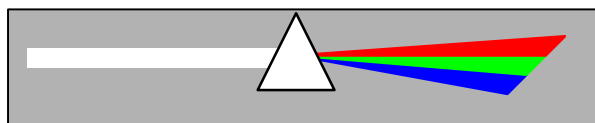




METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION



DOSSIER INSTRUMENTATION ET MESURE

Les oxydes d'azote

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**Axe Procédés
Tuteur : MM. Thomas et Leblanc**

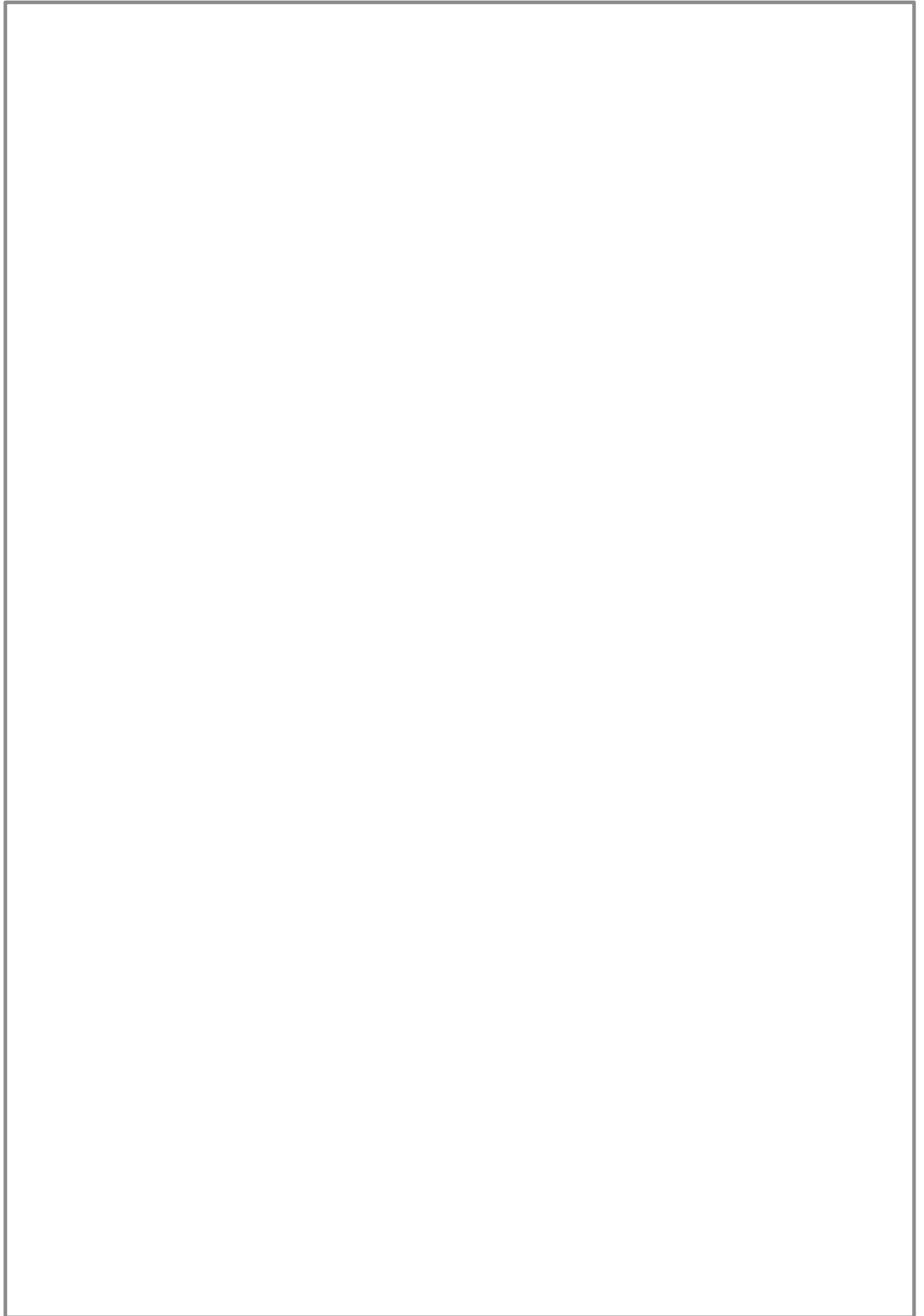
**Par : Julie Guillermoz
Clothilde Robert
Caroline Palliard
Muriel Paepegaey
Bertrand Ecale
Frédéric Chambon**



**158 cours Fauriel
42023 Saint-Etienne Cedex**

SOMMAIRE

1. LES ENJEUX ÉCONOMIQUES ET LÉGISLATIFS	4
1.1. LES SOURCES DES OXYDES D'AZOTE.....	5
1.2. LA LÉGISLATION DES OXYDES D'AZOTE	5
1.2.1. La directive du 7 mars 1985	6
1.2.2. L'arrêté du 1 ^{er} mars 1993.....	6
1.2.3. La directive IPPC du 24 septembre 1996.....	8
1.2.4. La directive du 27 septembre 1996 et la loi sur l'air du 30 décembre 1996	8
1.2.5. L'arrêté du 2 février 1998	9
1.2.6. Le ministère du travail.....	9
1.2.7. Bilan	9
1.3. LES TECHNIQUES D'ÉLIMINATION	11
1.3.1. Sources fixes.....	11
1.3.2. Sources automobiles.....	12
2. ETUDE DE L'IMPACT DES OXYDES D'AZOTES.....	14
2.1. LES EFFETS DES OXYDES D'AZOTE SUR L'HOMME.....	14
2.1.1. Liquides.....	14
2.1.2. Gaz.....	14
2.2. LES EFFETS DES OXYDES D'AZOTES SUR L'ENVIRONNEMENT	15
2.2.1. Les pluies acides	15
2.2.2. La pollution photochimique	17
3. PROPRIÉTÉS ET RÉACTIVITÉ DES OXYDES D'AZOTE.....	18
3.1. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES COMPOSÉS DE LA FAMILLE DES OXYDES D'AZOTE	18
3.1.1. STRUCTURE MOLECULAIRE DES NOX.....	18
3.1.2. Les propriétés d'oxydoréduction.....	20
3.1.3. LA STABILITÉ DES NOX.....	21
3.2. RÉACTIVITÉ AVEC L'ENVIRONNEMENT ET CINÉTIQUE DES RÉACTIONS	22
3.2.1. Formation de NO à partir de l'azote moléculaire atmosphérique.....	22
3.2.2. Oxydation de NO en NO ₂	24
3.2.3. Réaction de NO avec l'ozone	25
3.2.4. Dissociation photochimique de NO ₂	25
3.2.5. Réactions avec les hydrocarbures.....	25
4. MÉTHODES DE DOSAGE DES NO_x	27
4.1. ÉCHANTILLONNAGE DE L'AIR AMBIANT	27
4.1.1. Systèmes d'échantillonnage.....	27
4.1.2. Cas des polluants gazeux.....	28
4.2. ANALYSE ET MESURE.....	29
4.2.1. La chimiluminescence	29
4.2.2. Méthodes spectrométriques	31
4.2.3. Méthodes conductimétriques : réactions avec les oxydes métalliques	33
4.2.4. Méthodes plus anciennes et moins précises.....	35
4.3. DIFFÉRENTS APPAREILS COMMERCIALISÉS	36
5. BIBLIOGRAPHIE	37
6. ANNEXES.....	39
6.1. ARTICLES EXTRAITS DE " POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE " 01-03/0997	39
6.2. L'ARRÊTÉ DU 02/02/1998	40
6.3.	42
7.....	42



1. Les enjeux économiques et législatifs

1.1. Les sources des oxydes d'azote

Les bilans d'émissions montrent le poids de plus en plus important du trafic automobile dans les rejets de polluants atmosphériques et notamment les NO_x, dont il constitue la principale source [Pollution Atmosphérique].

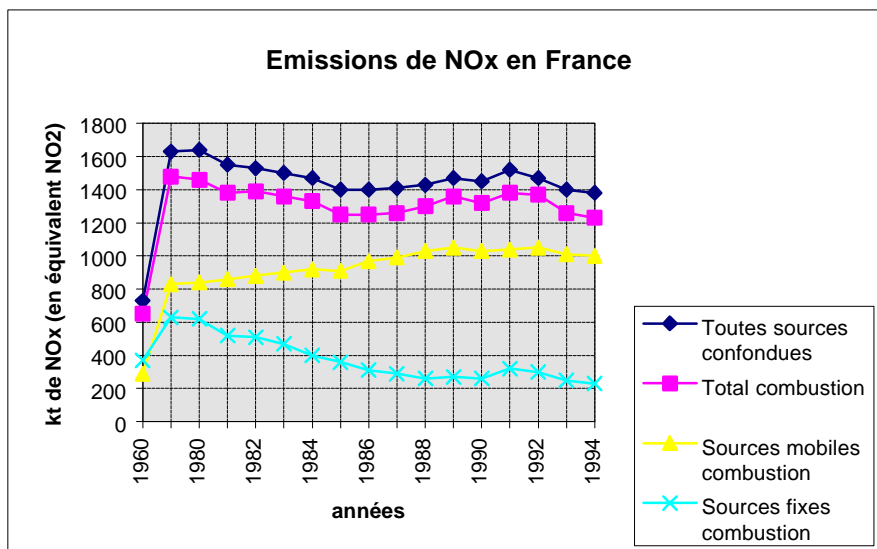
En milieu urbain, la circulation est responsable en France d'environ 60% des émissions de NO_x. Ce sont les véhicules utilitaires qui sont responsables de manière prédominante des émissions d'oxydes d'azote. La part du trafic automobile dans les émissions a progressé en France en raison de la conjonction de deux facteurs :

- *diminution des rejets* des sources fixes amplifiée en France par le recours massif à l'énergie nucléaire ;
- *croissance du trafic* et du parc.

Le durcissement des réglementations a pu freiner cette évolution, mais non l'inverser. La part croissante des moteurs diesel a également un effet sur ces évolutions, car s'il émet, par rapport au moteur à essence catalysé, moins de CO et de CO₂, le bilan lui est défavorable pour ce qui est des oxydes d'azote (du moins à l'heure actuelle). Ces constatations sont confirmées par la synthèse ci-dessous d'une étude CITEPA-ITC.

1.2. L

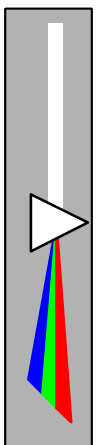
a
lé
g
is
l
a
ti
o
n
d
e
s
o

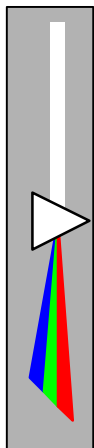


xydes d'azote

Depuis 1980, la qualité de l'air ambiant fait l'objet d'une réglementation communautaire. Trois premières directives, publiées entre 1980 et 1985, relatives l'une à l'anhydride sulfureux (SO₂) et aux particules en suspension, la seconde au plomb et la troisième au dioxyde d'azote (NO₂), ont fixé, pour chacun de ces polluants, les valeurs limites à ne plus dépasser à terme ; ainsi que des valeurs guides, objectifs de réduction de la pollution. Le 27 septembre 1996, a été adoptée en outre une directive cadre concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air. Cette directive vise notamment :

- à fixer des objectifs de qualité de l'air ambiant dans la Communauté ;
- à imposer une surveillance uniforme de la qualité de l'air ;
- à étendre la surveillance à de nouveaux polluants ;
- à fournir des informations au grand public ;





- à maintenir ou à améliorer la qualité de l'air ambiant.

La directive-cadre prévoit également l'élaboration, pour chaque polluant à surveiller, de « directives filles » qui fourniront des recommandations sur la conception des réseaux de surveillance, les méthodes de mesure, les procédures d'assurance-qualité, la modélisation de la pollution. Elles fixeront des valeurs limites à ne plus dépasser à terme et, si nécessaire, des seuils d'information et d'alerte de la population.

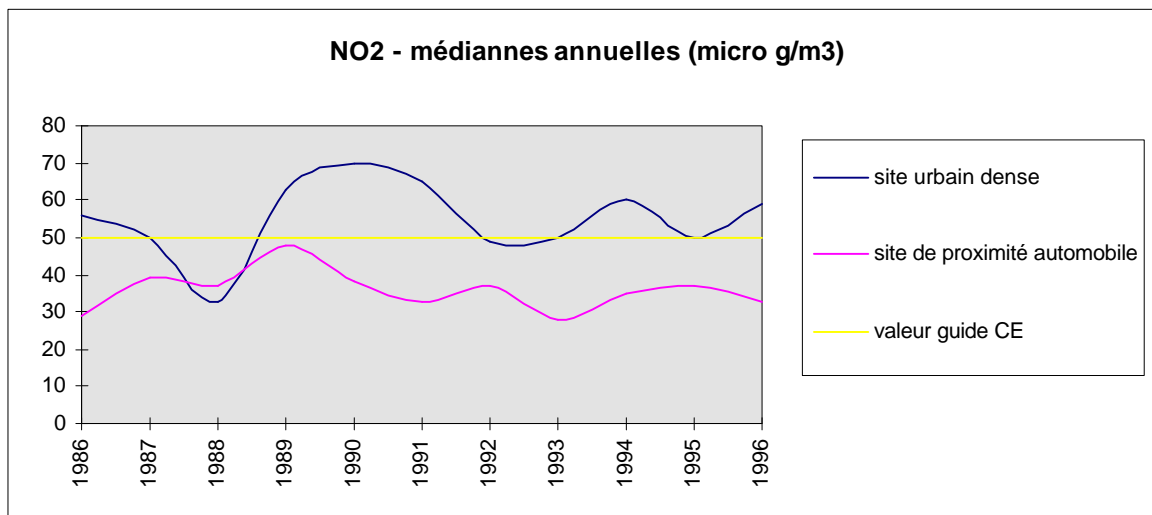
Par la suite a été proposée l'arrêté du 1^{er} mars 1993 (sur lequel nous allons revenir), qui a tout d'abord été cassé pour vice de forme, puis repris et complété avec l'arrêté du 2 février 1998. Nous compléterons à ce paysage juridique par la Directive du Conseil Européen relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution ou IPPC (Integrated Prevention and Pollution Control) du 24 septembre 1996.

1.2.1. La directive du 7 mars 1985

Nous retiendrons essentiellement les valeurs seuils définies :

indicateur de pollution dioxyde d'azote	valeurs guides		valeur limite
	percentile 98 ¹ des moyennes sur 1h	percentile 50 ² des moyennes sur 1h	percentile 98 des moyennes sur 1h
	135 µg/m ³	50 µg/m ³	200 µg/m ³

A titre d'information, voici un petit historique comparant les émissions d'un site urbain dense (Villeneuve), d'un site de proximité automobile (Foch), et la valeur guide CE. Il met en évidence à la fois l'importance de la responsabilité de l'automobile dans la pollution par les oxydes d'azote, et le travail qu'il reste à faire pour que la technique permette de mettre en accord les émissions et les seuils légaux.



