



CITET

EVALUATION DE LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE A LA VILLE DE TUNIS

HABIB BAAZAOU
Sous Directeur
Laboratoire du CITET

24 Novembre 2009

PLAN DE PRÉSENTATION

- I. Introduction
- II. Considérations générales sur la pollution atmosphérique
- III. La pollution photochimique: l'ozone
- IV. Objectifs
- V. Protocole expérimental
- VI. Résultats et Discussion
- VII. Conclusion et perspectives

INTRODUCTION

- **Pollution de l'air, eau contaminée, paysages dégradés, déchets toxiques, bruit...** autant de facteurs qui menacent le monde dans lequel nous vivons et qui est déjà celui de **nos enfants**.
- L'environnement et le cadre de vie sont devenus des sujets au cœur des préoccupations de chaque individu et du monde entier.
- C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail dont le but est de proposer une évaluation des polluants photochimiques dont l'ozone , indicateur majeur de pollution atmosphérique ainsi que ses précurseurs au **Grand Tunis**

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE

- **Définition de la pollution atmosphérique:**

« La pollution atmosphérique résulte soit d'une modification **quantitative**, par hausse de la concentration dans l'air de certains constituants normaux (gaz carbonique, peroxyde d'azote, ozone, par exemple), soit d'une modification **qualitative** due à l'introduction de composés étrangers à ce milieu (radio-éléments, substances organiques de synthèse par exemple), soit encore et c'est le cas général, d'une conjugaison de ces deux phénomènes ».

Sources de la pollution atmosphérique

Source de la
pollution
atmosphérique

Naturelles
(phénomène naturels)

Anthropique
(activités humaines)

