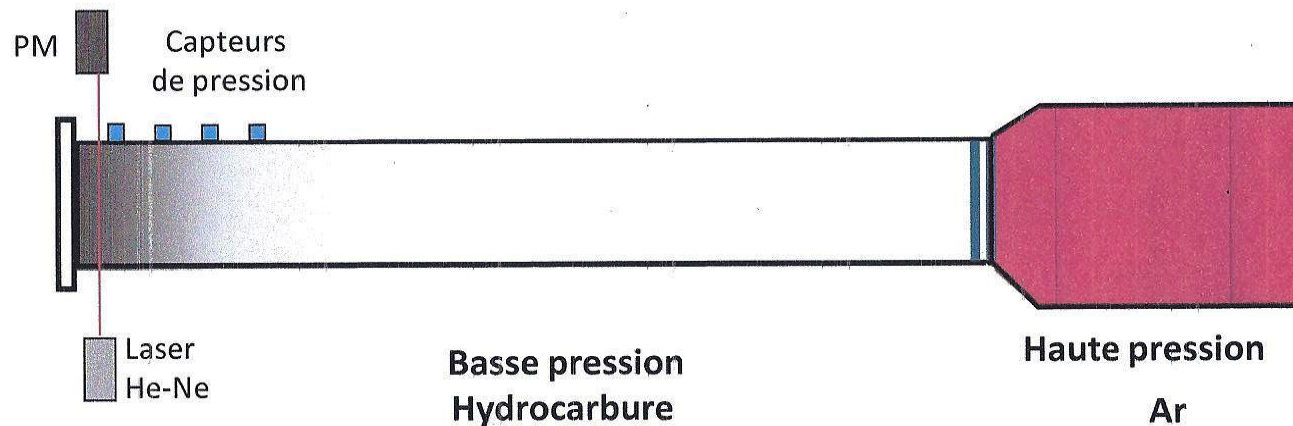
-89,2 %



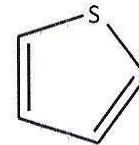
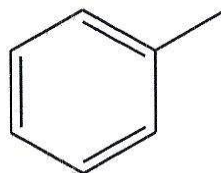
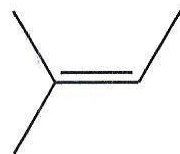
**LDI-TOFMS directe de particules :**  
**Etude de l'efficacité et de la sélectivité de la catalyse**

# Tube à Choc (Université d'Orléans – CNRS)

- Suies modèles formées par onde de choc:

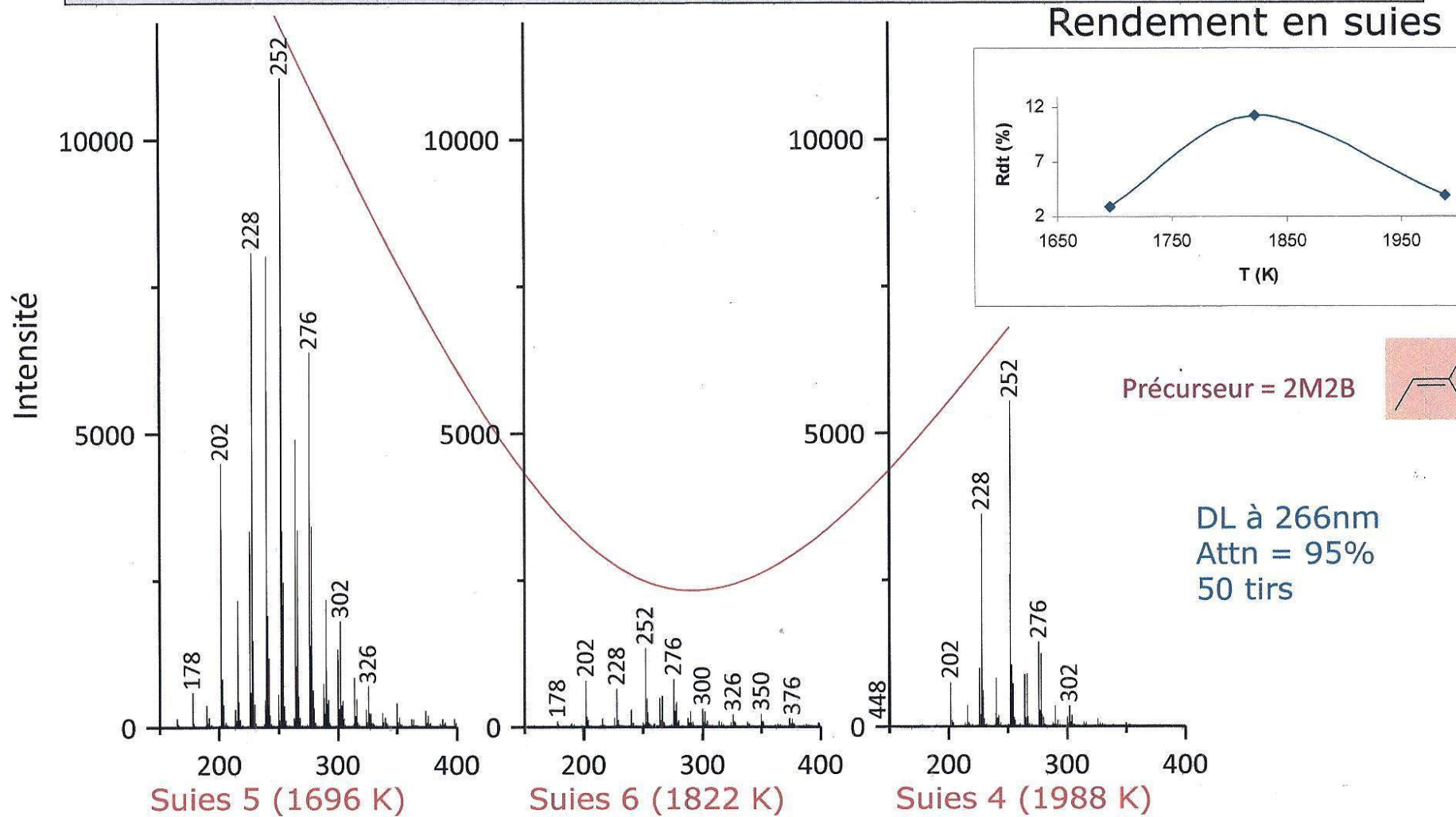


- Élévation brutale de la température (1500-2500 K)
- Simulation des conditions de formation des particules dans un moteur
- Etude de différents hydrocarbures précurseurs :



Gazole de synthèse  
Fischer-Tropsch  
(mélange d'alcane)