1.2.2. L'arrêté du 1^{er} mars 1993

Il est à remarquer la complétude et la précision de cet arrêté qui considère aussi bien les prélèvements, la consommation d'eau et les rejets de toute nature des installations classées

¹ Valeur statistique réglementée traduisant la notion de pointe en matière de pollution : il s'agit de la valeur dépassée par 2% des moyennes quotidiennes retenues pour le calcul.

² Valeur statistique réglementée traduisant la notion de pollution moyenne : il s'agit de la valeur dépassée par 50% des moyennes quotidiennes retenues pour le calcul.

soumises à autorisation. De même, la notion de technologie propre apparaît dans la littérature juridique ainsi que celle de la meilleure technologie disponible (la plus efficace en termes environnementaux et économiques). Sans compter que la phase complète des pollutions est traitée : prévention, traitement des effluents, limites de rejet, conditions et surveillance des rejets ainsi qu'un bilan environnement qui tient compte des modifications apportées à celui-ci par le fonctionnement des installations

1.2.2.1. Dispositions générales

Cet arrêté fixe les prescriptions applicables aux rejets des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (art. 1). Ces installations doivent être construites de manière à limiter les émissions de polluants dans l'environnement notamment par la mise en œuvre de technologies propres, le développement de techniques de valorisation, la collecte sélective et le traitement des effluents et déchets en fonction de leurs caractéristiques, et la réduction des quantités rejetées.

Nous rappelons que la mise en place de technologies propres suit plusieurs phases :

- *le bilan de la situation initiale* ;
- *l'étude de solutions alternatives* : réduction de la pollution à la source, recyclage et valorisation (en usage secondaire), traitement des déchets ultimes : concerne notamment les filières externes ;
- *justification technico-économique des solutions retenues.*

En cas de manque de précision des prescriptions de cet arrêté il faut regarder directement dans l'arrêté d'autorisation (art. 2).

1.2.2.2. Valeurs limites de rejet

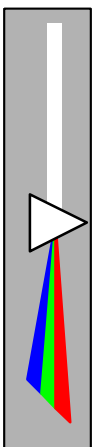
Les valeurs limites de rejet sont fixées dans l'arrêté d'autorisation sur la base de l'emploi des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable, et des caractéristiques particulières de l'environnement. Des valeurs limites doivent être fixées pour le débit des effluents, pour les flux (débits massiques et spécifiques) et pour les concentrations des polluants principaux. Les valeurs limites ne doivent pas dépasser les valeurs fixées par cet arrêté.

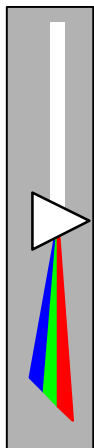
Les méthodes de prélèvement, mesure et analyse en vigueur à la date de l'arrêté sont indiquées en annexe de celui-ci. Les prélèvements, mesures et analyses sont, dans la mesure du possible, réalisés au plus près du point de rejet dans le milieu récepteur. Pour les polluants ne faisant l'objet d'aucune méthode de référence, la procédure retenue, pour le prélèvement notamment, doit permettre une représentation statistique de l'évolution du paramètre. Pour les effluents aqueux et sauf dispositions contraires, les valeurs limites s'imposent à des prélèvements, mesures ou analyses moyens réalisés sur vingt-quatre heures.

Lorsque les valeurs limites sont exprimées en flux spécifiques, ces flux sont calculés à partir d'une production journalière. 10 % des résultats de ces mesures peuvent dépasser les valeurs limites prescrites, sans toutefois dépasser le double de ces valeurs. Dans le cas des mesures en permanence, ces 10 % sont comptés sur une base mensuelle pour les effluents aqueux. Dans le cas de prélèvements instantanés, aucune valeur ne doit dépasser le double de la valeur limite prescrite (art 21).

1.2.2.3. Surveillance des rejets

L'exploitant doit mettre en place un programme de surveillance de ses rejets. Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais. Au moins une fois par an ces mesures devront être effectuées par un organisme agréé par le Ministère de l'Environnement ou choisi en accord avec l'inspection des installations classées. Les résultats des mesures sont transmis au moins mensuellement, à l'inspection des installations classées.





Par ailleurs, l'inspection des installations classées peut demander à tout moment la réalisation de prélèvements et analyses d'effluents (art 58).

La détermination du débit rejeté doit se faire par mesures en continu lorsque le débit maximal journalier dépasse certaines valeurs consignées plus loin (cf. extraits de l'arrêté). Lorsque les flux journaliers autorisés dépassent les valeurs indiquées, une mesure journalière doit être réalisée pour les polluants suivants à partir d'un échantillon prélevé sur une durée de 24 h proportionnellement au débit. La mesure journalière peut être remplacée par une mesure en permanence. Dans ce cas, des mesures selon les méthodes normalisées sur un prélèvement de 24 h doivent être réalisées au moins hebdomadairement.

1.2.3. La directive IPPC du 24 septembre 1996

Le 24 septembre 1996 est apparue la Directive du Conseil Européen relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution ou IPPC (Integrated Prevention and Pollution Control). Elle a le mérite d'être le premier instrument juridique communautaire ayant une vision intégrée des problèmes environnementaux. En effet, il existait une législation communautaire relative à la lutte contre la pollution atmosphérique et à la réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux, mais il n'y avait pas de législation communautaire comparable destinée à réduire les émissions dans le sol.

Plusieurs grands principes environnementaux sont intégrés dans cette directive :

- **le principe du pollueur-payeur** et celui de la prévention de la pollution qui déterminent des actions près de la source de pollution et assurent une gestion prudente des ressources naturelles ;
- **le développement durable³** : politique et stratégie visant à assurer la continuité dans le temps du développement économique et social, dans le respect de l'environnement, et sans compromettre les ressources naturelles indispensables à l'activité humaine⁴ ;
- **une approche intégrée** des problèmes environnementaux car leur traitement de manière séparée ne fait que favoriser des transferts de pollution entre les différents milieux ;
- **les meilleures techniques disponibles⁵** s'intégrant dans les conditions techniques de l'installation, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement (article 10 et 11) ;
- **la communication** constante entre les autorités compétentes et l'exploitant ;
- **le droit d'accès du public** à ces informations (article 15) ;
- **une homogénéisation** des techniques et des normes pour réduire les déséquilibres environnementaux entre pays membres de la Communauté.

1.2.4. La directive du 27 septembre 1996 et la loi sur l'air du 30 décembre 1996

Les objectifs sont une couverture progressive de l'ensemble du territoire, la mise en œuvre d'organismes de surveillance associant l'état, les collectivités territoriales, les milieux économiques et associatifs, enfin un impératif d'information de la population. Ceci implique de forts besoins dans les domaines de la mesure, de la modélisation et de la prévision. Pour la mise en place du réseau de surveillance, la directive prévoit des plans régionaux pour la qualité de l'air (PRQA).

Il faut retenir de cette directive les plans de protection de l'atmosphère (PPA) avec leurs objectifs de respect des valeurs limites et des mesures d'urgence en cas de risque de

³ Cf. cours de l'axe environnement « Approches politiques et économiques de l'environnement », Mr. Brodhag.

⁴ Commission des Communautés Européennes, *Vers un développement soutenable*, 30 mars 1992

⁵ Le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer la base des valeurs limites d'émission, source IPPC.

dépassement, avec une attention toute particulière pour les agglomérations et les zones polluées. L'attitude est comparable, pour ceux qui s'en souviennent, aux « zones de protection spéciales » et aux « procédures d'alerte » du décret de 1974.

La précision est une autre des grandes qualités de cette directive. Aussi a-t-on dans l'article 2 toutes les définitions des concepts dont il sera question dans les prescriptions :

Pollution : introduction directe ou indirecte, par l'activité humaine de substances, de vibrations, de chaleur ou de bruit dans l'air, l'eau ou le sol susceptible de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité de l'environnement.

Valeur limite d'émission : masse, exprimée en fonction de certains paramètres spécifiques, la concentration et/ou le niveau d'émission à ne pas dépasser au cours d'une ou plusieurs périodes données.

La directive fixe également les conditions de demande d'autorisation pour une installation. Le point le plus important est le descriptif exigé qui doit comporter les détails sur l'installation, son activité, ses matières premières, énergies et substances utilisées et / ou produites, état du site d'implantation, technologies prévues pour prévenir ou réduire les émissions de l'installation.

Cette directive est entrée en vigueur le 15 octobre 1996.

1.2.5. L'arrêté du 2 février 1998

Cet arrêté reprend presque mot par mot l'arrêté du 3 mars 1993. Quelques différences sont quand même à remarquer. Notons par exemple une remarque qui a été rajoutée à la fin de cet article : lorsqu'un secteur d'activité ne dispose pas de valeur limite en flux spécifique, cette valeur limite est définie, le cas échéant, dans l'arrêté préfectoral autorisant l'installation et correspond à l'utilisation des meilleures techniques disponibles. Cet arrêté spécifie également une valeur limite d'émission en flux par unité de temps (en kg/an ou en kg/j ou g/j).

1.2.6. Le ministère du travail

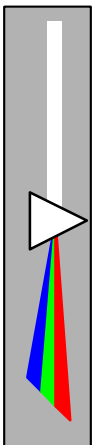
Pour finir, nous avons jugé intéressant de compléter ces lois par les dispositions que le ministère du travail a fixé : les seuils précédents concernaient des rejets et une pollution de l'extérieur de l'entreprise, voici ce qui concerne les employés. En France, les valeurs limites d'exposition indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail sont respectivement de 3 ppm, soit 6 mg/m³, pour NO₂, et de 25 ppm, soit 30 mg/m³, pour NO.

1.2.7. Bilan

Après cette analyse succincte du paysage juridique des rejets en NO_x, nous pouvons constater :

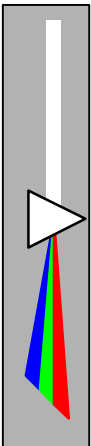
- une législation de plus en plus sévère ;
- une homogénéisation des lois au niveau international (CEE, ALENA), on tend vers un système d'action régionale avec une vision globale du problème ;
- de nouveaux concepts essentiels à l'environnement sont intégrés : technologies propres, cycles de vie, meilleure technologie disponible... ;
- une vision de plus en plus intégrée des problèmes environnementaux considérant tous les domaines ;
- l'apparition du développement durable dans les objectifs juridiques.

Pour l'instant, le cadre juridique représente une contrainte pour les industriels, il faudra encore qu'il devienne une partie essentielle du management de l'entreprise (processus



similaire à celui de l'implantation de la qualité). Pour respecter les normes imposées par ces lois, un bagage technique sera évidemment nécessaire.

Techniques spectrométriques



1.3. Les techniques d'élimination

Comme nous allons le voir par la suite, ces émissions de NO_x peuvent avoir des conséquences néfastes aussi bien pour l'homme que pour son environnement. De plus, du fait d'une législation de plus en plus stricte, les industriels se doivent d'envisager des techniques d'élimination de ces NO_x .

Ces techniques doivent prendre en compte les deux sources émettrices : mobiles et automobiles.

1.3.1. Sources fixes

1.3.1.1. La SNCR [Energie plus]

Dans le procédé SNCR (réduction sélective non catalytique), la réduction des NO_x s'opère par injection d'ammoniac, d'urée ou d'acide cyanurique dans une plage de température comprise entre 850 et 1050°C, que l'on peut éventuellement étendre vers des températures plus basses grâce à des additifs appropriés. Les principaux facteurs d'influence sont la température, le rapport NH/NO , la pression partielle en NO et le temps de séjour. En théorie, dans une situation parfaitement optimisée, l'efficacité peut atteindre 90%, mais les références industrielles disponibles montrent qu'elle se situe plutôt entre 40 et 75%.

Les inconvénients de cette méthode sont qu'elle peut provoquer l'apparition en quantité limitée de N_2O et CO lorsqu'on utilise l'urée ou l'acide cyanurique comme agent réducteur ; de plus il peut y avoir une fuite d'ammoniac qui en présence de SO_3 peut produire du bisulfate d'ammonium, dont le point de fusion est de 150°C environ, ce qui entraîne un encrassement des surfaces d'échange et une contamination des poussières, rendant inutilisable la filière habituelle d'évacuation. On estime généralement que la conduite de l'installation est peu perturbée tant que la fuite d'ammoniac n'excède pas 3 ppmv.

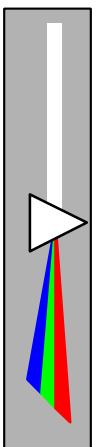
Les deux principaux promoteurs de la SNCR sont EXXON, avec son procédé Thermal De NO_x qui utilise l'ammoniac et une éventuelle adjonction d'hydrogène ; et Nalco Fuel Tech, avec son procédé NO_xOUT (voir en annexe), qui utilise l'urée et une série d'additifs permettant de fonctionner dans des plages de température différentes.

1.3.1.2. La SCR [Energie plus]

C'est la réduction sélective catalytique. La présence d'un catalyseur permet d'abaisser la température optimale de réaction et d'injecter l'agent réducteur (ammoniac ou urée) dans une zone plus lointaine du foyer et moins sensible aux fluctuations de la charge. Du fait de la meilleure maîtrise des conditions d'injection, de la qualité du mélange et du temps de séjour, l'efficacité de dénitrification est supérieure à celle de la SNCR . Elle peut atteindre 90% en conditions optimisées, mais on obtient plus couramment 70% en conditions industrielles.

Un bon catalyseur doit être actif, sélectif et sa durée de vie doit être la plus longue possible, c'est-à-dire qu'il doit résister au SO_2 , aux halogènes (HCl , HF), aux oxydes alcalins (Na_2O , K_2O), aux métaux lourds (As , Se ,...), aux variations de température, à l'humidité et à l'érosion. En outre sa forme géométrique doit engendrer peu de pertes de charge et ne pas s'encrasser trop vite (plaques, mais plus couramment nid d'abeilles). On utilise les métaux précieux (platine, rhodium) entre 175 et 290°C, les oxydes métalliques ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, et surtout $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) entre 260 et 450°C et les zéolithes (silicates d'aluminium hydratés) entre 400 et 600°C.

Signalons enfin que tout comme la SNCR, la SCR est sujette aux fuites d'ammoniac qui peuvent provoquer des rejets polluant l'atmosphère, des encrassements par le bisulfate



d'ammonium et, danger supplémentaire, des risques d'explosion par la formation de nitrites et nitrates d'ammonium.

De manière générale [Rapport ADEME], on peut considérer que plusieurs voies techniques sont à écarter en France.

- *procédés combinés d'adsorption sur charbon actif, procédés humides* : absence d'offre française sur un marché jugé non attractif ;
- *SNCR* : performances médiocres ;
- *faisceaux d'électrons, effet couronne, procédé bi-pression* : rentabilité ou faisabilité technique incertaine.

