

Jury :

M. Bernard AUMONT,	Professeur , Président	LISA,
Mme Cécile COEUR,	Maître de Conférences HDR, Rapporteur	LPCA, Université du Littoral Côte d'Opale,
Mme Coralie SCHOEMAECKER,	Directeur de Recherche, Rapporteur	PC2A, Université du Lille,
M. Véronique DAELE,	Directeur de Recherche, Examineur	ICARE, CNRS Orléans,
M. Sébastien DUSANTER,	Maître de Conférences, Examineur	CERI, IMT Nord Europe,
Mme Estelle ROTH, Directeur de thèse	Maître de Conférences HDR,	GSMA, Université de Reims Champagne-Ardenne,Co-
M. Abdelkhaleq CHAKIR de thèse	Professeur,	GSMA, Université de Reims Champagne-Ardenne, Directeur

Résumé

Les monoterpènes sont des composés organiques volatils biogéniques (COVB) largement émis dans l'atmosphère par les forêts et les cultures végétales, représentant ainsi des acteurs significatifs de la chimie atmosphérique. Leur réactivité importante envers les oxydants atmosphériques a fait sujet de plusieurs études dans la littérature. Cependant, leurs produits de première génération d'oxydation sont moins évalués et pourraient expliquer en partie la réactivité manquante ainsi que la sous-estimation de la formation des AOS par les modèles. Dans ce contexte, cette étude vise à comprendre la réactivité atmosphérique de cinq COVB (nopinone, myrténal, kétolimonène, caronaldéhyde, et limononaldéhyde) qui sont des produits de première génération de l'oxydation des α et β -pinène et du limonène. Ce travail porte sur l'étude des processus de dégradation en déterminant la cinétique et le mécanisme des réactions d'oxydation des COVB visés par le radical OH, le chlore et l'ozone, ainsi que leur potentielle de photolyse au travers de l'étude de leurs spectres d'absorption UV-Vis. Pour ce faire, les réactions d'oxydation des cinq produits de première génération d'oxydation de monoterpènes ont été étudiées en chambre de simulation atmosphérique couplée à différentes techniques analytiques (IRTF, SPME/GC-MS, PTR-ToF-MS).

L'étude spectroscopique se concentre sur la détermination des spectres d'absorption UV-visible des cinq composés dans le domaine 200-400 nm à une température de 353 ± 2 K, et à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du COVB. Les spectres montrent une large bande d'absorption située entre 240 et 370 nm, correspondant à la bande $n-\pi^*$ du groupement carbonyle. L'absorption significative de ces composés au-delà de 290 nm suggère qu'ils sont susceptibles d'être décomposés par photolyse en quelques heures au minimum.

Les études cinétiques en température réalisées dans cette thèse concernent la réaction (COV+OH) pour le nopinone, le myrténal, le kétolimonène et le limononaldehdye, la réaction (COV + Cl) pour le nopinone, le myrténal et le kétolimonène et la réaction d'ozonolyse pour le kétolimonène, le myrténal et le limononaldéhyde. Les expériences ont été menées soit en utilisant la méthode cinétique relative ou la méthode cinétique absolue dans le domaine de température 298 – 353 K et à pression atmosphérique. Les résultats cinétiques obtenus ont permis de calculer les durées de vie atmosphérique de ces composés. Leur persistance atmosphérique ne dépasse pas une journée. Ces durées de vie montrent globalement que la principale voie d'élimination des composés étudiés est liée à leur réaction avec les radicaux OH avec une concurrence importante en région côtière des radicaux Cl. Par ailleurs, les études cinétiques en température ont mis en évidence une tendance générale positive avec l'augmentation de la température vis à vis des radicaux OH et de l'ozone et négative avec le chlore.

Enfin des études mécanistiques d'ozonolyse concernant l'ozonolyse du kétolimonène, myrténal et limononaldéhyde ont été élaborées. Ces études consistent à suivre l'évolution temporelle des réactifs ainsi que leur produit de formation. Ces données nous ont permis d'extraire le taux de formation des produits formés lors des processus d'ozonolyse. En se basant sur ces résultats des mécanismes réactionnels d'ozonolyse du kétolimonène, myrténal et limononaldéhyde sont proposés.

Abstract

Monoterpenes are biogenic volatile organic compounds (BVOCs) widely emitted into the atmosphere by forests and plant crops, thus representing significant players in atmospheric chemistry. Their high reactivity towards atmospheric oxidants has been the subject of several studies in the literature. However, their first-generation oxidation products are less evaluated, and could partly explain the missing reactivity and the underestimation of AOS formation by models. In this context, this study aims to understand the atmospheric reactivity of five VOCBs (nopinone, myrtenal, ketolimonene, caronaldehyde, and limononaldehyde) that are first-generation oxidation products of α - and β -pinene and limonene. This work focuses on the study of degradation processes by determining the kinetics and mechanism of oxidation reactions of the targeted BVOCs by the OH radical, chlorine and ozone, as well as their potential photolysis through the study of their UV-Vis absorption spectra. To this end, the oxidation reactions of five first-generation monoterpene oxidation products were studied in an atmospheric simulation chamber coupled with various analytical techniques (FTIR, SPME/GC-MS, PTR-ToF-MS).

The spectroscopic study focused on determining the UV-visible absorption spectra of the five compounds in the 200-400 nm range at a temperature of 353 ± 2 K, and at a pressure below the saturation vapor pressure of COVB. The spectra show a broad absorption band between 240 and 370 nm, corresponding to the $n-\pi^*$ band of the carbonyl group. The significant absorption of these compounds above 290 nm suggests that they are likely to be removed by photolysis in at least a few hours.

The temperature kinetic studies carried out in this thesis concern the (VOC+ OH) reaction for nopinone, myrtenal, ketolimonene and limononaldehyde, the (VOC + Cl) reaction for nopinone, myrtenal and ketolimonene and the ozonolysis reaction for ketolimonene, myrtenal and limononaldehyde. Experiments were carried out using either the relative or the absolute kinetic method in the temperature range 298 - 353 K and at atmospheric pressure. The kinetic results obtained made it possible to calculate the atmospheric lifetimes of these compounds. Their atmospheric persistence does not exceed one day. Overall, these lifetimes show that the main route of elimination for the compounds studied is through their reaction with OH radicals, with significant competition in coastal regions from Cl radicals. The study also revealed a generally positive trend for OH radicals and ozone with increasing temperature, and a negative trend for chlorine.

Finally, mechanistic ozonolysis studies of ketolimonene, myrtenal and limononaldehyde were carried out. These studies consist of monitoring the temporal evolution of the reagents as well as the reaction product. These data allowed us to extract the formation rate of the products formed during ozonolysis processes. Based on these results, reaction mechanisms of ozonolysis of ketolimonene, myrtenal and limononaldehyde are proposed.