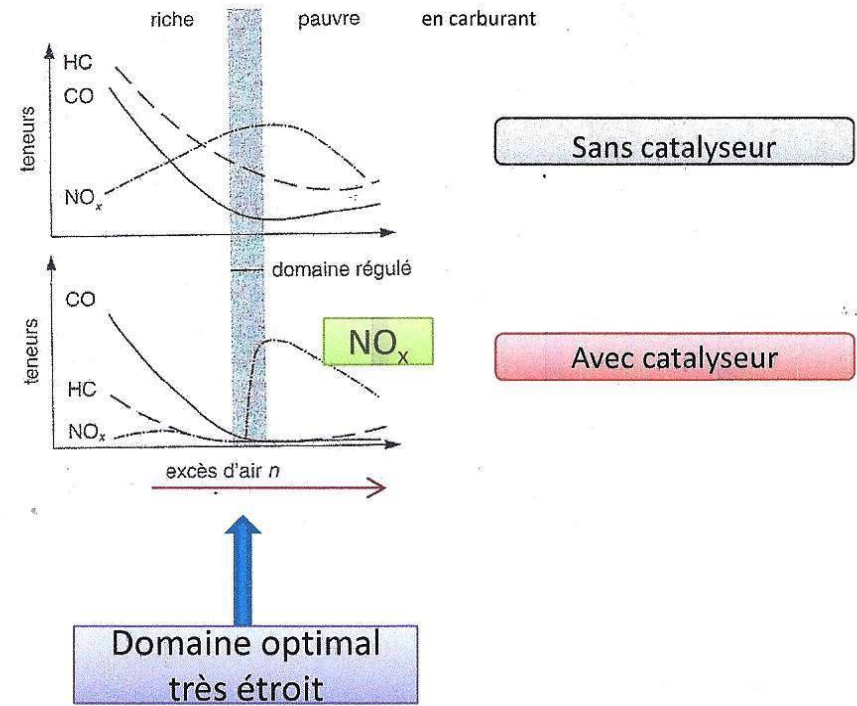
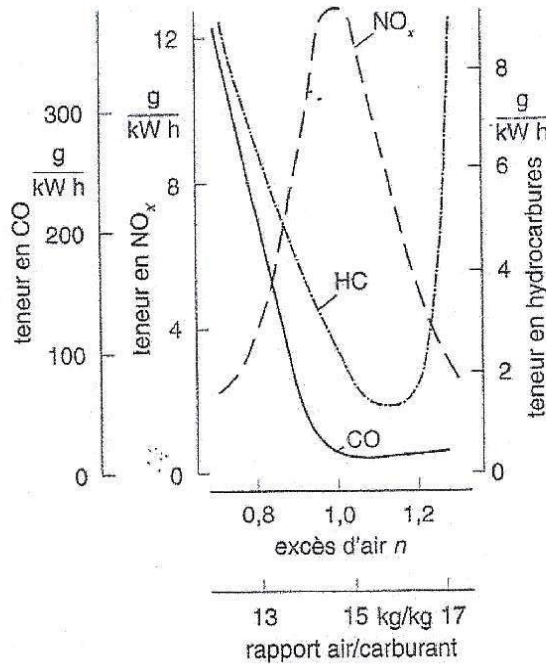
# Effet de la température en pyrolyse (pas d'O<sub>2</sub>) (thèse G. Frache)



**LDI-TOFMS :**  
Etude de l'influence de la température sans oxygène  
→ HAP = précurseur des suies

# Recherche des conditions optimales de combustion d'un moteur

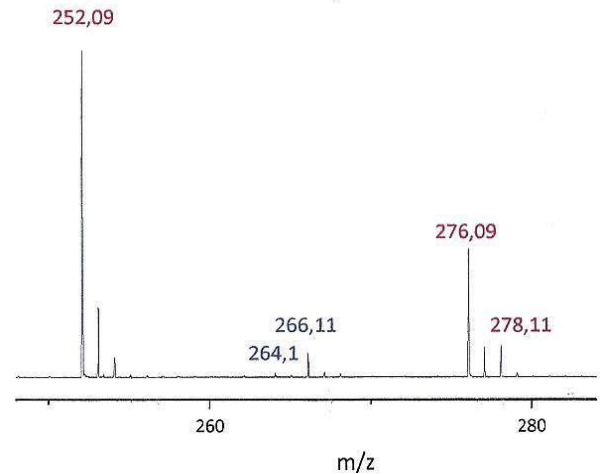
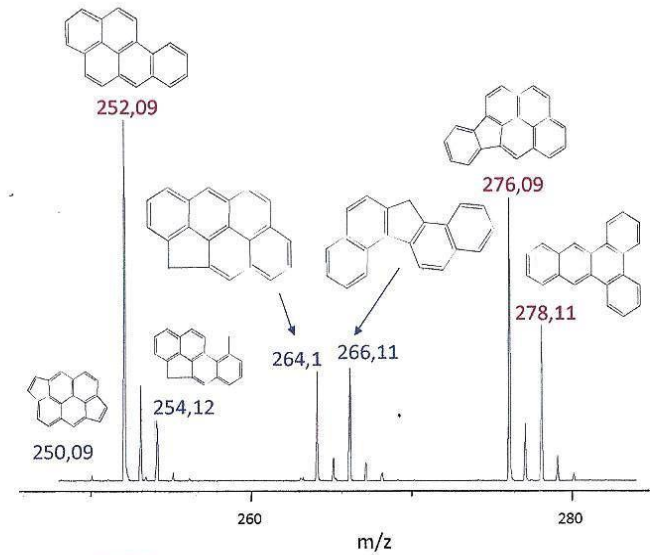
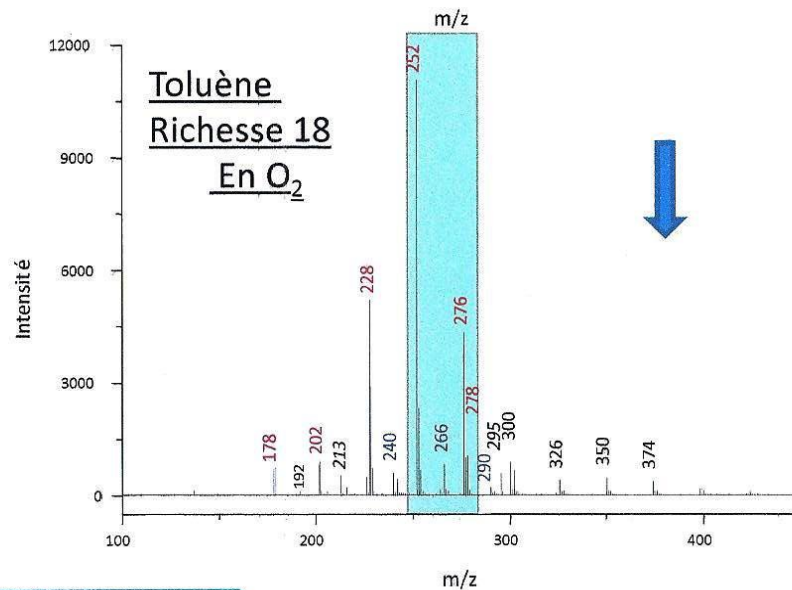
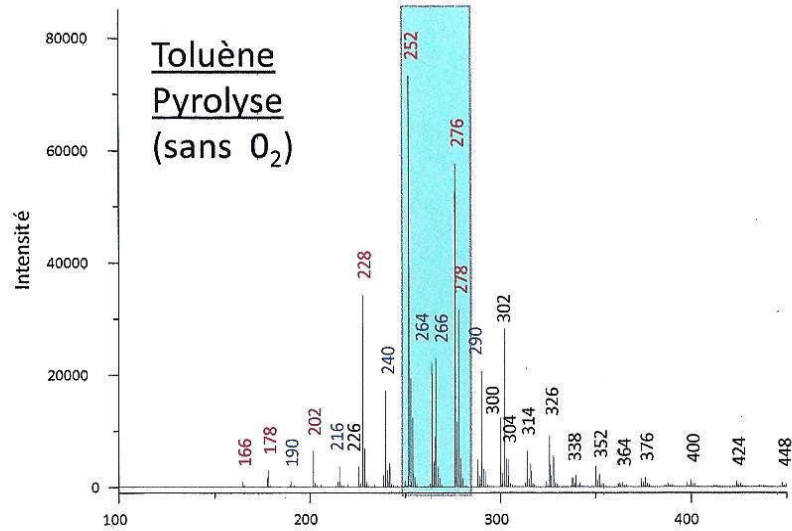
exemple de courbe d'émission  
pour un moteur donné sans catalyseur