Au total, 3 axes prioritaires ont été identifiés :

SCR : le problème majeur lié à ce procédé est l'empoisonnement des catalyseurs. Cependant les équipementiers français positionnés sur le marché de la dénitrification ne possédant pas cette technologie, il y a là un enjeu à développer en associant les acteurs de la recherche sur la catalyse et les constructeurs. Il faut noter de plus que l'on peut envisager des synergies entre ce thème et celui de la catalyse dans le domaine des COV.

l'oxy-combustion : paraît constituer pour certains une voie d'avenir notamment dans le domaine de la verrerie. Toutefois, le surcoût lié à la consommation d'oxygène pourrait objectivement limiter l'ampleur de la diffusion de cette technique. En tout état de cause, ces développements, et plus largement ceux impliquant des modifications de process, devront nécessairement associer des industriels utilisateurs.

le modèle prédictif de formation des NO_x : il s'agirait de promouvoir des actions de recherche visant à développer des modèles physiques sur les mécanismes de formation des NO_x. Au final, l'objectif serait de mettre au point des systèmes expert permettant d'optimiser la conduite des fours cimentiers.

1.3.2. Sources automobiles

Les sources mobiles d'émission de NO_x ne sont pas, comme nous venons de le voir, encore au bout de leurs problèmes, mais des solutions réalisables existent tout de même. Pour ce qui est des sources automobiles, qui sont en outre les plus importantes, il n'en va pas de même. On peut néanmoins dégager certaines méthodes, qui à l'avenir seront certainement généralisées à l'ensemble du parc automobile. En fait, le travail actuel des automobilistes et affiliés s'articule selon trois axes.

1.3.2.1. Développement technique

Les constructeurs travaillent directement sur les voitures afin d'améliorer leurs performances environnementales, et ce de plusieurs manières. Baisse de la consommation : c'est une des priorités, car cette baisse de consommation entraînera une baisse directe des rejets polluants. Ces moteurs plus performants sont le fruit de nouvelles technologies comme l'injection directe. Voir à ce sujet, l'article n°1 extrait de Pollution Atmosphérique⁶.

Diagnostic embarqué [Usine Nouvelle] : à partir du 1er janvier 2000, les acheteurs d'un nouveau véhicule trouveront un « diagnostic embarqué » sur leur tableau de bord. Autrement dit, un ensemble de capteurs électroniques qui, reliés à un ordinateur, permettra d'avertir immédiatement par un signal sonore automatique le conducteur en cas de mauvais fonctionnement ou de panne du système de contrôle des émissions du véhicule. Ce système sera comparable à celui existant déjà depuis 93 aux États-Unis connu sous le sigle EOBD 2.

⁶ Document joint en annexe.

Amélioration des catalyseurs : à ce niveau, il y a les mêmes problèmes d'empoisonnement que pour les sources mobiles. Toutefois, les chercheurs semblent progresser grâce à de nouveaux mélanges de métaux précieux⁷.

1.3.2.2. Evolution des carburants

Même si le super plombé ne sera plus distribué à partir de janvier 2000, il faut, d'un point de vue environnementale, faire évoluer les carburants. La recherche actuelle travaille dans ce sens même si les pétroliers contestent cette nouvelle politique. A l'heure actuelle, les possibilités sont diverses.

Essences reformulées : elles associent l'incorporation de composés oxygénés et une diminution correspondante des aromatiques et du benzène. Elles devraient réduire de manière conséquente la formation des précurseurs d'ozone, tout en n'entraînant pas un surcoût énorme (de l'ordre de 3 centimes par litre). Toutefois, on ne possède pas encore de chiffres sûrs pour ce qui est du progrès apporté par ces essences.

Gazole à l'eau : l'objectif est, entre autre, de diminuer de 30% les rejets d'oxyde d'azote des moteurs Diesel équipant les véhicules de transport urbain. Elf propose de remplacer le gazole par l'Aquazole, dont le pétrolier français possède le brevet exclusif. Il s'agit d'une émulsion de gazole contenant de 10 à 20% d'eau stabilisée par des additifs tenus secrets. Ce carburant sera un peu plus coûteux que le gazole. Son prix dépendra de la fiscalité qu'il supportera, donc des Pouvoirs Publics. Pour l'instant, ce carburant n'est adapté qu'aux moteurs Diesel des autobus, qui est différente de celle des voitures particulières.

GPL : c'est certainement le carburant propre le plus au point, puisqu'il est déjà commercialisé. De plus, les réserves mondiales de gaz naturel sont encore confortables contrairement à celles de pétrole. Toutefois, l'essor du GPL n'est pas encore assuré du fait d'un très faible réseau de distribution et d'un surcoût encore trop important à l'achat du véhicule. Là encore, il faudra envisager des partenariats et que l'Etat manifeste une volonté claire de développer ce nouveau carburant.

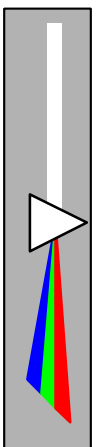
1.3.2.3. La voiture électrique

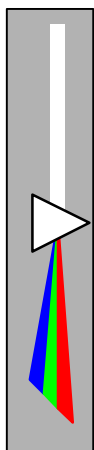
C'est certainement l'avenir de l'automobile, mais on ne peut pas encore savoir à quel horizon. C'est-à-dire que même si de nombreux modèles existent à l'heure actuelle, on ne pas dire qu'il soit véritablement concurrentiel. En effet, les modèles proposés n'ont pas de grande autonomie, sont de faible puissance et coûtent très chères. Toutefois, leur utilisation en ville peut d'ores et déjà être fortement envisager, il faut toutefois au préalable que ces villes soient équipées en bornes de recharge. Les industriels souhaitent donc mobiliser les Pouvoirs Publics, notamment en insistant sur le respect de l'engagement de la loi sur l'air de Corinne Lepage, qui prévoit 20% du renouvellement du parc des administrations publiques par des voitures propres.

Des technologies à l'avenir prometteur existent, mais c'est de loin la pile à combustible qui va dominer. En effet, elle permettrait une autonomie de 1000 km et aurait un meilleur rendement que l'essence. Seul problème, cette pile ne devrait pas être au point avant 2015.

Pour conclure, il faut dire que les progrès environnementaux dans le domaine de l'automobile existent. De plus, les constructeurs et les industriels ont une bonne prise de conscience des problèmes. Toutefois, c'est au niveau du consommateur que le bas blesse. En effet, le "vert" n'est pas encore un véritable critère d'achat. Face aux problèmes de pollution, le consommateur a encore une réflexion trop individualiste. Pourtant comme va nous le montrer la suite, les effets des NOx sur l'homme et son environnement peuvent être néfastes.

⁷ Voir à ce sujet l'article n°2, extrait de Pollution Atmosphérique (joint en annexe).





2. Etude de l'impact des oxydes d'azotes

2.1. Les effets des oxydes d'azote sur l'homme

Ces substances possèdent deux types de toxicité, une à l'état liquide et concentré, l'autre à l'état de polluant gazeux.

2.1.1. Liquides

Ce type de risque est surtout retrouvé dans l'industrie dans la production d'acide ou dans les laboratoires où ce gaz est utilisé grâce à des bouteilles sous pression. Le contact avec la peau ou les yeux peut entraîner de graves brûlures, notamment au niveau de la cornée.

Cependant comme ce liquide est volatil à 21,2 °C à la pression atmosphérique, les risques présentés par cette substance sont plutôt des risques dus à l'inhalation.

2.1.2. Gaz

2.1.2.1. Exposition professionnelle

En France, la limite d'exposition journalière admise pour le « peroxyde », le dimère de NO_2 , N_2O_4 , est de 3 ppm (soit 6 mg.m^{-3}) et la limite d'exposition admise pour le monoxyde d'azote, NO , est de 25 ppm (soit 30 mg.m^{-3}). [Bibliographie 1]

Une exposition, d'une durée supérieure à 15 min., à des concentrations supérieures à 5 ppm de N_2O_4 (9 mg.m^{-3}) est reconnue comme responsable d'irritations intolérables ou de modifications irréversibles des tissus pulmonaires. C'est la concentration maximale admissible dans une enceinte où la durée d'exposition est de 8h par jour, 5 jours par semaine. Cependant, de plus faibles concentrations peuvent être irritantes.

L'effet le plus caractéristique de ce gaz toxique lors d'une exposition prolongée à dose moyenne est le décès résultant d'un oedème aiguë tardif du poumon. Les premiers symptômes sont souvent limités à une irritation des yeux et des voies respiratoires. Le décès survient souvent plusieurs mois après l'exposition. Ils est souvent la conséquence d'une bronchiolite fibreuse oblitérante qui est une réaction inflammatoire qui abouti à l'obstruction des alvéoles pulmonaires par un tissu fibreux empêchant ainsi tout échange gazeux entre le sang et l'air inspiré. Cette réaction pourrait être attribuée à une réaction auto-immune mais rien n'est démontré dans ce domaine.

Aux faibles concentrations ces polluants semblent aussi être à l'origine de somnolences, de vertiges, de vomissements. Des concentrations plus importantes entraînent dans l'immédiat une détresse respiratoire aiguë accompagnée d'une toux incessante suivie rapidement d'une cyanose (tissus bleus), quelquefois de convulsions et d'insuffisance circulatoire nécessitant d'urgence une assistance respiratoire.

Les valeurs utilisées en médecine du travail sont souvent des valeurs qui ont été extrapolés des valeurs de toxicités aiguës telles que la CL_{50} à 1h, la concentration létale 50. Cette valeur a elle-même été extrapolé de valeurs déterminées chez des animaux de laboratoires. La CL_{50} est la concentration qui conduit à la mort la moitié des sujets étudiés après une heure d'exposition. [2]

2.1.2.2. Exposition quotidienne au polluant atmosphérique

Les données épidémiologiques sont peu nombreuses. Le nombre d'hospitalisations, pour des crises d'asthme graves ou pour des emphysemes, augmente lors des pics de pollutions dans les villes. Cependant ces personnes hospitalisées ont des antécédents de difficultés

respiratoires, ce sont des personnes âgées, des enfants en bas âges. Pourtant il est difficile de distinguer la responsabilité imputable au dioxyde d'azote de celle imputable, aux poussières émises simultanément, au monoxyde de carbone, ou à l'ozone.

De même, la pression atmosphérique élevée caractérisant ces pics de pollution, peut, à elle seule déclencher des difficultés respiratoires surtout lorsque l'humidité ambiante est importante. [3]

De plus, le NO peut être bénéfique chez les asthmatiques. Cette petite molécule est en effet considérée comme un facteur de protection. Le monoxyde d'azote est un facteur de relaxation des muscles lisses, que ce soient les muscles des vaisseaux sanguins, ou les muscles pulmonaires. Les cellules de l'épithélium du poumon elles-mêmes produisent du monoxyde d'azote. Sa libération entraîne une bronchodilatation. Par ailleurs, plusieurs études rapportent que le monoxyde d'azote exogène, utilisé en aérosol, provoque une bronchodilatation significative et sélective chez les patients atteints d'asthme stable [4]

Cependant, selon les différentes atteintes pulmonaires, les effets de NO sont variables. Dans le cas de la bronchite obstructive chronique, la pathologie ne vient pas d'une bronchostriction mais de l'obstruction physique d'un certain nombre d'alvéoles. Dans ce cas, la vasodilatation obtenue par le NO entraîne une diminution des échanges gazeux entre l'air pulmonaire et le sang et donc une hypoxie⁸. L'échange gazeux dépend du gradient de pression, des gaz dissous dans le sang, par rapport aux gaz inhalés.

Or, la pression en oxygène, dans un certain nombre de ces alvéoles, est inférieure à la pression de l'oxygène dissout dans le sang. En effet, le débit d'oxygène n'a pas augmenté au niveau des alvéoles obstruées. La bronchodilatation a augmenté le nombre de veines en contact avec les alvéoles mais celles-ci sont trop pauvres en oxygènes et le sang au lieu de s'enrichir, s'appauvrit.

Le monoxyde d'azote est alors responsable d'une hypoxémie⁹ qui entraîne une accélération du rythme cardiaque et du rythme respiratoire qui peut alors être trop importante et dangereuse. le corps tente de compenser le manque d'efficacité des poumons.[5]

2.2. Les effets des oxydes d'azotes sur l'environnement

2.2.1. Les pluies acides

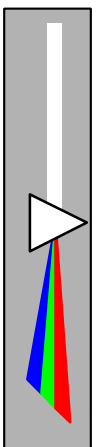
La pluie est par nature légèrement acide, son pH est en général proche de 5.6, cependant le pH des pluies dites acides est nettement plus faible, de 4 à 4.5. Les pluies acides sont dues au SO₂ et au NO₂ rejetés dans l'atmosphère. Ceux-ci sont respectivement oxydés par l'air en acide sulfurique H₂SO₄ et en acide nitrique HNO₃.

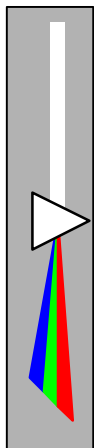
Ces pluies sont des dépôts acides. Ce dépôt peut être soit sec soit humide. Il est sec lorsque le dépôt se fait à une courte distance de la source de pollution car les polluants restent en phase gazeuse dans l'air. Le dépôt est humide loin de la source de pollution car les NO_x et le SO₂ sont solubilisés dans l'eau atmosphérique, les nuages et la pluie.

Toutes les régions ne sont pas atteintes dans les mêmes proportions, en effet les pays où soufflent des vents dominants sont relativement épargnés : les États Unis et la France, notamment, souffrent moins que les pays du Nord de l'Europe. Il se trouve que la vitesse de dépôt des NO_x dépend avant tout des conditions atmosphériques et météorologiques, les vents dominants balayent donc efficacement ce type de pollution. [6]

⁸ L'hypoxie caractérise le manque d'oxygène au niveau d'un organe, le cerveau meurt s'il n'est pas alimenté en oxygène, donc s'il est en hypoxie.

⁹ L'hypoxémie caractérise le manque d'oxygène dans le sang.





2.2.1.1. Impact des dépôts humides sur le sol et les végétaux

- **Impact sur le milieu**

Les anions apportés, SO_4^{2-} et NO_3^- se fixent dans le sol selon la quantité d'oxydes de fer ou d'aluminium hydratés présents. Les complexes formés sont lessivés par la pluie et les conséquences de cette pollution sont alors visibles au niveau des écosystèmes aquatiques.

De plus les protons libérés entraînent une diminution du pH du sol ce qui favorise le développement des champignons au détriment des bactéries et des vers. Les bactéries et les vers de terre sont des décomposeurs qui sont indispensables à l'équilibre de l'écosystème. Les bactéries sont responsables du phénomène de minéralisation. Elles effectuent la nitrification et la dénitrification de l'azote organique afin de le transformer en azote minéral N_2 qui est directement utilisable par les végétaux autotrophes¹⁰. Les champignons eux sont des végétaux hétérotrophes qui utilisent les ressources du sol. Il y a donc un appauvrissement du sol en éléments nutritifs ce qui entraîne un jaunissement des feuilles et des aiguilles.