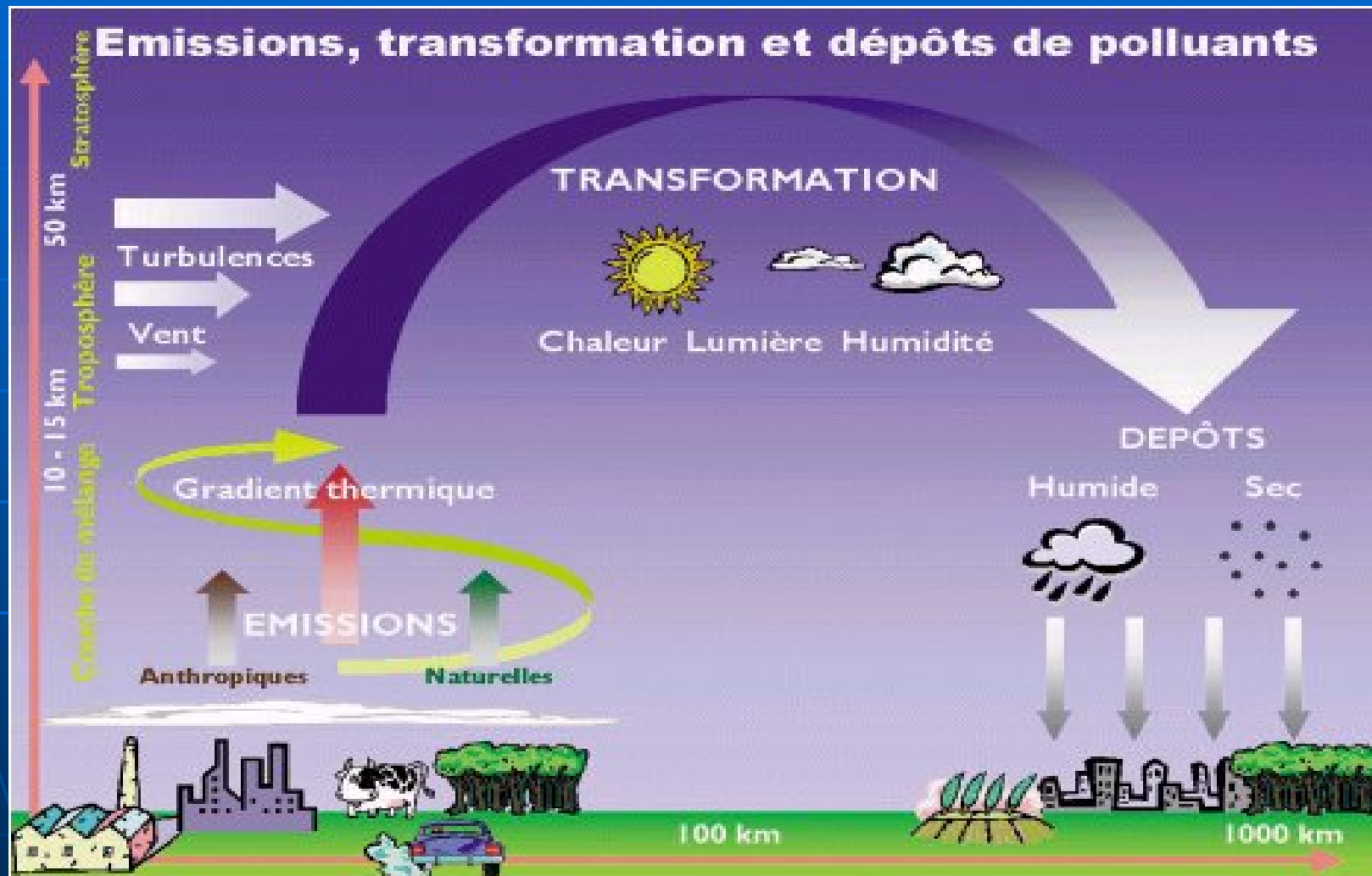


les éruptions volcaniques, les feux de brousse occasionnés par la foudre, les algues de surfaces ou l'érosion