$n = \text{quantité d'air fournie} / \text{quantité d'air pour une combustion complète}$

# Effet de la richesse en O<sub>2</sub>

(thèse G. Frache 2006)



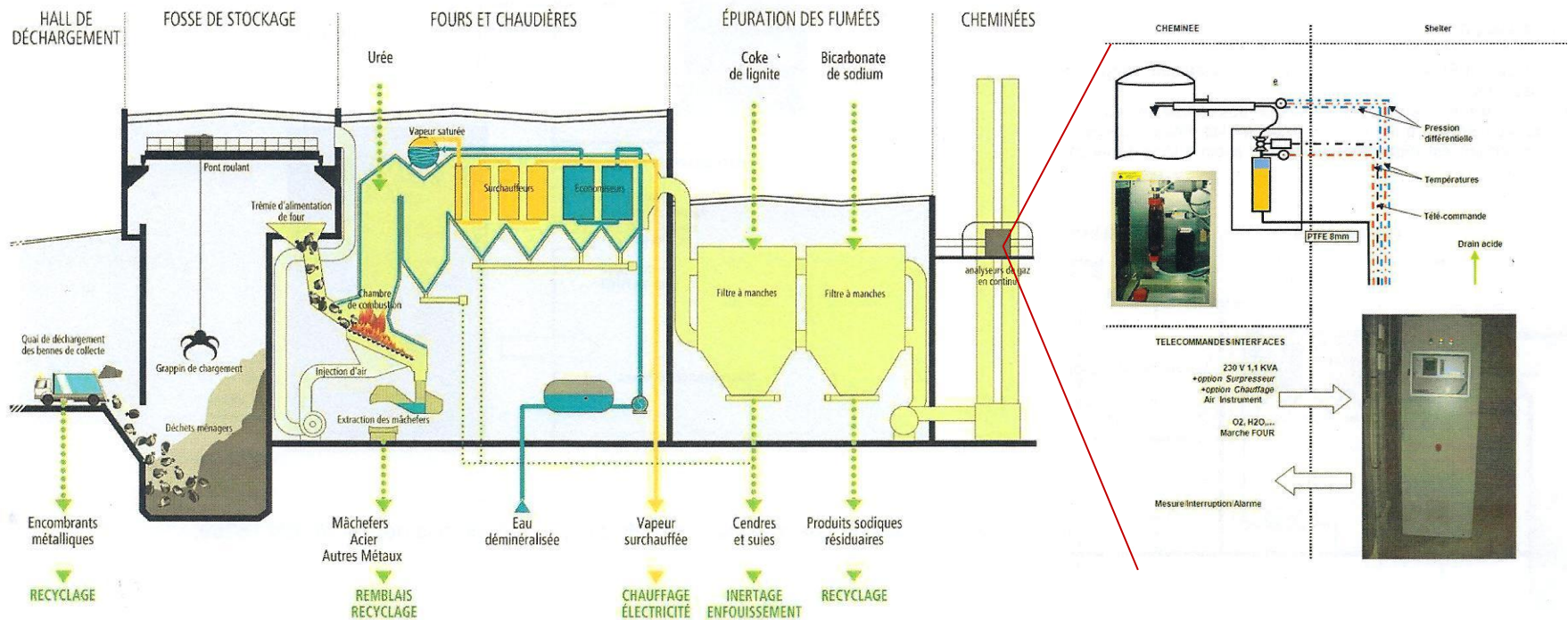
**Mécanismes type C3  
favorisés en pyrolyse**

# 4 – Contrôle des émissions et de la Qualité de l'Air



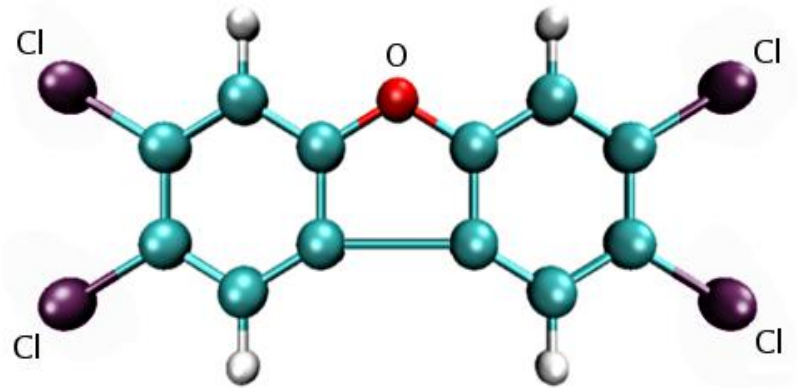
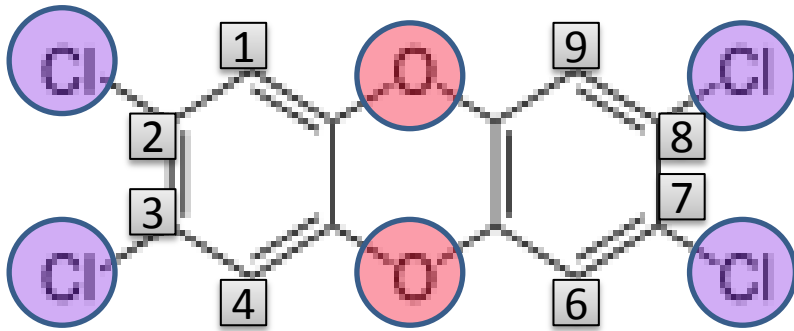
# 4- Contrôle des dioxines à l'émission (cheminée d'une usine d'incinération des déchets ménagers)