- **Impact sur les arbres**

Ces pluies sont aussi directement responsables d'atteintes foliaires, surtout chez les résineux car les dépôts détruisent la fine couche de cire recouvrant les aiguilles, ce qui les rends plus vulnérables vis à vis des différents types de pollution photo-oxydantes. Le principal symptôme et en fait la chlorose, c'est un blanchiment des feuilles dû à un non développement de la chlorophylle. les feuilles sont donc parsemées de taches blanches et marrons, surtout à la périphérie.

Ce sont les feuilles adultes qui sont les plus touchées car la surface exposée aux dépôts acide est plus grande que sur les jeunes feuilles. Ensuite on observe une chute excessive des aiguilles, des perturbations de la croissance, et la dégénérescence de la structure fine des racines. Cette dernière conséquence paraît être irréversible car les éléments nutritifs indispensables ne sont même plus absorbés. Lorsque l'arbre est atteint, il devient plus sensible à toutes les autres agressions, maladie, parasites, ou insectes. Certaines espèces étant plus sensibles aux maladies que d'autres, les équilibres écologiques sont perturbés car les espèces majoritaires peuvent devenir minoritaires en seulement quelques années. [6],[7]

2.2.1.2. Impact sur les lacs et rivières

Si le pH d'une rivière descend en dessous de 4.5 la plupart des poissons meurent. C'est la diminution du nombre de saumons dans les lacs Scandinaves et Nord Américains qui a donné l'alarme sur l'impact des rejets acides sur l'environnement. En effet, dans ces régions froides les lacs sont essentiellement alimentés par la fonte des neiges et des glaciers. Or ceux-ci jouent le rôle d'accumulateurs de pollutions, lors de la fonte des neiges l'acidité de l'eau peut être 4 à 5 fois plus grande que celle d'une pluie acide.

Cependant, lorsque le sol est alcalin et contient des cations tels que Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , l'acidité des pluies est neutralisée lors du lessivage des sols et n'est pas responsable de l'acidification des eaux se déversants dans les lacs. Pourtant elle reste responsable de la forte mortalité des poissons. En effet, en milieu basiques certains cations métalliques tels que l'aluminium, le mercure, et le plomb sont fixés sous forme de complexes insolubles.

L'aluminium est sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$ en milieu basique, les pluies acides peuvent entraîner la neutralisation du sol, on retrouve donc la forme Al^{3+} . Les cations sont donc élués avec les eaux de ruissellement.

Les composés de l'aluminium s'accumulent dans les branchies des alevins et causent leur mort. Les poissons ne sont pas les seuls à en mourir, le phytoplancton ne résiste pas non plus à

¹⁰ Les végétaux autotrophes ne se nourrissent que de substances minérales et synthétisent leur propre matière organique. Les végétaux hétérotrophes se nourrissent de substances organiques déjà présentes dans le sol, mais ne jouent pas le rôle de décomposeurs puisqu'ils ne synthétisent pas de matière minérales.

ce type d'acidification. La lumière pénètre donc plus profondément au fond de ces lacs morts, ce qui leur donne cette coloration bleue si caractéristique.

2.2.1.3. Impact sur les bâtiments

Le calcaire et le grès, ainsi que les structures métalliques paraissent être les plus vulnérables. Les monuments anciens semblent être les plus touchés mais certaines constructions modernes n'échappent pas aux pluies acides.

2.2.2. La pollution photochimique

Comme nous l'avons vu plus haut, les oxydes d'azotes, en présence des U.V., réagissent avec l'oxygène de l'air et forment de l'ozone. Celui-ci est nécessaire au niveau stratosphérique afin de filtrer les U.V. mais au niveau atmosphérique, ce gaz est responsable de nombreuses dégradations. Les oxydes d'azotes sont en fait responsable de la production d'ozone dans l'atmosphère et de la destruction de l'ozone dans la stratosphère. Nous ne traiterons pas les conséquences de la disparition de la couche d'ozone.

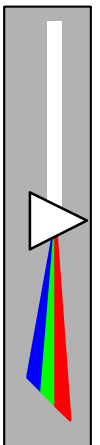
2.2.2.1. Effets de l'ozone sur les forêts

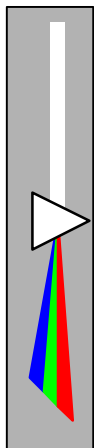
Encore une fois, les conifères sont les plus touchés, en présence de l'ozone dû à la photo-oxydation, les aiguilles brunissent et se racornissent. Ce sont les feuilles les plus anciennes qui sont préférentiellement attaquées. Mouchetures et taches blanches se multiplient à cause des attaques de la chlorophylle.

Comme avec tout polluant, la mort de l'arbre n'est pas une conséquence directe de l'action l'ozone, mais une conséquence indirecte due à la fragilisation de l'espèce vis à vis d'autres agressions.

2.2.2.2. Effets sur le caoutchouc

Les effets de l'ozone sur le caoutchouc sont connus depuis les années -40. L'ozone réagit avec les liaisons insaturées des polymères du caoutchouc. Il apparaît donc des fissures, lorsque le caoutchouc est soumis à une traction. La profondeur et l'étendue de ces atteintes est directement liée à la quantité d'ozone de l'air ambiant. Des études réalisées aux Etats Unis ont montré que le caoutchouc se fissure plus sur la côte ouest que sur la côte est où la pollution due à l'ozone est moins importante. Les caoutchoucs synthétiques sont plus résistants à ce type d'agression car on peut à volonté augmenter le nombre de liaisons saturées. Le caoutchouc de type silicone est lui totalement résistant.





3. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote

3.1. PROPRIETES CHIMIQUES DES COMPOSES DE LA FAMILLE DES OXYDES D'AZOTE

Nous étudions la pollution par les oxydes d'azote. Dans des conditions de pression et de température normales, les oxydes d'azote se présentent sous leur phase gazeuse. Nous nous restreindrons donc à l'étude des NOx en phase gazeuse.

3.1.1. STRUCTURE MOLECULAIRE DES NOX

Nous commencerons par étudier les deux atomes constitutifs des NOx : l'atome d'azote et l'atome d'oxygène

3.1.1.1. Préliminaires

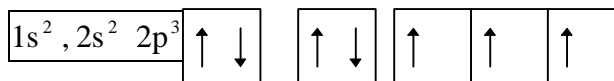
3.1.1.1.1. L'atome d'azote, N

Sa masse atomique est de 14.008 g, son point de fusion de -210°C , sa température d'ébullition standard de -196°C . Il se présente dans les conditions normales du laboratoire sous la forme d'un gaz incolore.

Son numéro atomique est :

$$Z = 7$$

L'azote est donc un élément du bloc p du tableau périodique de Mendeleïev. Nous avons, selon la règle de Hund, la configuration électronique suivante :



Cet élément a donc trois électrons non appariés qui lui permettent de former trois liaisons covalentes avec d'autres éléments. Il possède un doublet non liant qui conduit à une hybridation sp^3 dans de nombreux cas (géométrie tétraédrique). On dit qu'il est tétravalent.

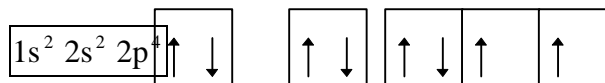
L'azote est un élément relativement électronégatif (électronégativité $\chi = 3.0$).

3.1.1.1.2. L'atome d'oxygène, O

Le numéro atomique de l'oxygène est :

$$Z = 8$$

Nous avons donc la configuration électronique suivante :



L'atome d'oxygène a donc généralement une valence de 2.

Cet atome capte facilement deux électrons pour compléter sa couche de valence. C'est pourquoi il possède souvent un nombre d'oxydation égal à (-II) dans les composés oxygénés.

Comme l'azote, il fait partie du bloc p de la classification périodique de Mendeleïev. Son électronégativité est plus forte que celle de l'azote ($\chi = 3.5$).

3.1.1.2. Les molécules

La détermination de la structure moléculaire et de la géométrie d'une molécule est basée sur la théorie de Lewis (1916). Son principe est la "règle de l'octet" : les atomes évoluent, par échange d'électrons, vers l'état énergétique plus faible du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

3.1.1.2.1. Les molécules NO₂ et N₂O₄

Le dioxyde d'azote est un gaz brun qui contribue à colorer le brouillard.

La molécule de dioxyde d'azote NO₂ possède un total de $(5 + 2 \times 6)$ 17 électrons de valence. Elle a donc huit doublets d'électrons et un électron non apparié. La formule comprend une double liaison N⁺=O et une liaison simple N⁺-O⁻.

La longueur des liaisons N=O sont égales à 0.120 ± 0.002 nm.

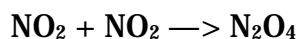
Mais la formule chimique est symétrique et les atomes d'oxygène y sont équivalents. Nous avons donc stabilisation de cette molécule par mésomérie.

L'électron non apparié de cette molécule lui confère d'une part un rôle d'accepteur d'électron, i.e. : NO₂ est un oxydant, et d'autre part un caractère paramagnétique.

Considérons maintenant la géométrie du dioxyde d'azote. Nous avons déjà vu que l'atome d'azote est hybridé sp³. Nous avons donc une molécule angulaire. Selon la théorie de Gillespie, l'angle de liaison O=N=O est de 120°. Mais compte tenu de la présence d'un seul électron libre, la molécule peut minimiser l'énergie de répulsion entre les deux atomes d'oxygène en augmentant l'angle O=N=O. Nous avons donc un angle réel de 132°.

L'énergie de liaison de NO₂ est $E_l = -301$ kJ.mol⁻¹.

Comme nous l'avons dit, NO₂ est un composé paramagnétique. L'électron non liant qui lui confère cette propriété aura tendance à s'associer soit en récupérant un électron (caractère oxydant de NO₂), soit en se liant à l'électron non apparié d'une autre molécule de NO₂ suivant la réaction :



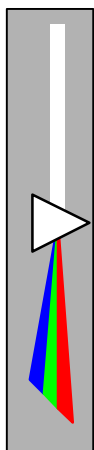
N₂O₄, peroxyde d'azote, est un dimère diamagnétique (tous les spins électroniques y sont appariés). La liaison entre les deux molécules NO₂ est une liaison covalente pure : la paire d'électrons est partagée entre les deux atomes N.

N₂O₄ est incolore. N₂O₄ et NO₂ sont en équilibre en phase gazeuse.

3.1.1.2.2. La molécule NO

NO est le monoxyde d'azote. Il a $(5+6)$ 11 électrons de valence. Cette molécule présente donc cinq doublets électroniques et un électron non apparié, avec une double liaison N⁻=O.





La longueur des liaisons N=O y est égale à 0.114 nm.

Cette molécule possède un électron non apparié, c'est donc un composé paramagnétique.

Son énergie de liaison est $E_l = -667 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette énergie est plus forte que pour le dioxyde d'azote. C'est pourquoi NO est plus stable que NO₂. Cela est confirmé par les distances N=O plus grandes dans NO₂ que dans NO, car le recouvrement des orbitales électroniques y est moins grand.

3.1.1.2.3. La molécule N₂O₃

Le trioxyde de diazote résulte de la combinaison à -20°C de NO et NO₂. C'est un gaz brun instable. Sa masse atomique est de 76.01 g, son point de fusion de -102°C.

Cette molécule possède 28 électrons de valence soit 14 doublets électroniques.

La liaison créée entre les molécules de NO et NO₂ n'est pas une liaison covalente pure comme dans N₂O₄, car les deux atomes d'azote ne sont pas équivalents ici : l'un d'eux est lié à deux atomes d'oxygène tandis que le second ne l'est qu'à un seul.

3.1.1.2.4. La solide N₂O₅

Sa masse atomique est de 108.01 g, son point de fusion de 30°C.

Le pentoxyde de diazote, ou anhydride nitrique, a 40 électrons de valence. Nous avons donc 20 doublets électroniques. Sa structure ionique est formée des motifs NO₃⁻ et NO₂⁺. Les distances N-O y sont égales à $0.124 \pm 0.001 \text{ nm}$. Elles ont donc plus grandes que dans le dioxyde d'azote, ce qui lui confère une stabilité encore plus faible.

3.1.1.2.5. La molécule N₂O

Sa masse atomique est de 44.01 g, son point de fusion de -90.8°C, son point d'ébullition de -88.5°C. Il se présente sous la forme d'un gaz ou d'un liquide incolore. Il n'y en a que des traces dans l'atmosphère.

L'oxyde azoteux a 16 électrons de valence. Il a donc 8 doublets électroniques. Cette molécule a une structure linéaire, asymétrique. Son moment électrique n'est pas nul. Son modèle de Lewis comprend une liaison N⁺-O⁻ et une triple liaison N≡N⁺.

La liaison N-N y est de 0.112 nm tandis que la liaison N-O est de 0.119 nm.

3.1.2. Les propriétés d'oxydoréduction

3.1.2.1. Les différents nombres d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément est sa charge ionique effective. Il permet d'évaluer la perte ou le gain d'électron de cet élément dans la molécule.

L'azote est un élément du groupe V. Il peut donc prendre des nombres d'oxydation différents selon les éléments avec lesquels il forme des composés, mais ce nombre ne sera jamais supérieur à V. L'azote a la particularité d'être l'élément dont la gamme de degrés d'oxydation est la plus grande. Il parcourt en effet toutes les valeurs de -III à +V (cf tableau 1).

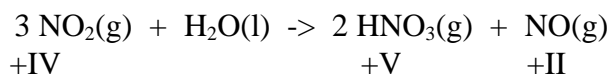
valeur du nombre d'oxydation de l'azote en fonction de la molécule :

Molécule azotée	Nombre d'oxydation de N
N	0
N ₂ O	+I
NO	+II
N ₂ O ₄	+II
N ₂ O ₃	+III
NO ₂	+IV
NO ₃ ⁻	+V
N ₂ O ₅	+V

Tableau 1 : valeur du nombre d'oxydation de l'azote dans les différents composés

3.1.2.2. La dismutation

La dismutation est un cas particulier de réaction redox où un élément est à la fois oxydé (il a perdu des électrons) et réduit (il a gagné des électrons). L'azote présente la possibilité de se dismuter, comme dans la réaction utilisée dans la préparation de HNO₃ :



N est oxydé de NO₂ en HNO₃ et réduit de NO₂ en NO.

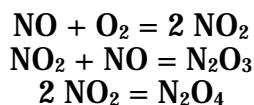
Remarque : nous plaçons notre étude en phase gazeuse. C'est pourquoi nous ne développons pas davantage cette partie, plus en rapport avec l'étude des solutions.

