

UPE

Proposition de sujet de thèse pour la rentrée 2018 – ED SIE N° 531

Merci de tout renseigner ce qui est demandé

Date limite de candidature : 31/12/2018 (si financement ANR obtenu) et date limite de l'ED SIE pour candidater sur le contingent des contrats doctoraux (support ministériel).

Directeur de thèse (impérativement HDR) : Bénédicte PICQUET-VARRAULT

Co encadrement :

Modalités d'encadrement, de suivi de la formation et d'avancement des recherches du doctorant :

Le doctorant travaillera au LISA sous la direction de Bénédicte Picquet-Varrault. Pour les besoins de sa recherche, il sera préalablement formé aux techniques de la simulation expérimentale (chambres de simulation atmosphérique et leur parc analytique) par son encadrante ainsi que par les ingénieurs du département technique du laboratoire.

L'avancement de son travail fera l'objet de points réguliers avec son encadrement. Le doctorant bénéficiera également des conseils et des échanges avec l'ensemble de l'équipe MEREIA (« Mesures Et Réactivité des Espèces d'Intérêt Atmosphérique ») du LISA au sein de laquelle il travaillera.

Son travail de thèse sera également suivi par le comité interne des thèses (CIT) du LISA constitué de plusieurs chercheurs et/ou enseignant-chercheurs du laboratoire. Il devra notamment donner plusieurs séminaires internes au LISA durant sa thèse.

Titre en français : Réactivité atmosphérique des nitrates organiques - impact sur les bilans d'ozone et la formation d'aérosols organiques secondaires

Titre en anglais : Atmospheric reactivity of organic nitrates: impact on ozone budget and secondary organic aerosol formation

Mots clés en français (2 minimum et jusqu'à 6) : nitrates organiques, simulation expérimentale, chimie atmosphérique

Mots clés en anglais (2 minimum et jusqu'à 6) : organic nitrates, experimental simulation, atmospheric chemistry

Présentation détaillée du projet doctoral en français :

Les nitrates organiques sont des composés clés de la chimie atmosphérique car d'une part, ils constituent les principales espèces réservoirs d'oxydes d'azote dans l'atmosphère et d'autre part, ils représentent une fraction importante de l'aérosol organique atmosphérique. Les nitrates sont formés dans des zones riches en NOx (telles que des zones urbaines) par la dégradation des composés organiques volatils (COV). Parmi les nitrates formés, on trouve des nitrates d'alkyle, mais également des nitrates polyfonctionnels dont la réactivité atmosphérique est très mal connue. Cette thèse vise donc à améliorer les connaissances sur la réactivité des nitrates organiques polyfonctionnels dans les différentes phases (gazeuse et condensées) afin de mieux évaluer leur impact sur le transport de l'azote réactif, sur les propriétés physico-chimiques de l'aérosol organique et ainsi sur la qualité de l'air et le climat.

Présentation détaillée du projet doctoral en anglais :

Organic nitrates are key compounds in the atmosphere as they behave as reservoirs for reactive nitrogen and represent a significant fraction of the atmospheric organic aerosol. Organic nitrates are formed in rich NO_x atmospheres (mainly in urban area) by the degradation of hydrocarbons. Despite organic nitrates represent a significant fraction of the nitrogen species, very little is known on their chemistry, in particular on their loss processes. So this PhD aims at studying the multiphase reactivity of multifunctional organic nitrates in order to assess the impact of these processes on the distribution of the reactive nitrogen, the physicochemical properties of aerosols and hence on air quality and climate.

Contexte :

Les nitrates organiques sont des composés clés de la chimie atmosphérique car d'une part, ils constituent les principales espèces réservoirs d'oxydes d'azote dans l'atmosphère et d'autre part, ils représentent une fraction importante de l'aérosol organique atmosphérique. Les nitrates sont formés dans des zones riches en NO_x (telles que des zones urbaines) par la dégradation des composés organiques volatils (COV). Parmi les nitrates formés, on trouve des nitrates d'alkyle, des nitrates de peroxyacyle (PANs) mais également des nitrates organiques polyfonctionnels tels que des hydroxynitrates, des carbonylnitrates et des dinitrates, qui représentent une fraction significative des nitrates totaux dans l'atmosphère (Fischer et al., 2000; Kastler et al., 2000).