## HAGANIS de Metz Métropole



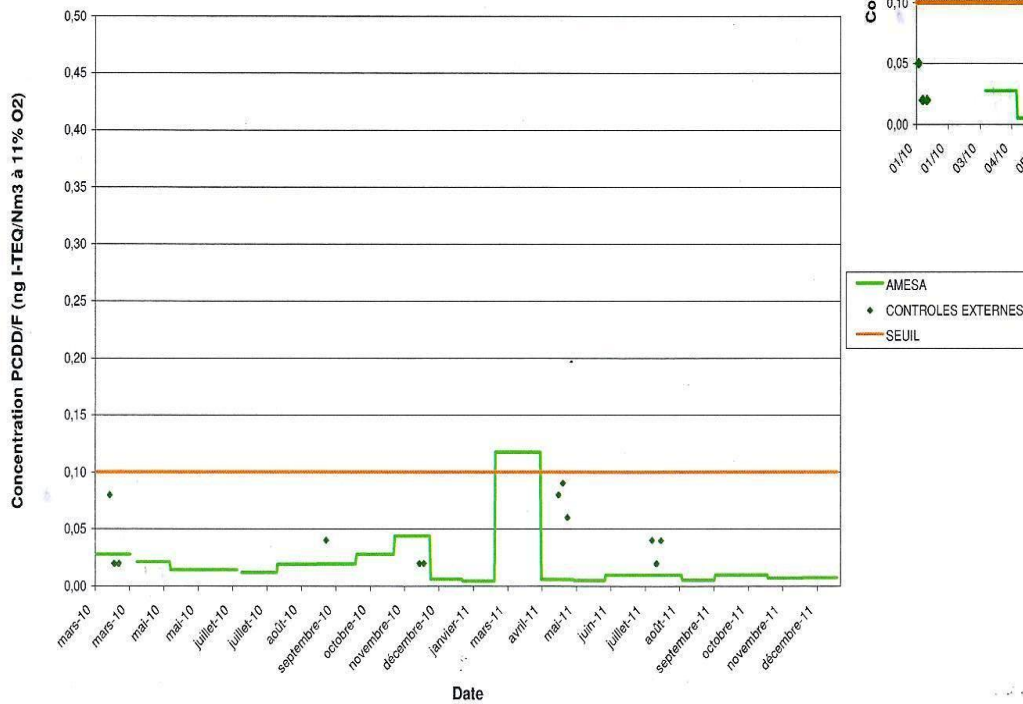
Synoptique d'une ligne d'incinération

# Les Dioxines et Furannes polychlorés

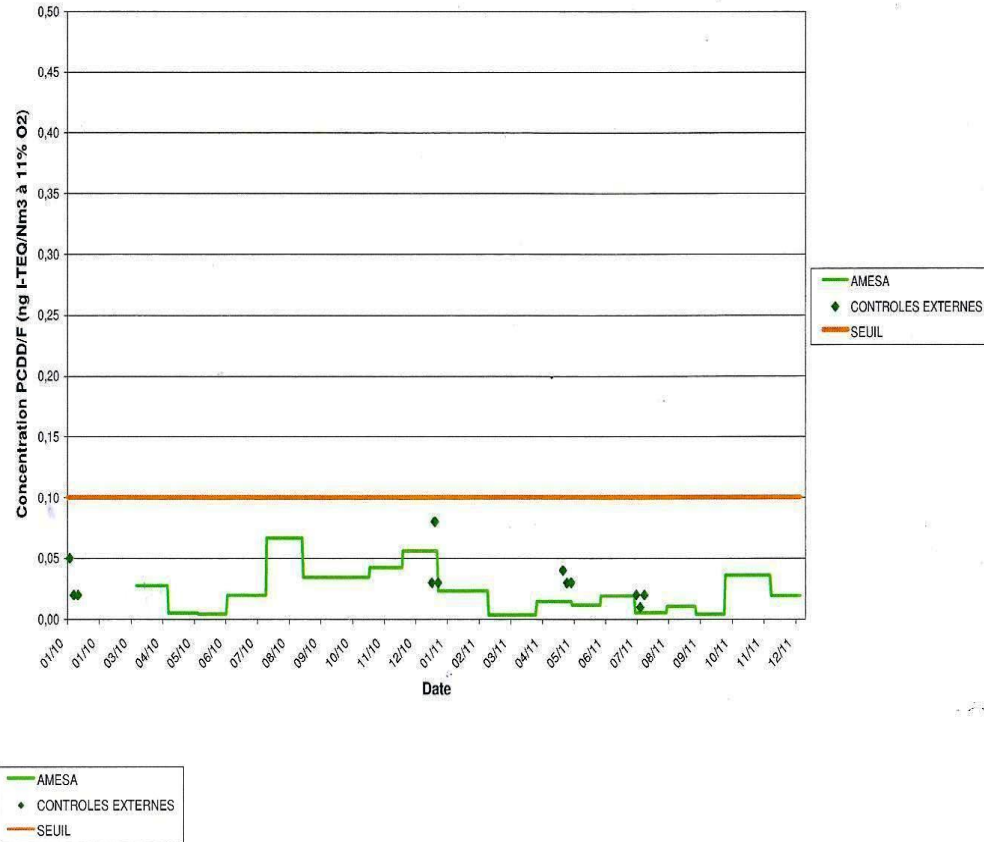


# Analyse des dioxines/ furannes sur les 2 lignes HAGANIS de mars 2010 à déc.2011

Evolution des conc - UVE Ligne 1

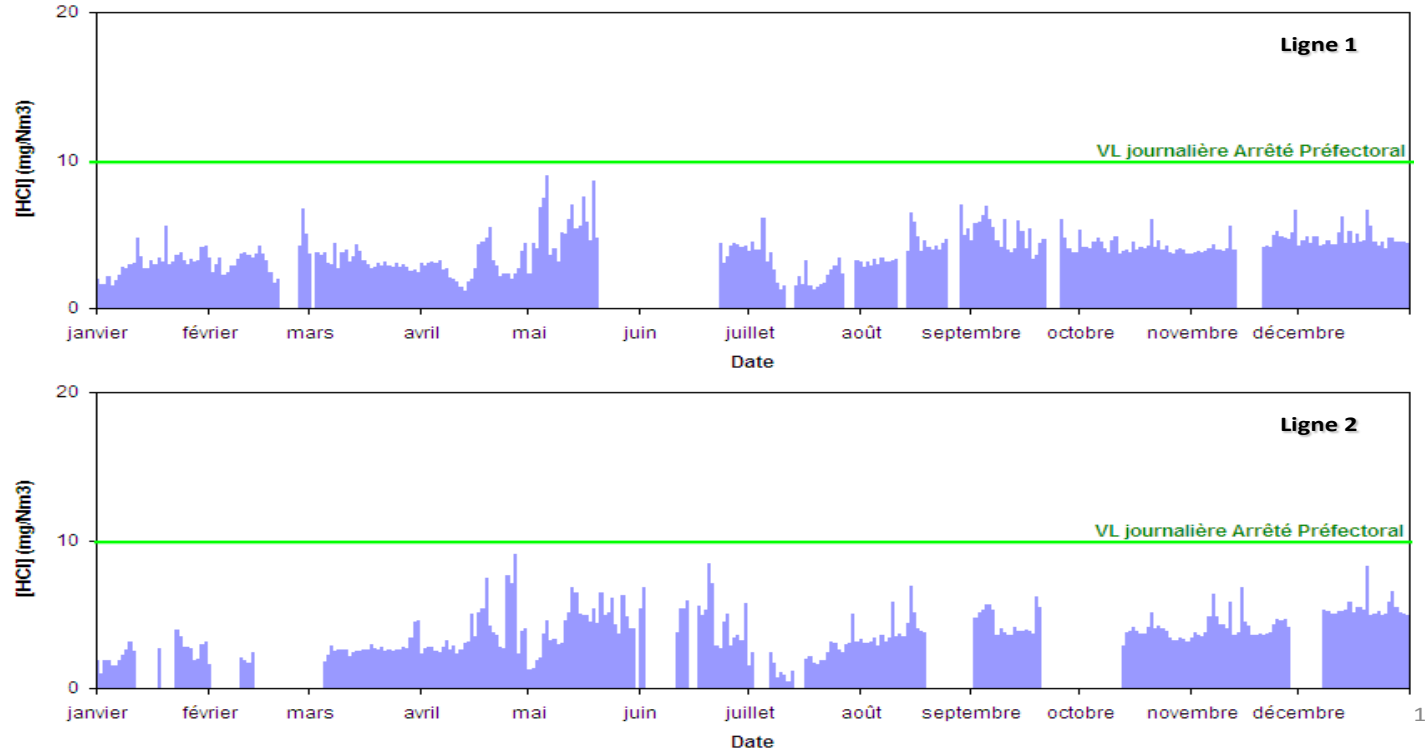


Evolution des concentrations en dioxines/furanes à l'émission - UVE Ligne 2



# Rejets d'HCL sur les 2 lignes HAGANIS

## LES REJETS ATMOSPHERIQUES Autosurveillance HCL sur les deux lignes en 2010



# Air Lorraine:

## Association agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air

### 1 Conseil d'Administration comportant 4 collèges:

- 1-Les Préfets et Services de l'Etat
- 2-Les Collectivités locales et territoriales