Sources fixes
ou ponctuelles

Sources mobiles

Cycle de la pollution atmosphérique

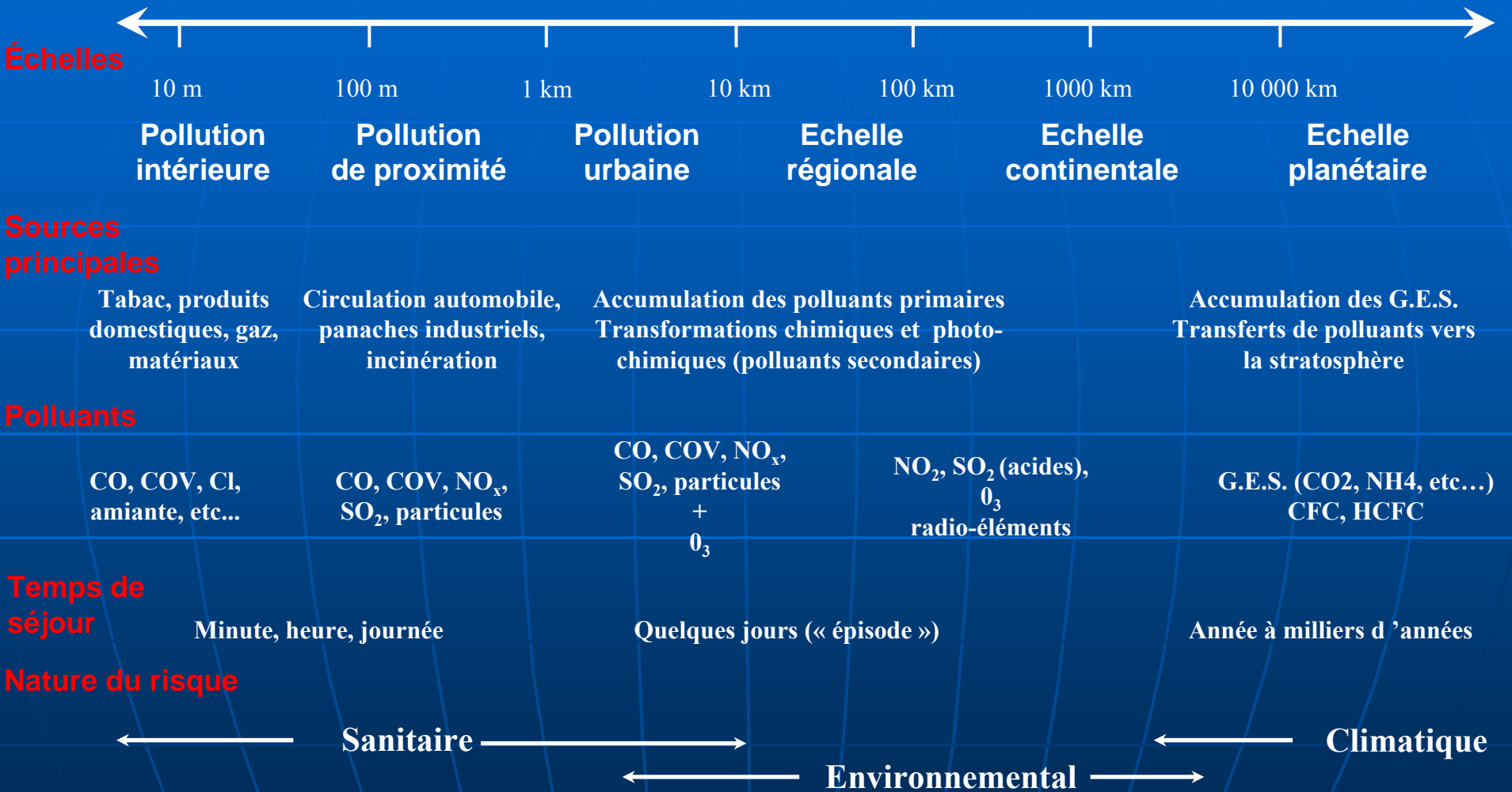


Types de polluants atmosphériques

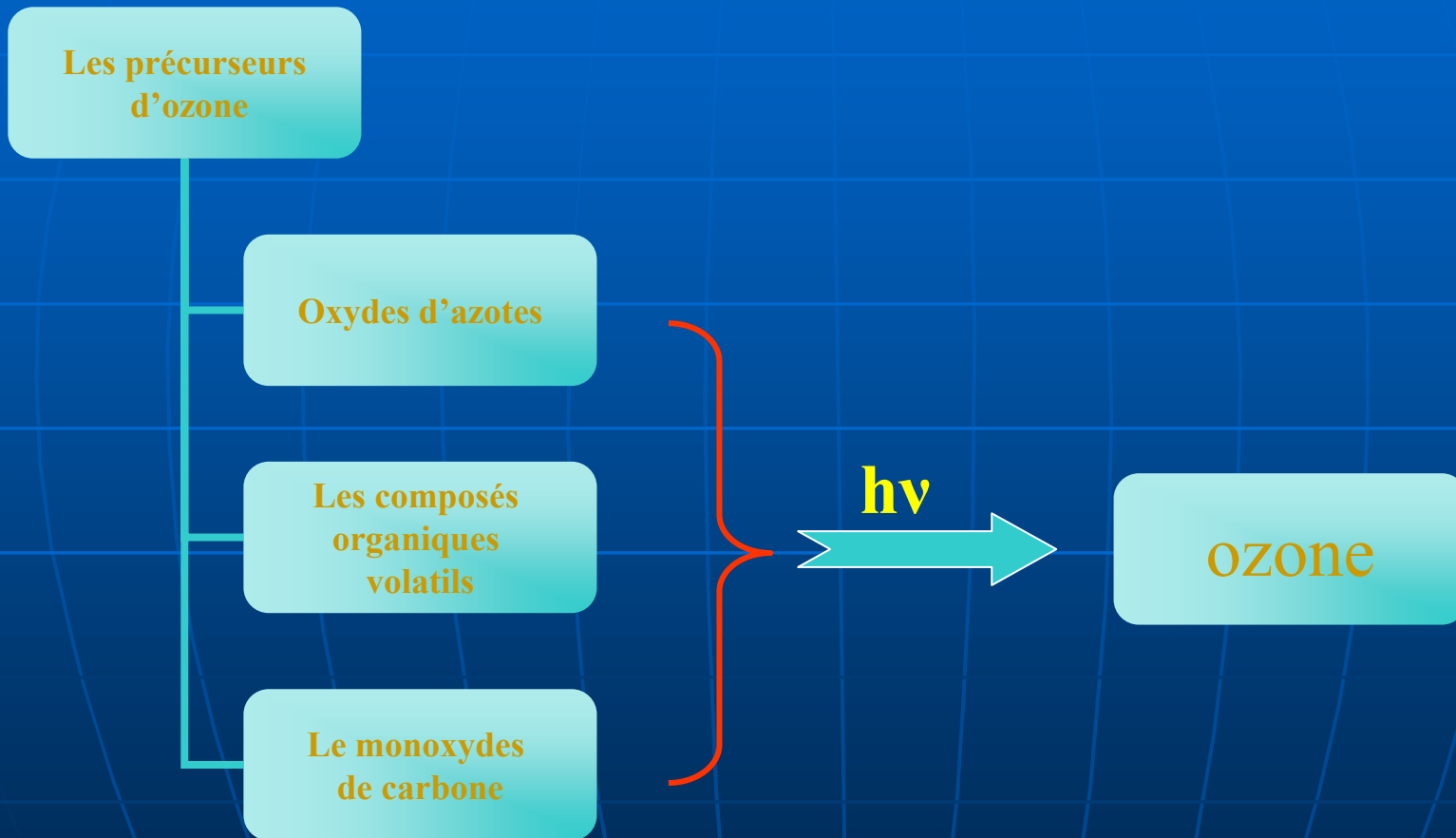
Deux types de polluants:

- *Polluants primaires:* émis directement par les sources (CO₂, NO_x, PS, etc.)
- *Polluants secondaires:* résultant de la transformation des polluants primaires (O₃, H₂SO₄, etc.)