3.1.3. LA STABILITE DES NOX

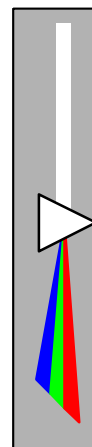
Nous allons déterminer les zones de prédominance des différents types de NOx en phase gazeuse en fonction de la température T et de la pression partielle en oxygène pO₂ par une approche thermodynamique. Nous prendrons comme état initial :

- Un système fermé à une température T
- Le seul NOx présent est le NO₂
- la pression totale est prise égale à 1 atm

Nous nous plaçons entre 0°C et 1000°C. Les comparaisons de pressions partielles des NOx à l'équilibre nous montre que NO et NO₂ sont prédominants dans cet intervalle de température. Les composés qui nous intéresseront seront donc NO, NO₂, N₂O₄ (dimère NO₂-NO₂) et N₂O₃ (dimère NO₂-NO). Seules les réactions suivantes sont donc considérées dans l'étude menées par Emmanuel Leblanc :



A l'équilibre, la loi d'action de masse appliquée à chacun de ces équilibres et le principe de conservation de la matière nous donne un système dont la résolution mène à la détermination des zones de prédominance. Les calculs effectués par Emmanuel Leblanc, pour des teneurs initiales en NO₂ de 100, 1000 et 10000 ppm, conduisent aux résultats suivants :



- Quelle que soit la concentration en NO₂, N₂O₃ est absent
- N₂O₄ n'est présent que pour des températures inférieures à 150°C.
- NO est stable à haute température
- NO₂ est stable à basse température

3.2. Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions

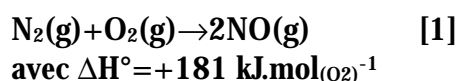
Les deux oxydes d'azote ayant un rôle réellement important dans la pollution atmosphérique sont le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂. Ils réagissent avec différents composés de l'atmosphère pour donner d'autres substances qui sont parfois encore plus toxiques.

Commençons par aborder la formation du monoxyde d'azote. Il est de loin le principal oxyde d'azote formé pendant la combustion. Son origine est d'une part l'azote atmosphérique, d'autre part les corps azotés contenus éventuellement dans le combustible. Nous nous limiterons ici à l'azote atmosphérique qui nous intéresse plus particulièrement pour cette étude.

3.2.1. Formation de NO à partir de l'azote moléculaire atmosphérique

3.2.1.1. Généralités

La formation du monoxyde d'azote à partir de la molécule de N₂ est fortement endothermique à cause de l'enthalpie de dissociation élevée de l'azote moléculaire, et s'effectue suivant la réaction ¹¹:



Suivant le principe de Le Chatelier, la composition à l'équilibre se déplace en faveur de NO quand la température augmente. Il en résulte que NO se forme dans la zone de combustion des moteurs d'avion et d'automobile.

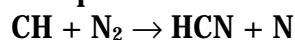
Ces phénomènes de combustion sont différents selon la zone d'espace dans laquelle s'effectue la réaction. La combustion proprement dite se déroule dans une zone extrêmement étroite, où règnent de hautes températures, appelée front de flamme. Il convient de distinguer une seconde zone plus proche de l'extérieur dans laquelle les températures décroissent par échange thermique, tout en conservant une valeur élevée : la zone des produits de combustion.

3.2.1.2. Formation de NO dans le front de flamme¹²

Dans cette zone, le NO se forme beaucoup plus rapidement que dans la zone des produits de combustion. A cela deux hypothèses sont proposées :

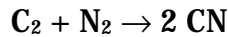
- une forte concentration en radicaux oxydants O·, OH·, favorisant la formation de NO ;
- présence de radicaux de type C₂, CH, dus au combustible et caractéristique du front de flamme.

Ces radicaux peuvent attaquer la molécule d'azote selon les réactions :



¹¹ Peter Atkins, Chimie générale, Inter Editions (1992), p 583.

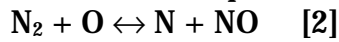
¹² Alain Reboux, « Synthèse sur la formation et le contrôle des oxydes d'azote émis par les installations de combustion », 1974, Pollution atmosphérique n°62.



HCN et CN se transforment ensuite rapidement en NO par oxydation.

3.2.1.3. Formation de NO dans les produits de combustion¹³

La réaction de formation de NO peut se décomposer en un mécanisme en chaîne :



On a : $\frac{d[NO]}{dt} = k_2.[N_2].[O] + k_3.[N].[O_2] - k'_2.[N].[NO] - k'_3.[NO].[O]$ ¹⁴

avec pour chaque réaction :

k_0 = terme dépendant de la section de collision, de la masse des deux particules et de la température ;

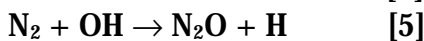
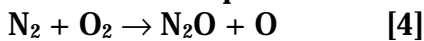
$k = k_0.exp(-E/RT)$ est une constante cinétique ;

E = énergie d'activation associée à la réaction.

On suppose que la concentration en NO est faible, ce qui permet de négliger sa vitesse de décomposition. D'où :

$$d[NO]/dt = k_2.[N_2].[O] + k_3.[N].[O_2]$$

Il faut tenir compte d'autres réactions intervenant dans le procédé de formation de NO :



En intégrant ces réactions dans le calcul, on obtient :

$$d[NO]/dt = [N_2].\{ (k_4.[O_2] + k_5.[OH]) / (1 + (1+k'_5.[H]/k_6.[O])^{-1}) + k_2.[O] \}$$

- Pour les flammes pauvres en combustible, on peut négliger les concentrations en H et en OH, et on aboutit à l'équation :

$$d[NO]/dt = [N_2].(k_2.[O] + k_4/2.[O_2])$$

Près du front de flamme, la concentration en oxygène atomique n'est pas celle de l'équilibre, et on a :

$$d[NO]/dt = k.[N_2].exp (-1 000 000 / RT)$$

(L'énergie d'activation étant en cal/mol.)

Dans la zone des produits de combustion proprement dite, l'équilibre est atteint et :

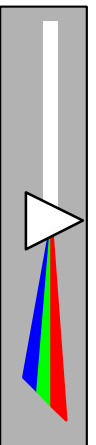
$$[O] = [O]_{eq} = K.[O_2]^{1/2}$$

$$d[NO]/dt = [N_2].(\alpha.[O_2].exp(-100 000 / RT) + \beta.[O_2]^{1/2}.exp(-135 000 / RT))$$

La constante cinétique globale est de l'ordre de 10^{14} à $10^{15} s^{-1}$.

¹³ Alain Reboux, « Synthèse sur la formation et le contrôle des oxydes d'azote émis par les installations de combustion », 1974, Pollution atmosphérique n°62.

¹⁴ Les [] représentent des fractions molaires ici.



- Pour les flammes riches en combustible, et près du front de flamme, on prend en compte les réactions entre les composés O, H, OH et H₂O, et on trouve une expression du type :

$$d[\text{NO}]/dt = k'[\text{N}_2][\text{O}_2]^2 \exp(-100\,000/RT)$$

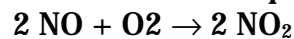
Dans la zone de combustion, l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène devient nul.

En résumé, ces relations font ressortir la forte influence de la température sur la fixation de l'azote atmosphérique en NO, vu les fortes énergies d'activation de ces réactions. L'effet de la concentration en oxygène est moindre. Un fort excès d'air peut en particulier diminuer la température de combustion et donc le taux de formation de NO.

La plus grande partie du NO se forme dans les régions très chaudes, près du brûleur. L'étape suivante est alors l'oxydation irréversible en NO₂.

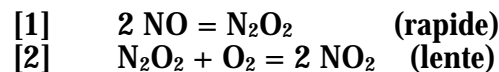
3.2.2. Oxydation de NO en NO₂¹⁵

Dans les installations de combustion, le NO₂ n'est en effet pas produit directement, mais résulte de l'oxydation lente de NO dans l'atmosphère :



On se place dans des conditions de températures allant de 150° à 1000°C. Il n'y a donc pas d'interactions entre les NO_x et l'ozone, et ces réactions ne sont pas à prendre en compte.

Cette réaction doit se décomposer en plusieurs étapes élémentaires, et nous choisirons le mécanisme suivant :



Soit v la vitesse de formation de NO₂. L'étape [2] est limitante, et la réaction [1] est supposée à l'équilibre.

On a alors:

$$\begin{aligned} [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2 &= k_1/k'_1 \\ v = \frac{1}{2}.d[\text{NO}_2]/dt &= k_2.[\text{N}_2\text{O}_2].[\text{O}_2] - k'_2.[\text{NO}_2]^2 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow v = (k_1.k_2/k'_1).[\text{NO}]^2.[\text{O}_2] - k'_2.[\text{NO}_2]^2$$

Posons $k_a = 2.k_1.k_2/k'_1$ et $k_b = 2.k'_2$

$$\Rightarrow v = k_a/2.[\text{NO}]^2.[\text{O}_2] - k_b/2.[\text{NO}_2]^2$$

k_b suit la loi d'Arrhénius du type $k_b = A.\exp(-E_a/RT)$ avec $E_a > 0$;
 k_a diminue avec la température.

On a $d[\text{NO}_2]/dt = k_a.[\text{NO}]^2.[\text{O}_2] - k_b.[\text{NO}_2]^2$

Posons $X_0 = [\text{NO}_2] + [\text{NO}]$

[O₂] est supposée constante.

Prenons un système initial uniquement composé de NO.

Soit $X_0 \ll [\text{O}_2]$

On a alors $y_{\text{NO}}(t) = [\text{NO}]/X_0 = \frac{k_b^{1/2} (1 + e^{at})}{(k_b^{1/2} - (k_a [\text{O}_2])^{1/2} + (k_b^{1/2} + (k_a [\text{O}_2])^{1/2}) e^{at})}$

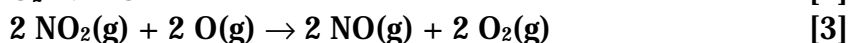
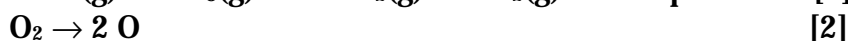
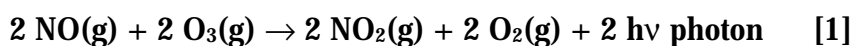
et $y_{\text{NO}_2}(t) = 1 - y_{\text{NO}}(t)$

¹⁵ Emmanuel Leblanc, « Etude thermodynamique et cinétique des réactions entre les oxydes d'azote en phase gazeuse », (janvier 1998).

avec $k_a(T) = 3.58.10^7 \exp(-12663/T)$ (s^{-1}) déterminée par Tsang (T en Kelvin)
 et $k_b(T) = 0.37 \exp(1225/T)$ (s^{-1}) déterminée par Atkinson.

3.2.3. Réaction de NO avec l'ozone

Le NO intervient dans le problème des pluies acides et la formation des brouillards. Il contribue à la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère:



Bilan : $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

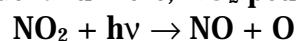
O_3 disparaît par la réaction [1], NO est régénéré par la réaction [3], et peut à nouveau détruire O_3 . Ainsi, une petite quantité de NO peut éliminer une grande quantité de O_3 .

La première réaction est extrêmement rapide. Elle est accompagnée d'une émission lumineuse qui est utilisée pour la mesure de NO et de NO_2 dans l'air. La constante de vitesse, déterminée avec précision entre -43° et -75°C , est égale à $k = 0.8 \cdot 10^{12} \exp(-2500/RT)$, en molécules par centimètre cube et par seconde¹⁶. (T en Kelvin, $R = 8.32 \text{ J.K}^{-1}$)

Il s'agit d'une réaction bimoléculaire normale, dont la vitesse croît avec la température :
 $-d[\text{O}_3]/dt = k.[\text{NO}].[\text{O}_3]$

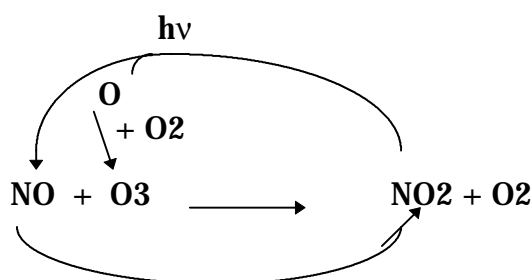
3.2.4. Dissociation photochimique de NO_2

Sous l'action de la lumière, NO_2 peut donner de nouveau NO par photolyse :



Cette réaction se produit plutôt dans la troposphère.

Le cycle photochimique suivant de NO, NO_2 , et O_3 résume bien les réactions qui se déroulent dans l'atmosphère¹⁷ :



3.2.5. Réactions avec les hydrocarbures¹⁸

Il est généralement admis que le type et la concentration des hydrocarbures sont les 2 paramètres importants de la formation des brouillards photochimiques. Les hydrocarbures

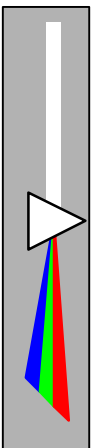
¹⁶ Paul Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome X, Masson et Cie, 1956.

¹⁷ Boubel, Fox, Turner, Stern, « Fundamentals of air pollution », Academic Press, third edition, (1994).

¹⁸ Proceedings, p 45, « First US-France conference on photochemical ozone/oxydant pollution », march 1980.



réagissent avec les NO_x en libérant de l'ozone O_3 . Dans le cas des pots d'échappement, la quantité de NO_x émise est optimale pour conduire à un ratio HC/NO_x favorable à la réaction, et l'ozone est produit après une courte période d'irradiation solaire.



4. Méthodes de dosage des NO_x

Il existe de nombreuses méthodes de dosage des NO_x mais qui se différencient selon différents critères. Leurs principales différences sont leurs époques d'emploi et leur précision. Ces méthodes sont donc classées, dans ce qui suit, selon ces deux critères.

4.1. Échantillonnage de l'air ambiant

4.1.1. Systèmes d'échantillonnage

La condition première avant toute tentative de mesure est d'obtenir un échantillon représentatif, bien que le prélèvement ait lieu à un endroit précis et pendant une durée limitée. Il faut également assurer la stabilité de l'échantillon (pas de transformations ou de réactions parasites qui fausseraient la mesure future), et ne pas altérer les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon (une interférence minimale, ou du moins connue et quantifiable).

Les principaux éléments d'un système de prélèvement sont le système d'admission, un homogénéisateur, milieu de collection, et un appareil de mesure du flux de l'échantillon gazeux.

Le système d'admission amène l'air depuis l'atmosphère ambiante jusqu'au milieu collecteur ou l'appareil d'analyse sans le modifier. Ils sont en matériaux neutres, le plus souvent du verre, du Téflon ou de l'inox.

L'homogénéisateur assure en outre l'aspiration de l'air dans le collecteur et il s'agit en général de pompes. Le milieu de collecteur comprend un sorbant solide ou liquide pour dissoudre les gaz, un micro-filtre pour collecter les particules ou une chambre contenant des étalons d'air pour l'analyser.

Enfin l'appareil de mesure du flux, qui donne une information essentielle à l'analyse : le volume de l'échantillon gazeux. En effet, si l'échantillon est recueilli par adsorption, il faut que le volume de gaz saturant les sites actifs ne soit pas dépassé. Sinon on continuera d'envoyer du gaz à analyser mais les polluants qu'il contient ne seront plus adsorbés, et les mesures des concentrations seront fausses. Il faut donc en plus avoir une estimation par excès de l'ordre de grandeur de concentration recherchée.