- 3-Les Emetteurs (transporteurs, industriels...)
- 4-Les Associations de protection de l'environnement et des consommateurs et personnalités qualifiées

### 1 Conseil scientifique: personnalités qualifiées

### Les missions:

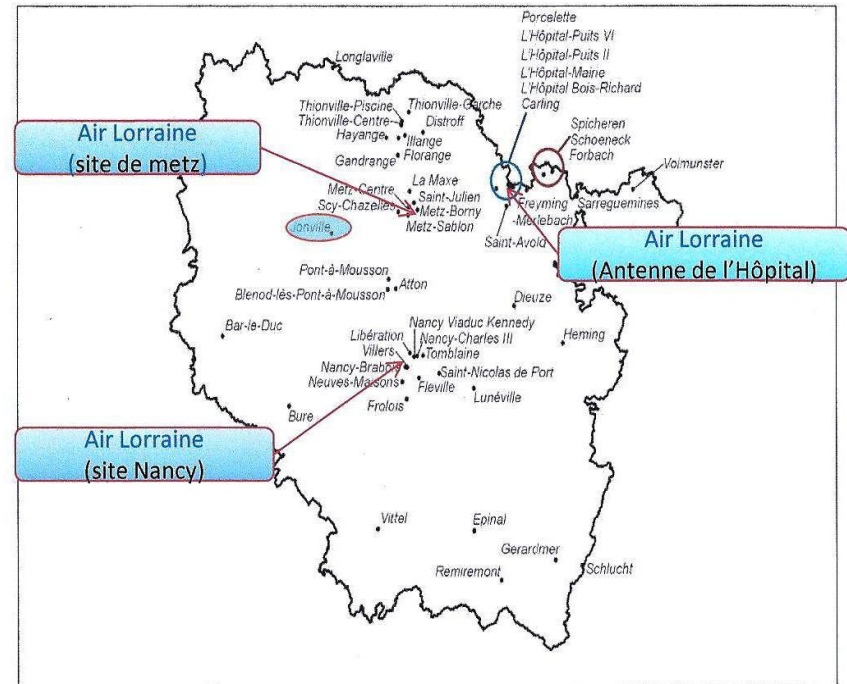
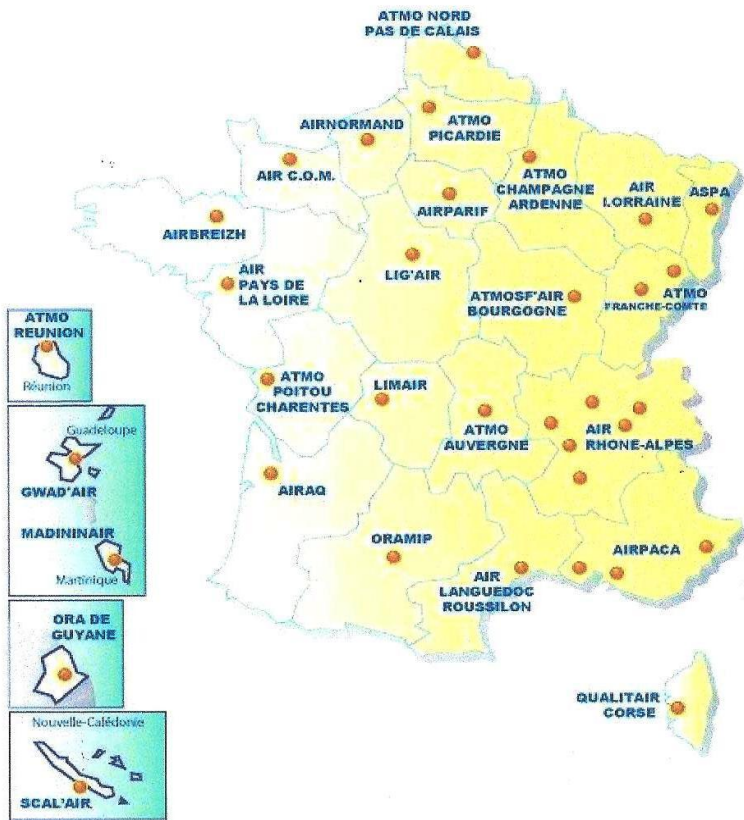
- 1-Mise en œuvre de la surveillance et de l'information sur la qualité de l'air
- 2-Diffusion des résultats et des prévisions
- 3-Transmission aux préfets des informations relatives aux dépassements ou prévisions de dépassements des seuils d'alerte et de recommandations.

L'indice ATMO: les particules fines (**PM10**) , le dioxyde de soufre (**SO<sub>2</sub>**), le dioxyde d'azote (**NO<sub>2</sub>**), l'ozone (**O<sub>3</sub>**).