Les nitrates organiques présentent généralement des durées de vie suffisamment longues pour être transportés sur de grandes distances et permettre l'apport d'azote réactif dans des zones rurales, peu émettrices. Ils influencent ainsi significativement la distribution des NO_x et les niveaux d'ozone à l'échelle régionale (Horowitz et al., 2007; Browne et al., 2013; Mao et al., 2013). Par ailleurs, plusieurs études ont montré que les nitrates organiques (en particulier les nitrates polyfonctionnels) sont bien moins volatils que leurs précurseurs ou sont suffisamment solubles pour être transférés dans les phases condensées (aérosols, phase aqueuse) après leur formation en phase gazeuse (Kames and Schurath, 1992; Treves et al., 2000; Ng et al., 2008; Perraud et al., 2010; Lee-Taylor et al., 2011; Perring et al., 2013). Une étude récente sur la composition chimique de l'aérosol organique dans l'air ambiant a montré que 17-23% des molécules présentes dans l'aérosol contiennent un groupement -ONO₂ (Rollins et al., 2012). Les nitrates organiques peuvent donc affecter significativement les propriétés physico-chimiques et la chimie des phases condensées et avoir ainsi un impact sur la qualité de l'air et le climat.

Un des éléments clés à considérer pour évaluer l'impact des nitrates organiques sur la chimie atmosphérique est leur durée de vie atmosphérique qui détermine leur capacité à transporter l'azote réactif sur de longues distances. Or, la connaissance des puits des nitrates organiques dans les différentes phases reste très lacunaire pour les espèces polyfonctionnelles. Cette thèse vise donc à mieux comprendre ces processus.

Ce travail de thèse contribuera au projet MULTI-NITRATES (2016-2019), financé par le CNRS (programme LEFE-CHAT de l'INSU) ainsi qu'au projet MONAQC2 qui a fait l'objet d'une demande à l'ANR en 2018. Ces deux projets sont menés en collaboration avec des partenaires français, le LCE (Marseille), ICARE (Orléans) et l'ICR (Marseille) et un partenaire étranger, le Belgian Institute for Space Aeronomy (Bruxelles, Belgique).

Méthode :

Les vitesses et les mécanismes de ces réactions seront étudiés en réalisant des expériences dans des chambres de simulation atmosphérique qui sont des réacteurs de très grande taille permettant de simuler les processus chimiques atmosphériques dans des conditions expérimentales très réalistes. Le LISA dispose de deux chambres de simulation qui sont chacune équipées d'un puissant parc analytique permettant un suivi en temps réel de la phase gazeuse et particulière des mélanges réactionnels complexes (spectrométrie in situ IRTF et UV-visible, spectrométrie de masse, techniques d'analyse chromatographique, compteurs à particules).

Ce travail de thèse comportera plusieurs volets :

- 1- La synthèse en laboratoire des nitrates polyfonctionnels : l'un des points bloquants dans l'étude de ces composés réside dans le fait qu'ils ne sont pas commerciaux. Leur synthèse est donc indispensable au préalable de toute étude en laboratoire. Ce travail de synthèse sera mené avec le soutien du département technique du LISA qui a déjà une bonne expérience dans ces synthèses.
- 2- L'étude de la réactivité en phase gazeuse (photolyse et réactivité avec les oxydants atmosphériques) des nitrates polyfonctionnels. Les composés ciblés sont essentiellement des hydroxynitrates, des kétonitrates et des aldéhyde-nitrates. Les vitesses des réactions ainsi que les mécanismes réactionnels seront étudiés en laboratoire.
- 3- L'étude de la réactivité multiphasique des nitrates polyfonctionnels en chambre de simulation en présence d'aérosols d'ensemencement, sous différentes conditions d'acidité, d'humidité relative et d'irradiation. Cette partie du travail sera menée en collaboration avec le Pr. A. Monod du LCE (Marseille).

Résultats attendus :

- Données cinétiques et mécanistiques sur la dégradation en phase gazeuse des nitrates organiques polyfonctionnels
- Données cinétiques et mécanistiques sur la dégradation multiphasique des nitrates organiques polyfonctionnels
- Evaluation de l'impact de ces processus sur la chimie atmosphérique dans les différentes phases de l'atmosphère, la qualité de l'air et le changement climatique dans le cadre d'une collaboration avec des partenaires modélisateurs (Belgian Institute for Space Aeronomy).