La figure ci-après donne les différents aspects possibles d'un échantillonneur.

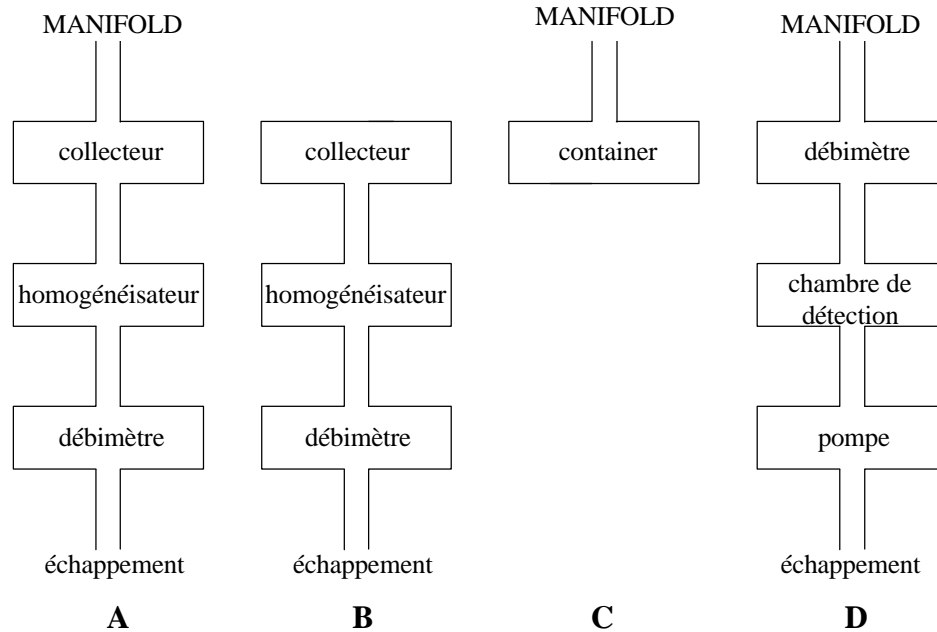
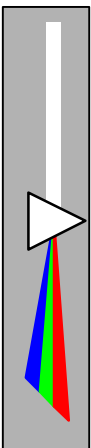
Le schéma A recouvre la plupart des techniques d'extraction, à savoir que le gaz est adsorbé pendant son passage puis extrait du sorbant et analysé.

Dans le schéma B l'échantillonneur est directement mis en contact avec l'air à analyser via un filtre, sans système d'admission.

Le schéma C est une méthode indirecte, mais la plus simple : l'air est prélevé sans précautions, stocké puis envoyé au laboratoire.

Le schéma D est à la base de nombreux analyseurs en ligne (automatisés et en continu), réunissant en un appareil l'échantillonnage et l'analyse. Ils sont de plus en plus utilisés dans les programmes de surveillance de la pollution atmosphérique des villes, notamment en SO₂, O₃ et NO_x.





4.1.2. Cas des polluants gazeux

4.1.2.1. Lieu de prélèvement

Le choix du site dépend de l'objectif que l'on s'est fixé. En général, les études servent à déterminer la qualité de l'air ambiant, comparer ou surveiller une source d'émission par rapport aux normes, quantifier l'impact sur la santé ou l'environnement. Il faudra donc que le lieu de prélèvement se fasse selon le cas directement à la source de pollution ou au contraire pas directement sous son influence, dans les zones sensibles pour la population, l'environnement ou les matériaux (corrosion des monuments), ou enfin dans des zones clés comme les points de forte circulation automobile. Les appareils doivent bien sûr être protégés de toute « intervention » extérieure, et opérer dans un environnement stable (air conditionné en humidité et chaleur).

4.1.2.2. Échantillonnage par extraction

Le prélèvement se fait grâce à des sorbants liquides ou solides, un flacon ou un piègeage cryogénique. Dans le cas de sorbants liquides, on emploie des matériaux conçus pour optimiser l'interface de contact gaz-liquide, donc permettre à la fois un flux rapide de gaz¹⁹ et une collecte efficace (avoisinant les 100 %). Cette méthode se retrouve lorsque l'on n'a pas besoin d'échantillonnage à grande échelle ou trop fréquente, ses avantages étant un moindre coût et sa portabilité.

Dans le cas des oxydes d'azote qui nous préoccupe, cette méthode est utilisée pour NO₂ : des matériaux frittés (pores de 60-70 µm) 20 à 30 mL de réactif de Saltzman²⁰, débit de 0.4 L/M, collecte de 94 à 99 %, la coloration signale la fin de la réaction mais il y a un problème d'interférences avec l'ozone présent dans l'échantillon. Les sorbants solides, tels que Tenax, XAD ou le charbon actif, capturent les gaz dans les pores de sites actifs. Le tube est alors

¹⁹ Ceci est très important car cela permet de diminuer le temps de prélèvement, et ainsi les oxydes d'azote n'ont pas le temps de réagir (cf. partie sur la cinétique des transformations des oxydes d'azote).

²⁰ 140 mL d'acide acétique glacial, 20 mL de N-(1-naphtyl) éthylène diamine, 5 mg sulfanilic.

transporté dans un laboratoire où l'on extrait les gaz piégés : une première méthode consiste à les faire désorber par chauffage puis les entraîner par un courant de gaz inerte. Ils sont alors préconcentrés puis injectés dans un chromatographe par exemple, pour analyse.

La seconde méthode employée est une extraction hors du sorbant par un liquide, puis par exemple une chromatographie de cette phase liquide. Ces deux méthodes sont appliquées dans les systèmes A et B décrits précédemment.

Dans une troisième méthode, rapportée au schéma C, un container en alliage spécial à base d'inox recueille tel quel le gaz après son passage par un flacon de « pré-évacuation », puis le laboratoire en prélève un volume donné pour ensuite l'analyser. La difficulté est de prélever un volume donné de gaz de ce container : la pression interne va fortement influencer la quantité de gaz qu'il contient et il faut à chaque fois calculer le volume à prélever, sans compter la difficulté à extraire une partie seulement, connue et homogène, du volume total de gaz. On y remédie par un jeu de différences de pressions ou, plus simplement, par des sacs pliants sur mesure, en polymère (récemment développés).

4.1.2.3. Échantillonnage *in situ*

Cette quatrième méthode d'échantillonnage des polluants gazeux correspond au schéma D ; elle doit permettre à la fois l'échantillonnage et l'analyse. Le tout est en général dans un abri ou une cabine spéciale²¹, où le prélèvement se fait dans l'air ambiant, après quoi le moniteur extrait une fraction d'air contrôlée par le débitmètre. C'est la méthode actuellement développée, offrant le plus de perspectives dans la surveillance de la pollution atmosphérique en général et de celle par les oxydes d'azote en particulier.

4.2. Analyse et mesure

4.2.1. *La chimiluminescence*

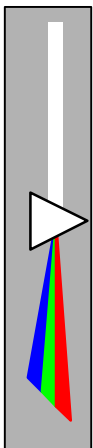
La principale méthode utilisée pour la mesure de NO₂ est basée sur la chimiluminescence : nous savons que NO réagit avec l'ozone pour donner NO₂ en émettant des photons. En mettant l'échantillon (contenant NO et NO₂ notamment) à étudier en présence d'O₃ en excès, la quantité de lumière émise est proportionnelle à la concentration en NO seulement. Parallèlement, on mesure la concentration totale en NO_x par un procédé analogue. On en déduit finalement NO et NO₂ par comparaison des deux mesures.

Dans la pratique, l'analyseur de chimiluminescence est équipé d'un générateur d'ozone. En présence de l'échantillon gazeux, l'ozone provoque les réactions de formation de NO₂ à partir de NO. On sait que 20 % du NO₂ produit est à l'état excité. Cette fraction peut revenir à l'état stable par émission d'une radiation électromagnétique mesurable entre 600 et 3000 nm (avec un pic maximum à 1200 nm). Dans ce cas, en maintenant l'ozone en excès, la quantité de photons est directement proportionnelle à la concentration en NO. Elle peut également revenir à l'état stable en rencontrant par collision d'autres molécules, auquel cas elle ne produit pas d'énergie électromagnétique mesurable.

On améliore le rendement de la chimiluminescence en abaissant la pression, ce qui diminue fortement la probabilité de tels chocs. On peut alors considérer que tout le NO est décelé par la quantité de lumière émise et nous connaissons donc NO total contenu dans l'échantillon initial. Reste à mesurer la concentration de NO₂. Pour ce faire, il faut préalablement convertir NO₂ en NO. On utilise pour cela un convertisseur métallique très spécifique du NO₂. Ainsi, il suffit de séparer l'échantillon en deux parties égales. Dans la première, on ne change rien et la chimiluminescence nous permet de mesurer NO. Dans la

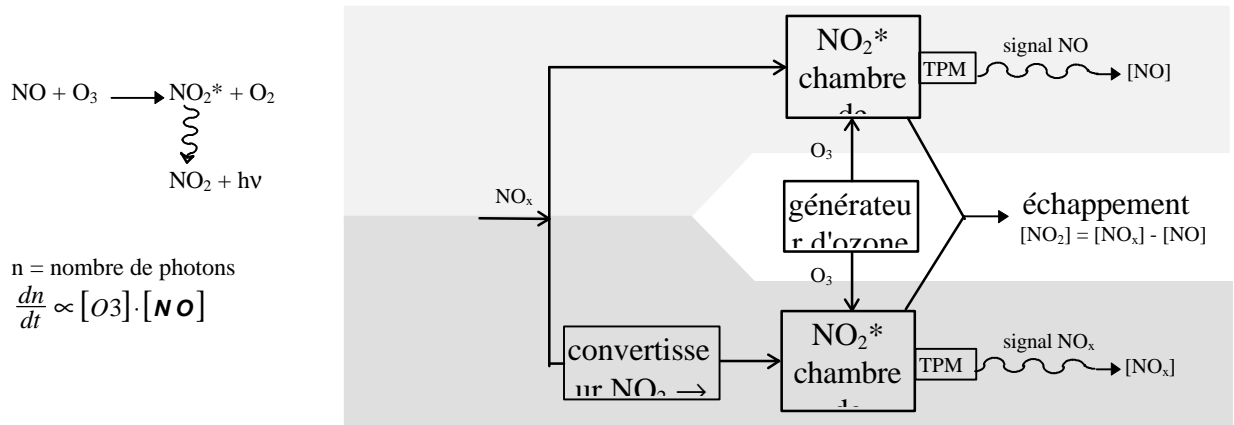
²¹ Cf. réseau Ampasel à St-Etienne et photo couleur de l'intérieur de la cabine avec l'appareillage, en annexe.





seconde, on convertit tout le NO_2 en NO , et l'on mesure donc par chimiluminescence le NO correspondant aux NO_x totaux. La différence nous fournit donc NO_2 .

Nous pouvons résumer le fonctionnement des appareils par le schéma suivant :



L'air passant dans la branche « NO » (supérieure) arrive dans la chambre de réaction, où le NO présent réagit avec l'ozone pour donner NO_2^* . La lumière émise est mesurée par un tube photomultiplicateur (TPM) et convertie en concentration de NO . On a ainsi tout le NO qui était contenu dans l'échantillon. Dans la branche « NO_x » (inférieure), on convertit le NO_2 en NO . Cette nouvelle quantité de NO réagit dans la seconde chambre avec l'ozone pour donner également NO_2^* , et l'on effectue le même type de mesures pour en déduire la concentration en NO . Puis, par soustraction, on connaît bien NO_2 .

La sélectivité de la réaction de chimiluminescence vis-à-vis du NO rend ce principe de mesure fiable, précis et insensible à la présence d'autres gaz. L'analyse en continu du NO et des NO_x grâce au convertisseur est possible et permet de suivre en permanence les valeurs de chaque oxyde d'azote, et ceci à des valeurs de concentration même très faibles, inférieures à 100 ppb. A ce titre cette méthode est utilisée dans le milieu médical (nous avons déjà vu les conséquences physiologiques néfastes entraînées par les oxydes d'azote sur l'organisme). Les applications concernent : la thérapeutique, on mesure alors l'air expiré par le patient ; le diagnostic, par exemple pendant l'exploration des voies respiratoires.

Un autre avantage non négligeable est l'absence de limite supérieure : cette méthode est donc intéressante aussi bien pour la détection de pollution que les mesures de contrôle en sortie de cheminée d'usine, et est adaptée aux valeurs élevées des divers seuils d'alerte. Enfin, du fait du principe basé sur l'émission de photons, la précision des mesures est indépendante des concentrations des gaz. Ces avantages font de la chimiluminescence la technique de référence pour le dosage des concentrations d'oxydes d'azote dans le monde industriel.

Fournisseurs

Environnement SA
11, Bd Robespierre
78300 Poissy

AC 30 M : analyseur NO-NO_x à double canal géré et contrôlé par microprocesseur	
gamme de mesure	0-1 ppm avec dépassement de 2 fois la gamme (0-1,999 ppm) ou 0-10 ppm
bruit (σ)	0,001 ppm
minimum mesurable	0,004 ppm (4σ) ou 0,002 ppm (2σ) selon définition
temps de réponse	25 secondes (temps d'intégration du microprocesseur)

convertisseur	cuivre ou molybdène sur demande et selon utilisation
---------------	--

Seres analyseurs
Z.I. d'Aix les Milles rue Albert Einstein
13793 Aix-en-Provence

NOX 2000 : analyseur NO _x par chimiluminescence, conforme à la norme AFNOR X 43018

gamme de mesure	0,1 - 0,5 - 1 - 5 et 10 ppm
étalonnage	automatique toutes les 80 secondes
corrections	en continu pour les variations de débit, température, pression
dérive de zéro	< 1 ppb par semaine
dérive d'étalonnage	1 % par semaine
minimum mesurable	< 1 ppb
temps de réponse	30 secondes pour 95 % de changement

4.2.2. Méthodes spectrométriques

Ces méthodes sont actuellement parmi les plus employées. Comme la chimiluminescence elles permettent d'étudier des échantillons de concentration de l'ordre de 1000 ppm.

4.2.2.1. Absorption du rayonnement infrarouge (IR)

[Gourdon 73],[Cahier tech 90]

Principe théorique

Cette méthode repose sur le principe d'absorption de rayonnements IR non dispersifs par les molécules hétéroatomiques à des longueurs d'ondes précises. La loi de Beer-Lambert donne l'intensité adsorbée en fonction du nombre de molécules sur le trajet du faisceau laser.

Loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l c) \quad \alpha : \text{coefficient d'extinction moléculaire}$$

Ce qui donne:

$$\text{Abs} = a \cdot p \cdot l$$

l : longueur de la cellule
a : coefficient d'absorbance
Abs : absorbance
p : pression partielle du gaz

$$\text{avec } \alpha = a p / (c * 0.4343)$$

L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.