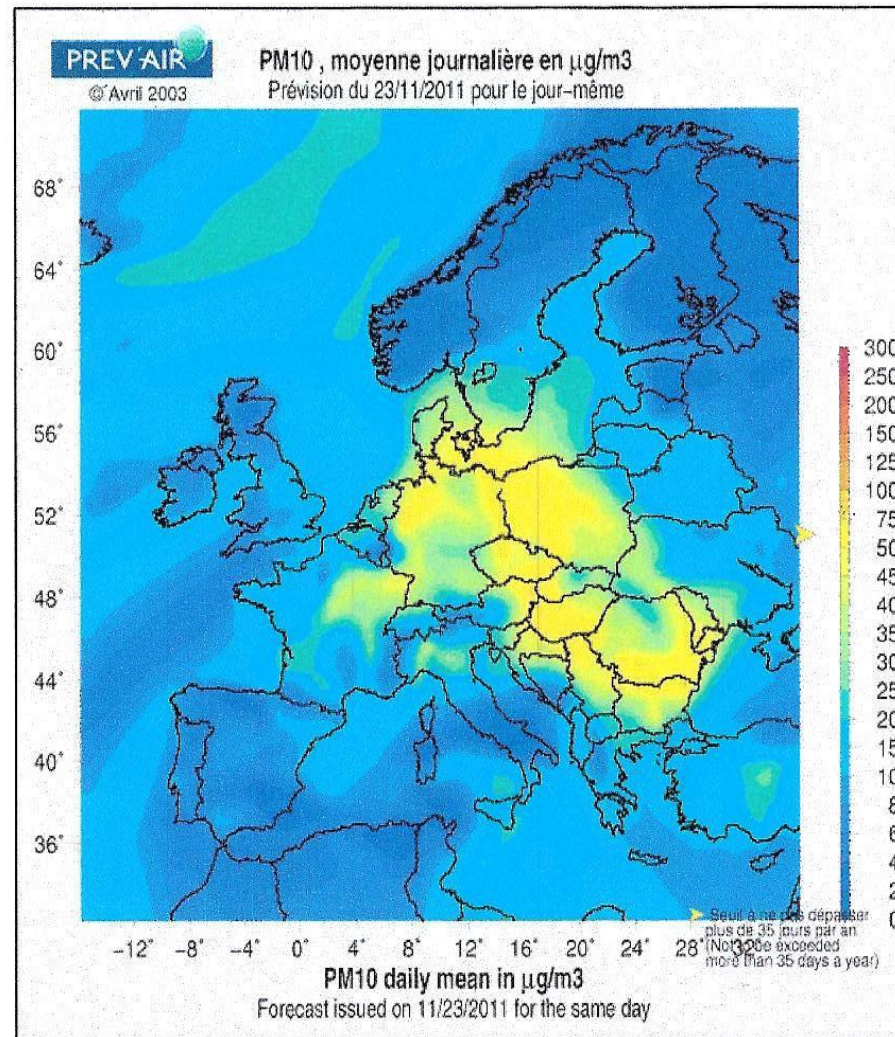
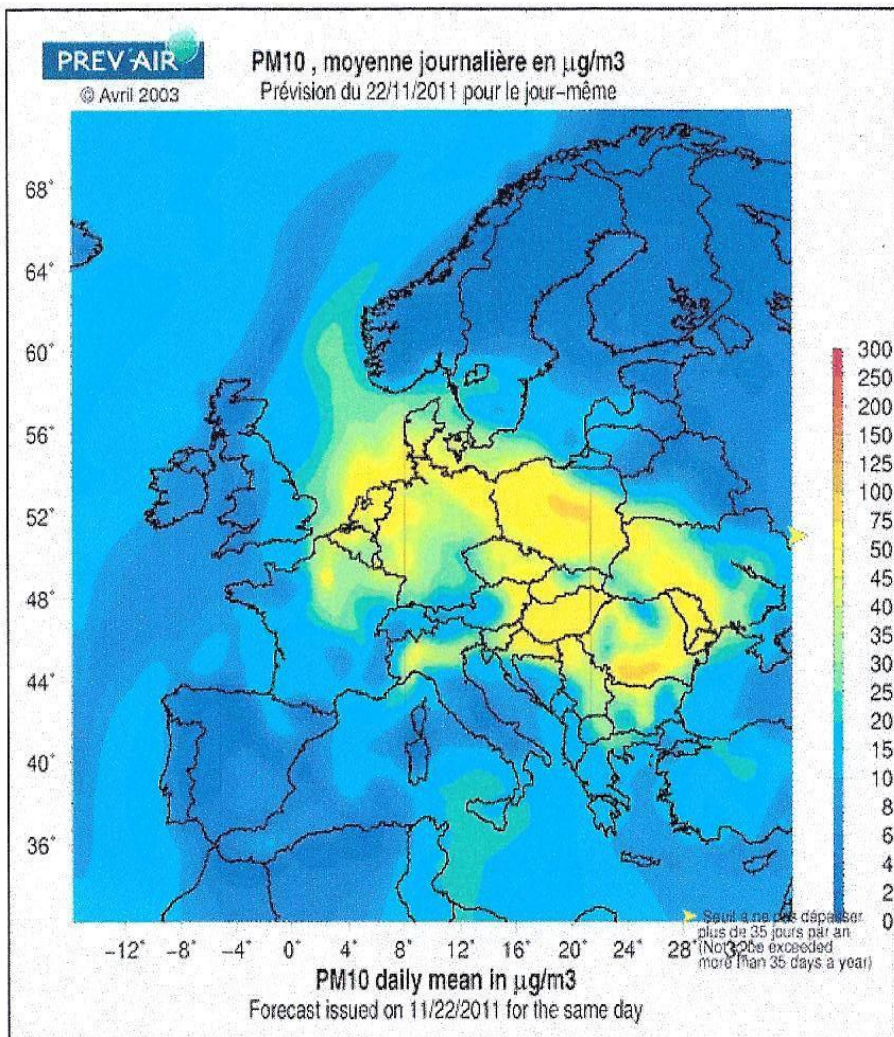
Certaines stations analysent en plus; monoxyde de carbone (**CO**), les hydrocarbures aromatiques (**Bz**)