Références bibliographiques :

- Browne, E.C., Min, K.E., Wooldridge, P.J., Apel, E., Blake, et al., 2013. Atmos.Chem. Phys. 13, 4543-4562.
- Clemittshaw, K.C., Williams, J., Rattigan, O.V., Shallcross, D.E., Law, K.S., Cox, R.A., 1997. J. Photochem. Photobio. A 102, 117-126.
- Fischer, R.G., Kastler, J., Ballschmiter, K., 2000. J. Geophys.Res. Atmospheres 105, 14473-14494.
- Horowitz, L.W., Fiore, A.M., Milly, G.P., Cohen, R.C., Perring, A., Wooldridge, P.J., Hess, P.G., Emmons, L.K., Lamarque, J.-F., 2007. J. Geophys. Res. 112, D12S08.
- Kames, J., Schurath, U., 1992. J. Atmos. Chem. 15, 79-95.
- Kastler, J., Jarman, W., Ballschmiter, K., 2000. Frsenius J. Anal. Chem. 368, 244-249.
- Lee-Taylor, J., Madronich, S., Aumont, B., Baker, A., Camredon, M., Hodzic, A., Tyndall, G.S., Apel, E., Zaveri, R.A., 2011. Atmos. Chem. Phys. 11, 13219-13241.
- Mao, J.Q., Paulot, F., Jacob, D.J., Cohen, R.C., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Keller, C.A., Hudman, R.C., Barkley, M.P., Horowitz, L.W., 2013. J. Geophys. Res. Atmospheres 118, 11256-11268.
- Ng, N.L., Kwan, A.J., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Sorooshian, A., Pye, H.O.T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, N.C., Seinfeld, J.H., 2008. Atmos. Chem. Phys. 3163-3226.
- Perraud, V., Bruns, E.A., Ezell, M.J., Johnson, S.N., Greaves, J., Finlayson-Pitts, B.J., 2010. Env. Sci. Technol. 44, 5887-5893.
- Perring, A.E., Pusede, S.E., Cohen, R.C., 2013. Chemical Reviews 113, 5848-5870.
- Rollins, A.W., Browne, E.C., Min, K.E., Pusede, S.E., Wooldridge, P.J., Gentner, D.R., Goldstein, A.H., Cohen, R.C. et al., 2012. Science 337, 1210-1212.
- Treves, K., Shragina, L., Rudich, Y., 2000. Environ. Sci. Technol. 34, 1197-1203.

Conditions scientifiques matérielles (conditions de sécurité spécifiques) et financières du projet de recherche :

Un financement a déjà été obtenu pour couvrir les dépenses liées aux expériences et un financement complémentaire a été demandé à l'ANR dans le cadre du projet MONAQC2.

Ouverture Internationale éventuelle : oui

Collaborations envisagées éventuelles : Des collaborations sont déjà en cours dans le cadre des projets MULTINITRATES et MONAQC2.

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,.... :

Ce travail permettra d'améliorer les modèles atmosphériques visant à décrire et à prédire la qualité de l'air et le changement climatique.

Caractère confidentiel des travaux : OUI
 NON

Financement du projet doctoral :

Contrat doctoral sur contingent ministériel sollicité + demande de financement dans le cadre d'un projet ANR (2018)

Profil et compétences recherchées en français :

Un niveau Master 2 en sciences de l'atmosphère, sciences de l'environnement ou physico-chimie est demandé.

De bonnes connaissances en chimie atmosphérique ainsi qu'en chimie analytique (spectroscopie, spectrométrie de masse et chromatographie) sont souhaitées.

Le candidat doit par ailleurs avoir un bon niveau en anglais (oral et écrit). Un bon niveau en français serait également apprécié.

Profil et compétences recherchées en anglais :

A master degree in atmospheric sciences, environmental sciences or physical-chemistry is required.

Good knowledge in atmospheric chemistry as well as in analytical techniques (optical spectroscopy, mass spectrometry, and chromatography) would be appreciated.

Candidates must have a good capability to communicate (oral and written) in English and a good knowledge of French would also be appreciated.

Avez-vous un candidat et souhaitez-vous lui réserver ce projet ?

OUI
 NON