Les longueurs d'onde d'absorption des NO_x sont: 5.26 μm pour NO et 8.06 μm pour NO₂

Dispositif technique

La méthode d'absorption infrarouge non dispersive à double faisceau (IRND) a été développée dès 1943 par Luft. Elle a depuis connu de nombreuses améliorations.

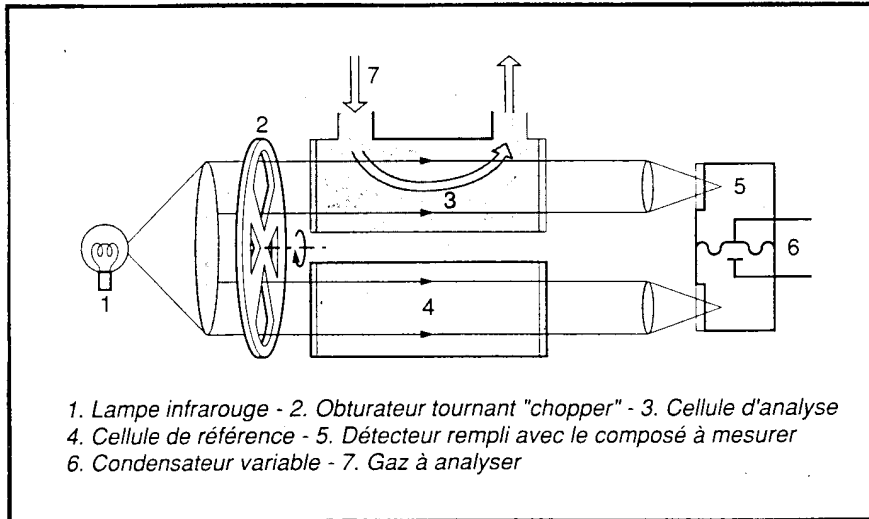
Un analyseur 'IR non dispersif' est constitué de deux cuves parallèles, l'un étant la cellule de référence remplie d'un gaz neutre, en général N₂, l'autre la cellule d'analyse remplie de NO_x. Deux faisceaux IR traversent ces cellules où il n'est absorbé que dans la cellule d'analyse. Un récepteur constitué de deux compartiments, remplis du gaz à analyser, absorbe l'énergie résiduelle. Ceci provoque un échauffement du gaz de chaque compartiment ce qui se



traduit par une pression différentielle mesurée par un amplificateur et traduite en concentration.

A ce système s'ajoute un 'chopper' à l'entrée du dispositif, qui permet de créer un signal périodique en obturant les faisceaux. Le signal périodique est plus facile à traiter qu'un signal continu. Les cellules mesurent de quelques mm à 300mm. Il est possible d'obtenir des trajets de plusieurs mètres à l'aide de cuves à réflexion multiples.

Analyseur par absorption IR non dispersif



Le seuil de détection pour NO est 0.4 ppb (10^{-12}) et 0.1 ppb pour NO₂. Cette méthode n'est pas totalement spécifique car il y a des risques d'interférences avec la vapeur d'eau pour les longueurs d'ondes 3600cm⁻¹ et 1620cm⁻¹, et CO₂ et CO

pour 2300 cm⁻¹, dans le cas de NO et NO₂.

Pour améliorer la spécificité on peut interposer sur les faisceaux IR des filtres gazeux ou des filtres optiques interférentiels, qui absorbent les longueurs d'ondes où il y a un risque d'interférences.

Cas absorption IR Raman

La spectroscopie de diffusion Raman permet l'observation des états vibrationnels et rotationnels d'une molécule.

4.2.2.2. Absorption dans les Ultra Violets (UV) et dans le visible

[Gourdon 73],[Cahier tech 90]

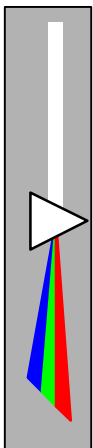
Principe théorique:

Le principe proche de celui de l'absorption dans les IR, est l'étude des spectres d'absorption UV, obtenus sous l'action d'un faisceau UV. A la différence de l'absorption IR la vapeur d'eau n'interfère pas, ce qui donne une meilleure spécificité pour la mesure de NO.

Le spectre UV de NO₂ se mesure pour une longueur d'onde comprise entre 200 et 450 nm tandis que celui de NO ne s'observe qu'entre 200 et 250 nm. Lorsque les deux gaz sont ensemble, leurs deux spectres sont mélangés entre 200 et 250nm. Connaissant le spectre de NO₂ seul, on en déduit la valeur des pics de NO par différences avec ceux de NO₂ sur un pic commun.

4.2.2.3. Analyseurs à corrélation par filtres gazeux (IR ou UV)

[Cahier tech 90]



A la différence de l'absorption IR ou UV, l'analyseur à corrélation ne possède qu'une seule chambre optique et un unique faisceau. La séparation du faisceau en faisceau de référence et de mesure est temporelle. Ils sont produits par un disque de corrélation comportant une cellule remplie de gaz neutre qui permet d'obtenir le faisceau de mesure, une cellule remplie du gaz à analyser et une zone opaque au rayonnement permettant d'obtenir le zéro électrique du détecteur.

Cette méthode est appelée Gas Filter Correlation (GFC).

4.2.2.4. Interférométrie

[Cahier tech 90]

Cette méthode repose sur le principe d'interférences entre les raies du spectre d'absorption IR ou UV. Cette méthode est très spécifique car chaque composé est repéré par la longueur d'onde de sa bande d'absorption et par l'écart entre les raies dans une même bande. Elle est appelée SIMS: Spectromètres Interférentiels à Modulation sélective.

4.2.2.5. Spectrométrie de masse

[Gourdon 73]

Seul NO_2 possède un pic de masse spécifique, NO est donc obtenu par différence avec NO_2 sur un pic commun. Cette méthode n'est utilisable que pour des très grandes concentrations de NO et des faibles teneurs de NO_2 .

4.2.2.6. Chromatographie, gaz/solide, gaz/liquide

[Gourdon 73]

C'est une analyse rapide et qui nécessite un faible prélèvement mais qui est difficilement utilisable, aussi nous renvoyons le lecteur intéressé à notre bibliographie.

4.2.3. Méthodes conductimétriques : réactions avec les oxydes métalliques

[Analisis79], [Sensors and Actuators 94], [SAE96]

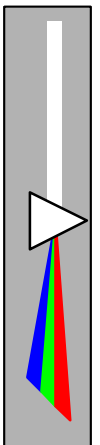
Cette méthode est relativement récente et possède également une précision relativement bonne (jusqu'à 1000 ppm). Cette méthode est basée sur les propriétés semi-conductrices de certains oxydes métalliques dont la conductivité électrique varie en fonction de la quantité de gaz chimisorbé à la surface.

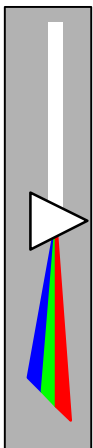
4.2.3.1. Rappels sur le principe de chimisorption

[Analisis79]

A l'interface gaz/solide la différence d'énergie entre les niveaux électroniques de deux composés entraîne un échange électronique donnant lieu à la chimisorption. Il existe deux types d'échanges électroniques :

- Le gaz a une affinité électronique supérieure à celle du solide. Il y a alors un transfert d'électron du solide vers le gaz : $S + G \leftrightarrow (S^+ - G^-)$ (gaz accepteur d'électron, ex. : O_2).
- Le gaz a une affinité électronique inférieure à celle du solide. Il y a alors un transfert d'électron du gaz vers le solide : $S + G \leftrightarrow (S^- - G^+)$ (gaz donneur d'électron, ex. : CH_4).





La variation de la conductivité du solide est donc fonction de la nature de la liaison gaz-solide et de la nature des porteurs libres majoritaires du solide (type n ou p). Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Nature de la liaison	Type n	Type p
S ⁻ -G ⁺	$\sigma \uparrow$	$\sigma \downarrow$
S ⁺ -G ⁻	$\sigma \downarrow$	$\sigma \uparrow$

4.2.3.2. Montage

Un capteur à oxyde métallique comme celui à base d'oxyde de nickel, se présente sous la forme d'une pastille de 1cm de diamètre et 2mm d'épaisseur. Sur celle-ci sont collés deux fils de platine au moyen d'une colle à l'or, afin d'assurer les contacts électriques. Cet ensemble subit un frittage à 850°C afin d'obtenir une très bonne résistance mécanique.

Ce capteur est placé dans un réacteur chauffé à 700°C, donnant un caractère réversible au capteur en facilitant la désorption des gaz, dans lequel circule un air pur auquel est rajouté des gaz polluant tel le dioxyde d'azote. La conductance du capteur est mesurée à l'aide d'un ensemble de détection (pont de mesure automatique Wayne Kerr et enregistreur potentiométrique).

Le principal avantage de ces capteurs est donc leur taille très petite comparé aux capteurs par spectrométrie.

4.2.3.3. Exemples de capteurs

- oxyde de nickel, type p. influence du traitement thermique de l'oxyde sur ses propriétés électronique. [Analysis79]. Sont également utilisés les capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs, In₂O₃-SnO₂, Cr₂O₃-Nb₂O₃ et WO₃, mais qui sont limités aux températures inférieures à 500°C.

- D'autres types de capteurs de type potentiométrique (on mesure alors plus une variation de résistance mais une f.e.m.) sont également développés. Ainsi, d'après un article de 1996 de *SAE Technical Paper Series* les capteurs élaborés avec des électrodes d'oxydes métalliques CdMn₂O₄ et NiCr₂O₄ donnent de bons résultats pour les NO_x pour des concentrations comprises entre 20 et 40000 ppm, à une température de 600°C. Il existe également des capteurs utilisant le sodium, Na⁺, tels le Nasion (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) ou l'alumine. La force électromotrice du capteur est alors proportionnelle au logarithme de la concentration en NO_x avec une pente positive pour NO₂ et négative pour NO. Le problème de ces derniers capteurs est leur température d'utilisation qui est inférieure à 500°C alors que pour de nombreuses réactions la température nécessaire est supérieure à 500°C. c'est pourquoi un dernier capteur a été mis au point, à partir de zirconium stabilisé, Y₂O₃, et d'un oxyde métallique CdMn₂O₄ ou NiCr₂O₄, qui donne d'excellents résultats pour NO à 600°C et NO₂ à 650°C.

- Différentes sensibilités des capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs. [sensors and actuators94].

TABLE 5. Sensitivities of the elements using ducting oxides to NO (200 ppm) and NO₂

Oxide	Type	Temp. (°C)
WO ₃	n	300
In ₂ O ₃	n	200
ZnO	n	500
TiO ₂	n	500
SnO ₂	n	500
CeO ₂	n	600
MoO ₃	n	600
V ₂ O ₅	n	300
CdO	n	200
MnO ₂	n	200
Tl ₂ O ₃	n	200
α-Fe ₂ O ₃	n	300
Nb ₂ O ₅	n	500
Ta ₂ O ₅	n	600
β-Fe ₂ O ₃	n	250
NiO	p	300
CuO	p	300
Co ₃ P ₄	p	200
α-PbO	p	300
β-PbO	p	400
Cr ₂ O ₃	p	300
Bi ₂ O ₃		400
Pb ₃ O ₄		250
Sb ₂ O ₄		400

4.2.4. Méthodes plus anciennes et moins précises

4.2.4.1. Méthodes électrochimiques

- **Méthodes coulométriques [Gourdon 73]**

Ces méthodes reposent sur le calcul d'un courant, circulant entre deux électrodes, créé par une réaction d'oxydoréduction.

La réaction utilisée est celle avec l'iodure de potassium : $\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

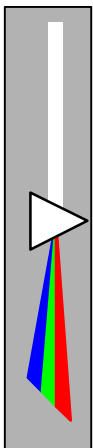
Les avantages de cette méthode sont sa sensibilité, sa reproductibilité, la régénération du réactif.

Son principal inconvénient est le manque de spécificité car de nombreuses substances réductrices (SO₂) ou oxydantes (ozone, halogènes) et également les molécules d'eau, peuvent interférer.

- **Polarographie [Gourdon 73]**

Cette méthode est une variante de la coulométrie avec une membrane entre le gaz et le film électrolyte recouvrant l'électrode de mesure. On mesure le courant qui traverse une





cellule d'électrolyse en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail. On obtient des courbes du type $i = f(E)$ appelées Polarogrammes. Le courant i est proportionnel à la concentration du gaz entre les deux électrodes et plus précisément à la pente de la tangente à l'origine (dC/dx) de la courbe $C=f(x,t)$:

$$i = n F A D (dC/dx)$$

n : nombre d'électrons

$F = 96500$ Coulombs

A : aire de l'électrode D : coefficient de Diffusion.

Ses inconvénients sont une grande sensibilité de la mesure à la température, et la possibilité d'interférences de CO avec la mesure de NO à cause des potentiels d'oxydoréduction des couples NO/ NO₂ et CO/CO₂ qui sont proches.

4.2.4.2. Méthode chimique

- Colorimétrie [Gourdon 73]

Cette méthode repose sur le principe de coloration du milieu suite à une réaction entre une solution absorbante et le gaz à étudier. Dans le cas des NO_x on utilise la méthode de Saltzman qui repose sur la formation d'un sel de diazonium par barbotage de NO₂ dans une solution d'amine aromatique. Après formation et développement du colorant azoïque rose-violacé, on fait une lecture colorimétrique sur un spectrophotomètre.

Un des inconvénients de cette méthode est la possibilité d'interférences de l'ozone sur la mesure. Elle n'a une sensibilité que de quelques ppm.

4.3. Différents appareils commercialisés

[d'après les fiches techniques d'appareils]

Marque	Nom	Méthode	Nbr composés dosables en même tps	Poids
Siemens	Ultramat 23	ads IR	3	10
Emission sa	MTC 900	ads IR et corrélation	6	60
Servomex	Xendos 2510	GFC	1	25
Servomex	Xendos 4900	GFC		
Mannesmann	Radas 2	ads UV	3	
Seres	Multi gaz 200	ads UV	4	20

5. Bibliographie

Les enjeux économiques et législatifs

[Energie plus], Energie Plus n° 180, " Réduire les émissions d'oxydes d'azote ", Février 1998.

[Usine nouvelle], L'Usine Nouvelle n° 2611, " De nouvelles solutions pour la voiture verte ", Octobre 1997.

[Rapport ADEME], Ademe, " Les enjeux de développement dans le domaine de la prévention et du traitement des pollutions atmosphériques ", Mai 1996.

[Pollution Atmosphérique], Pollution Atmosphérique n° 153, " La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique ", Janvier-Mars 1997.