**1Président, 1 Vice - Président, 1 Directeur, 1 Directeur Adjoint, 24 personnes, 2 sites et une antenne**

# Les Associations agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) (28 dont Air Lorraine)

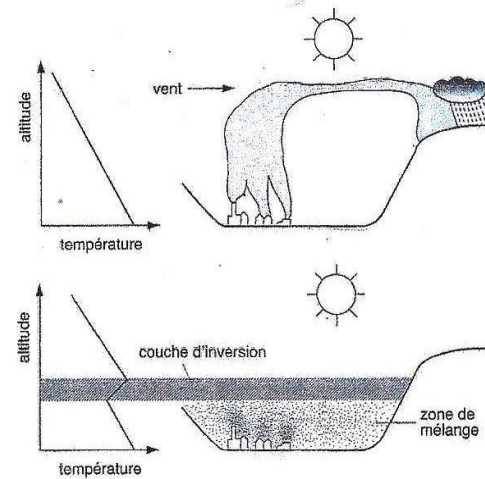
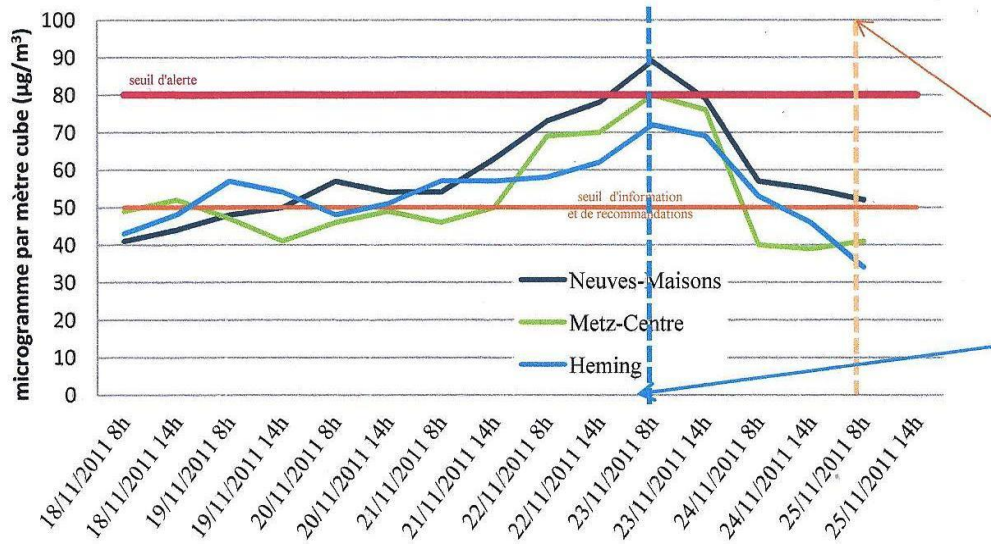


# Prévisions des PM10 au niveau européens les 22 et 23 novembre 2011 (*données Air lorraine*)



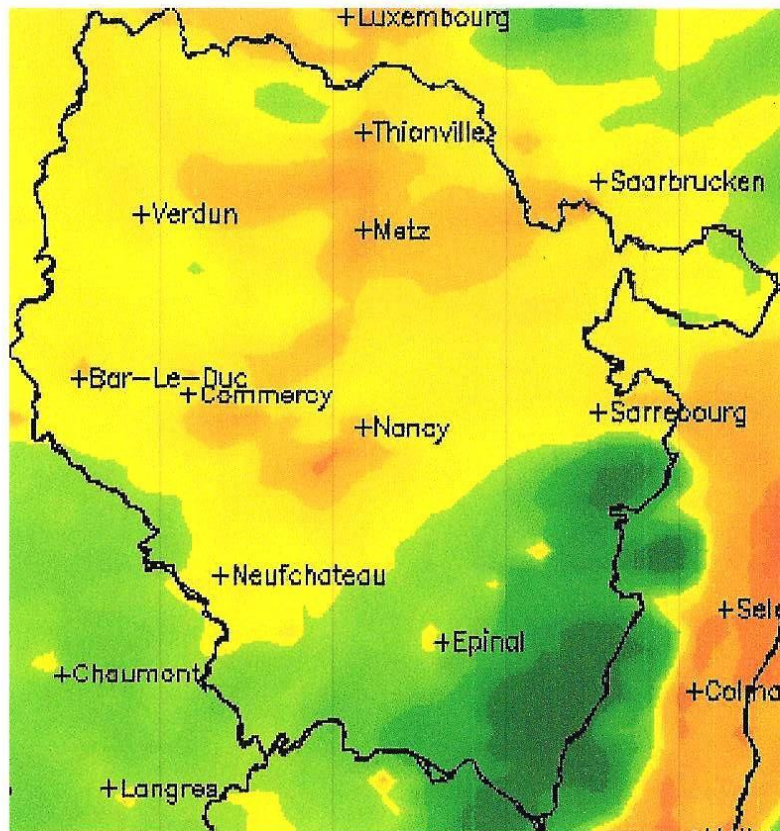
# Situation anticyclone sur la Lorraine les 22 et 23 novembre 2011 (*données Air lorraine*)

Evolution des moyennes sur 24 heures  
en particules fines  $PM_{10}$  calculées à 8h et 14h

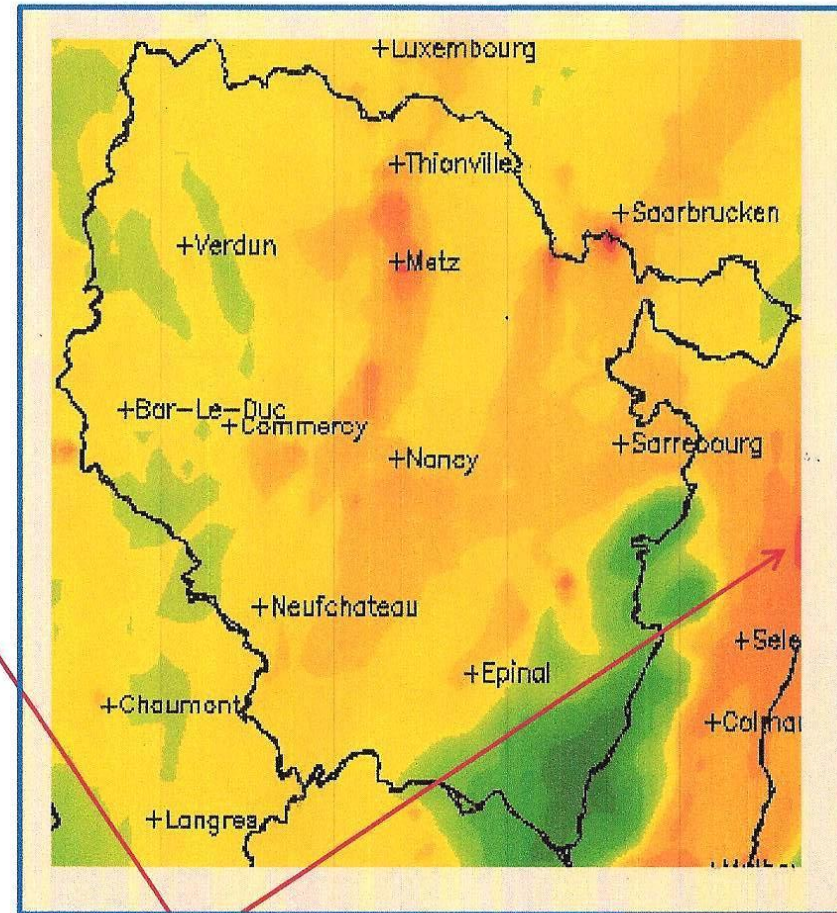




# Répartition des particules PM10 les 22 et 23 novembre 2011 en Lorraine et Alsace (*Données Air Lorraine*)



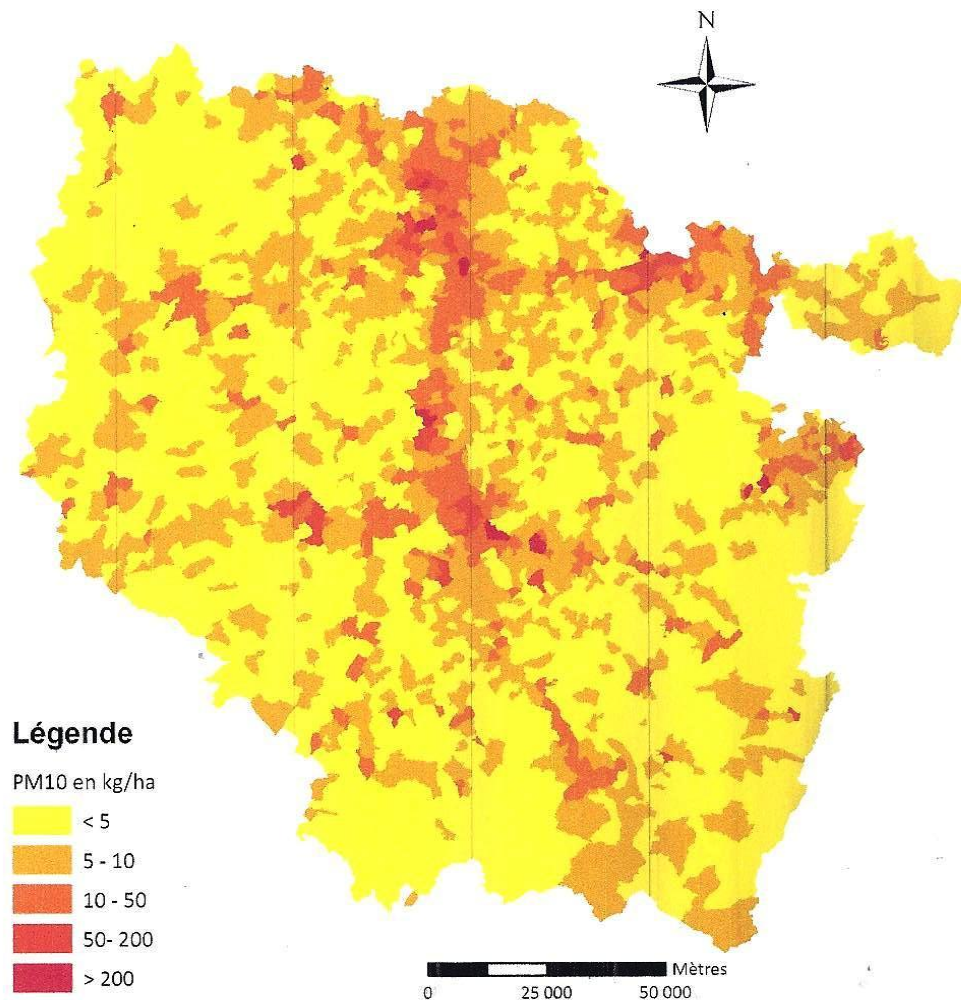
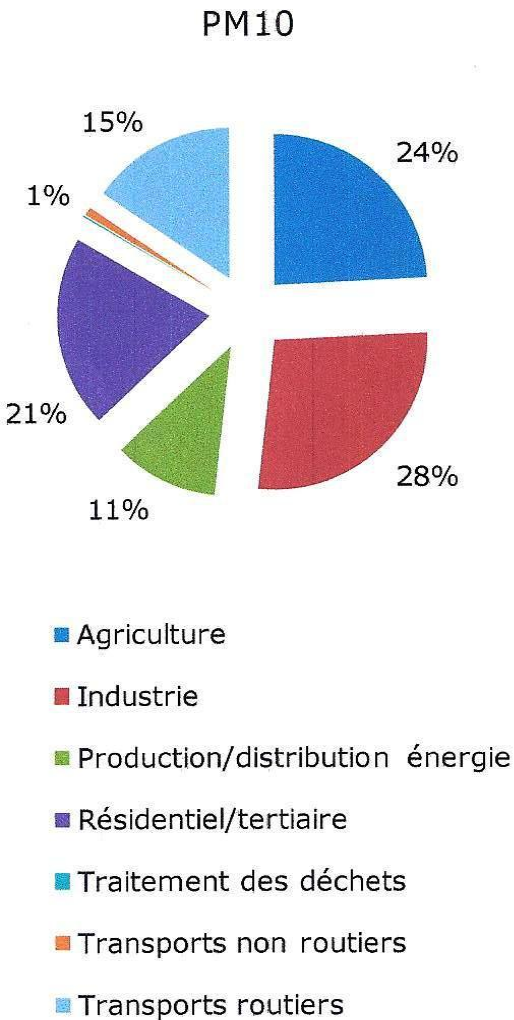
22 nov.



23 nov.

Strasbourg

# Répartition des Particules PM 10 sur la Lorraine toutes émissions confondues (Données Air Lorraine)



# Conclusion

## A l'échelle Mondiale:

En dehors de la maîtrise du taux d'émission du **dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)**, toujours indispensable, il est nécessaire de réduire les émissions de **trois autres polluants à plus faible durée de vie** et contribuant cependant au réchauffement climatique:

- 1)- Le méthane (**CH<sub>4</sub>**),
- 2)- Les particules carbonées (« **black carbon** »),
- 3)- Les hydrocarbures fluorés (**HFCs ou « HydroFluoroCarbons »**),

si l'on veut rester en dessous de **+2° C** de réchauffement global, c'est-à-dire en dessous d'une température de moyenne de **+16° C à l'échelle du globe**. Au-delà, de nombreux spécialistes craignent une irréversibilité des processus avec des conséquences dramatiques à l'échelle du monde.

Notre monde pourrait devenir une « cocotte minute »

**Cf. UNEP (United Nations Environment Programme)**

# CONCLUSION (Suite)

- A l'échelle locale:
  - Avantager les **véhicules propres**: diesels avec FAP; véhicules hybrides et électriques. Transports en communs si possibles électriques.
  - Poursuivre l'effort de dépoussiérage et absorption des gaz dangereux (acides, métaux lourds vaporisés, dioxines,...etc.) des principaux **émetteurs industriels**.
  - En agriculture, développer la maîtrise des épandages de **pesticides** et encourager le traitement des **effluents** ( production de biogaz et de compost);
  - Contrôler régulièrement les installations utilisant des **HFCs** (air conditionné).

# Envoi

L'année 2013 sera année de L'air. Ce sera une bonne occasion de mieux faire connaître la l'Atmosphère et de mobiliser la communauté scientifique sur les enjeux du futur la concernant

JFM remercie vivement les personnels de direction d'Air Lorraine et d'HAGANIS pour les documents respectifs s'y rapportant .