[LA DIRECTIVE DU 7 MARS 1985], BULLETIN OFFICIEL

[L'ARRÊTÉ DU 1^{ER} MARS 1993], BULLETIN OFFICIEL

[LA DIRECTIVE IPPC DU 24 SEPTEMBRE 1996], BULLETIN OFFICIEL

[LA DIRECTIVE DU 27 SEPTEMBRE 1996], BULLETIN OFFICIEL

[LA LOI SUR L'AIR DU 30 DÉCEMBRE 1996], BULLETIN OFFICIEL

[L'arrêté du 2 février 1998], bulletin officiel

Etude d'impact des oxydes d'azote

[1] Fiche toxicologique sur les oxydes d'azotes, INRS

[2] « Encyclopédie des gaz- l'air liquide », dioxyde d'azote, pp. 1065-1072

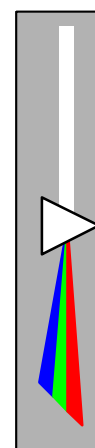
[3] « Encyclopédie des gaz- l'air liquide », monoxyde d'azote, pp. 1011-1017

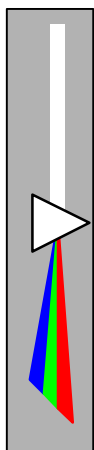
[4] Ricciardolo FLM et al., « Randomised double blind placebo-controlled study of the effect of inhibition of nitric oxide synthesis in Bradikinin-induced asthma », Lancet, GB, DA. 1996, vol. 348, N° 9024, pp.374-377

[5] Barbera JA et al., « worsening of pulmonary gas exchange with nitric oxyde inhalation in chronic obstructive pulmonary disease », Lancet, GB, DA. 1996, Vol 347, N° 8999, pp.436-440

[6] H. Van Dop, « Environnement, Les pluies acides », Encyclopædia universalis, universalialia 1984, Paris, pp. 226-232

[7] Richard W. Boubel et al., « Fundamentals of air pollution », Academic Press, USA, third edition, 1994, pp. 99-135





Propriétés chimiques des composés de la famille des oxydes d'azote

Peter Atkins, Chimie Générale, InterEditions (1992)

Paul Pascal, Nouveau Traité de chimie minérale, tome X (1956)

Caslot, Durupthy, Chimie Inorganique, Hachette (1993)

Réactivité avec l'environnement et cinétique des réactions

Peter Atkins, Chimie générale, Inter Editions (1992), p 583.

Alain Reboux, « Synthèse sur la formation et le contrôle des oxydes d'azote émis par les installations de combustion », 1974, Pollution atmosphérique n°62.

Alain Reboux, « Synthèse sur la formation et le contrôle des oxydes d'azote émis par les installations de combustion », 1974, Pollution atmosphérique n°62.

Emmanuel Leblanc, « Etude thermodynamique et cinétique des réactions entre les oxydes d'azote en phase gazeuse », (janvier 1998).

Paul Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome X, Masson et C^{ie}, 1956.

Boubel, Fox, Turner, Stern, « Fundamentals of air pollution », Academic Press, third edition, (1994).

Proceedings, p 45, « First US-France conference on photochemical ozone/oxydant pollution », march 1980.

Dosage des oxydes d'azote

[Analisis79], R. Lalauze, 'Dispositif de détection de gaz sélectif au dioxyde de soufre et au dioxyde d'azote', Analisis, 1979, v. 7, n°11, p 489 à 493.

[Analisis75], P. Bourbon, 'Dosage du dioxyde et du monoxyde d'azote à différentes concentrations par colorimétrie et par chimiluminescence', Analisis, 1975, v. 3, n°4, p 217 à 220.

[Cahiers tech 90], P. Perret, 'La mesure en continu des émissions de polluants à l'atmosphère', Cahiers Techniques de la Direction de l'eau et de la prévention des pollutions et des risques, n°28, 1990.

[Gourdon73], F. Gourdon, "Une technique de pointe au service de l'environnement Mesure des oxydes d'azote par chimiluminescence", Air, 1973, pp33 à 37.

[SAE96], Y. Nakanouchi, 'New type of Nox sensors for automobiles', SAE technical paper series 961130, 1996.

[Sensors and Actuators 94], N. Yamazoe, 'Environmental gas sensing', Sensors and Actuators B, 20, 1994, 95-102.

6. Annexes

6.1. Articles extraits de " Pollution Atmosphérique " 01-03/0997

Nous nous sommes également intéressés aux publications récentes, et voici quelques articles choisis parmi ceux qui nous ont semblé les plus intéressants et les plus significatifs dans ce domaine.

ÉLIMINATION DES OXYDES D'AZOTE DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT DE MOTEURS DIESEL

Le National Institute for Ressources & Environment japonais a mis au point un catalyseur contenant du platine et de la zéolite qui permet d'éliminer plus efficacement les oxydes d'azote produits par les moteurs diesel. Le taux d'élimination dépasse les 25% dans la gamme de température 200°C-350°C. La structure de ce catalyseur est constituée d'une céramique en forme de nid d'abeille recouverte d'une couche de platine que l'on vernit ensuite de zéolite. L'élimination des substances polluantes a lieu en deux étapes : d'abord le titane oxyde, le prototype d'azote contenu dans les gaz d'échappement, puis la zéolite capture l'oxygène de l'élément précédent qui devient alors e l'azote inoffensif.

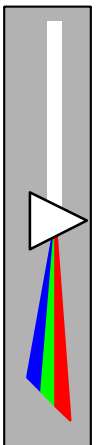
An cours d'une expérience menée sur une moteur diesel de 500 cm³, le meilleur rendement d'élimination a atteint 49% à une température de 230°C. Jusqu'à présent, avec des températures de gaz d'échappement de moteurs diesel comprises entre 200°C et 400°C, la plupart des catalyseurs étudiés montraient une faible efficacité d'élimination pour des températures aussi basses.

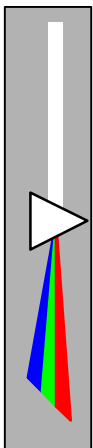
MISE AU POINT D'UN MOTEUR A ESSENCE ULTRA-PROPRE

Le constructeur automobile japonais Toyota a annoncé, début août, avoir mis au point un nouveau moteur à essence, très économe en carburant et moins polluant que les modèles de puissance comparable, grâce à l'utilisation d'un mélange air-essence extrêmement pauvre en carburant. Ce nouveau moteur de 2000 cm³ de cylindrée, dénommé " D-4" serait plus économe de 30% et offrirait des accélérations à bas régime supérieures de 10% aux modèles conventionnels.

Ce moteur à injection directe est le premier du monde à fonctionner avec des mélanges aussi pauvres en carburant : une part d'essence ordinaire pour 50 d'air, contre une pour 15 normalement. En abaissant la proportion d'essence entrant dans le mélange gazeux qui explose dans le cylindre, les constructeurs automobiles cherchent à réduire la consommation de leurs modèles. Cette solution permet aussi de réduire les rejets polluants car l'essence utilisée est quasiment intégralement brûlée.

Pour parvenir à un mélange pauvre en carburant mais néanmoins capable de propulser une voiture, Toyota injecte l'essence directement dans le cylindre à proximité des bougies. Dans cette zone, le mélange est ainsi saturé d'essence, alors que partout ailleurs dans le cylindre, l'air est presque pur.





6.2. L'arrêté du 02/02/1998

L'arrêté du 2 février 1998 étant le plus récent et le plus complet, c'est celui-ci que nous avons choisi afin de donner un aperçu des textes que l'on peut rencontrer dans le paysage juridique des oxydes d'azote. Nous avons repris les principaux points qui nous intéressent :

Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

Journal officiel du 3 mars 1998 : publication de l'arrêté du 2 février 1998

Ch. I (dispositions générales)

Art. 2. - Les installations sont conçues de manière à limiter les émissions polluantes dans l'environnement, notamment par la mise en oeuvre de technologies propres, le développement de techniques de valorisation, la collecte sélective et le traitement des effluents et déchets en fonction de leurs caractéristiques et la réduction des quantités rejetées.

Ch. II (prévention des accidents et des pollutions accidentelles, y compris par les eaux pluviales)

Art. 7. - L'exploitant prend toutes les dispositions nécessaires dans la conception, la construction et l'exploitation des installations pour limiter les risques de pollution accidentelles de l'air, des eaux ou des sols.

Section 1 (rejets dans l'atmosphère)

Art. 8. - Des appareils de détection adaptés, complétés de dispositifs, visibles de jour comme de nuit, indiquant la direction du vent, sont mis en place à proximité de l'installation classée autorisée susceptible d'émettre à l'atmosphère des substances dangereuses en cas de dysfonctionnement.

Ch. V (valeurs limites d'émission)

Section 1 (généralités)

Art. 21. - I. - Les valeurs limites d'émission sont fixées dans l'arrêté d'autorisation sur la base de l'emploi des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable et des caractéristiques particulières de l'environnement. Des valeurs limites sont fixées pour le débit des effluents, pour les flux (flux par unité de temps et, le cas échéant, flux spécifique) et pour les concentrations des polluants principaux conformément aux dispositions du présent arrêté. Pour la détermination des flux, les émissions canalisées et les émissions diffuses sont prises en compte.

III. - Pour les effluents gazeux et sauf dispositions contraires, les valeurs limites s'imposent à des mesures, prélèvements et analyses moyens réalisés sur une durée qui est fonction des caractéristiques de l'appareil et du polluant et voisine d'une demi-heure.

Lorsque la valeur limite est exprimée en flux spécifique, ce flux est calculé, sauf dispositions contraires, à partir d'une production journalière.

Dans le cas d'une autosurveillance permanente (au moins une mesure représentative par jour), sauf disposition contraire, 10 % de la série des résultats des mesures peuvent dépasser les valeurs limites prescrites, sans toutefois dépasser le double de ces valeurs. Ces 10 % sont comptés sur une base mensuelle pour les effluents aqueux et sur une base de vingt-quatre heures pour les effluents gazeux.

Dans le cas de prélèvement instantané, aucun résultat de mesure ne dépasse le double de la valeur limite prescrite.

Sauf autorisation explicite, la dilution des effluents est interdite. En aucun cas elle ne doit constituer un moyen de respecter les valeurs limites fixées par le présent arrêté.

Art. 23. - (...) Les dispositions imposées par le présent arrêté, relatives à la limitation des émissions, peuvent être complétées par des mesures d'interdiction de l'usage de certains combustibles, de ralentissement ou d'arrêt de fonctionnement de certains appareils ou équipements prévues par les arrêtés instaurant des procédures d'alerte conformément à l'article 5 du décret du 13 mai 1974 modifié par le décret du 25 octobre 1991.

Art. 24. - Le débit des effluents gazeux est exprimé en mètres cubes par heure rapportés à des conditions normalisées de température (273 Kelvins) et de pression (101.3 kilopascal) après déduction de la vapeur d'eau (gaz secs) ; les concentrations en polluants sont exprimées en gramme(s) ou milligramme(s) par mètre cube rapporté aux mêmes conditions normalisées.

Section 2 (pollution de l'air)

Art. 26. - L'exploitant prend toutes les dispositions nécessaires dans la conception et l'exploitation des installations pour réduire la pollution de l'air à la source, notamment en optimisant l'efficacité énergétique.

Sous-section 1 (cas général)

Art. 27. - Sous réserve des dispositions particulières à certaines activités, les effluents gazeux respectent les valeurs limites suivantes selon le flux horaire maximal autorisé : (...) oxydes d'azote : hormis le protoxyde d'azote, si le flux horaire est supérieur à 25 kg/h, la valeur limite de concentration est de 500 mg^{β} ; pour le protoxyde d'azote l'arrêt préfectoral d'autorisation fixe, lorsque l'installation est susceptible d'en émettre, une valeur limite d'émission spécifique

Sous-section 2 (pour certaines activités)

Art. 30. - Pour certaines activités, les dispositions de l'article 27 sont modifiées ou complétées conformément aux dispositions suivantes : (...) fabrication d'acide nitrique : la valeur limite de flux spécifique pour les rejets moyens d'oxydes d'azote, hormis le N_2O , exprimés en HNO_3 , est de 1,3 kg/t produite et la valeur limite de flux spécifique pour la moyenne des rejets de protoxyde d'azote N_2O est de 7 kg/t produite.

Ch. VI (conditions de rejet)

Section 2 (dispositions particulières aux rejets dans l'atmosphère)

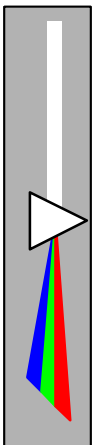
Art. 52. - La hauteur de la cheminée exprimée en mètres est déterminé en d'une part, en fonction du niveau des émissions de polluants à l'atmosphère, d'autre part en fonction de l'existence d'obstacles susceptibles de gêner la dispersion des gaz. Cette hauteur, qui ne peut être inférieure à 10 m, est fixée par l'arrêté d'autorisation. Cette étude est obligatoire pour les rejets qui dépassent 200 kg/h d'oxydes d'azote.

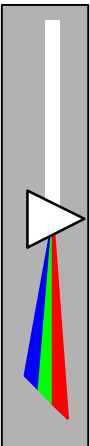
Art. 53. - On calcule d'abord la quantité $s = k q / c_m$ pour chaque polluant, où k est un coefficient qui vaut 340 pour les polluants gazeux, q est le débit théorique instantané maximal émis à la cheminée exprimé en kg/h, c_m est égale à $c_1 - c_0$ où c_1 vaut 0,14 pour les oxydes d'azote et c_0 la moyenne annuelle de la concentration mesurée au lieu considéré. En l'absence de mesure de pollution, c_0 peut être prise à la valeur de : 0,01 pour une zone peu polluée, 0,05 pour une zone moyennement urbanisée ou moyennement industrialisée, 0,10 dans une zone très urbanisée ou très industrialisée.

Art. 54. - La hauteur de cheminée, exprimée en mètres, est au moins égale à $h_p = (s / R\Delta T)^{1/2}$ où s a été défini et calculé précédemment, R est le débit en gaz exprimé en mètres cubes par heure et compté à la température effective d'éjection des gaz, est la différence entre la température au débouché de la cheminée et la température moyenne annuelle de l'air ambiant.

A cela s'ajoutent des conditions dans le cas de plusieurs cheminées, avec moult calculs pour leurs hauteurs et la distance les séparant.

Ch. VII (surveillance des émissions)





Section 2 (dispositions particulières)

Sous-section 1 (pollution de l'air)

Art. 89. - Lorsque les rejets de polluant à l'atmosphère dépassent les seuils ci-dessous, l'exploitant doit réaliser une mesure en permanence du débit du rejet ainsi que les mesures ci-après. Dans le cas où les émissions diffuses représentent une part notable des flux autorisés, ces émissions sont évaluées périodiquement. (...) Oxydes d'azote : le seuil est de 150 kg/h.

Ch. IX (surveillance des effets sur l'environnement)

Section 1 (surveillance de l'air)

Art. 63. - Les exploitants des installations qui rejettent dans l'atmosphère plus de 200 kg/h d'oxydes d'azote assurent une surveillance de la qualité de l'air et des retombées. Le nombre et l'emplacement des appareils de mesure sont indiqués en annexe (on y trouve une référence AFNOR pour la qualité de l'air ambiant : NF X 43018 et NF X 43009)²².

²² Cf à ce sujet les fournisseurs en fin de partie sur la chimiluminescence.