Origines et effets de la PA



LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE



LA POLLUTION PHOTOCHEMIQUE

MÉCANISME DE FORMATION

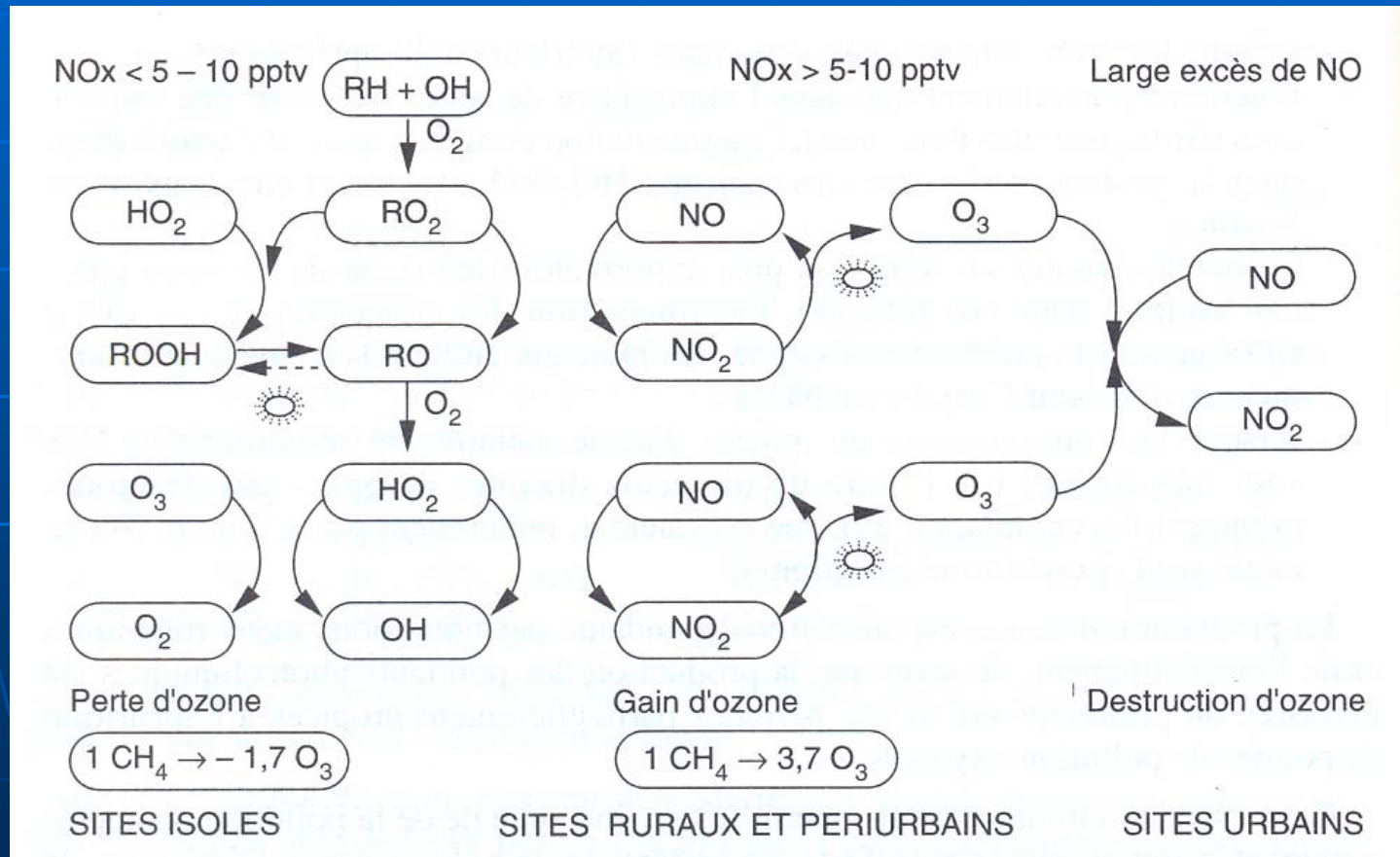
La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, peroxy acétyl nitrate ou PAN) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs) : oxydes d'azote et composés organiques volatils (COV) et d'énergie apportée par le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire.

Ces phénomènes ont lieu dans les couches d'air proches du sol et dans la troposphère libre : **Ozone troposphérique**

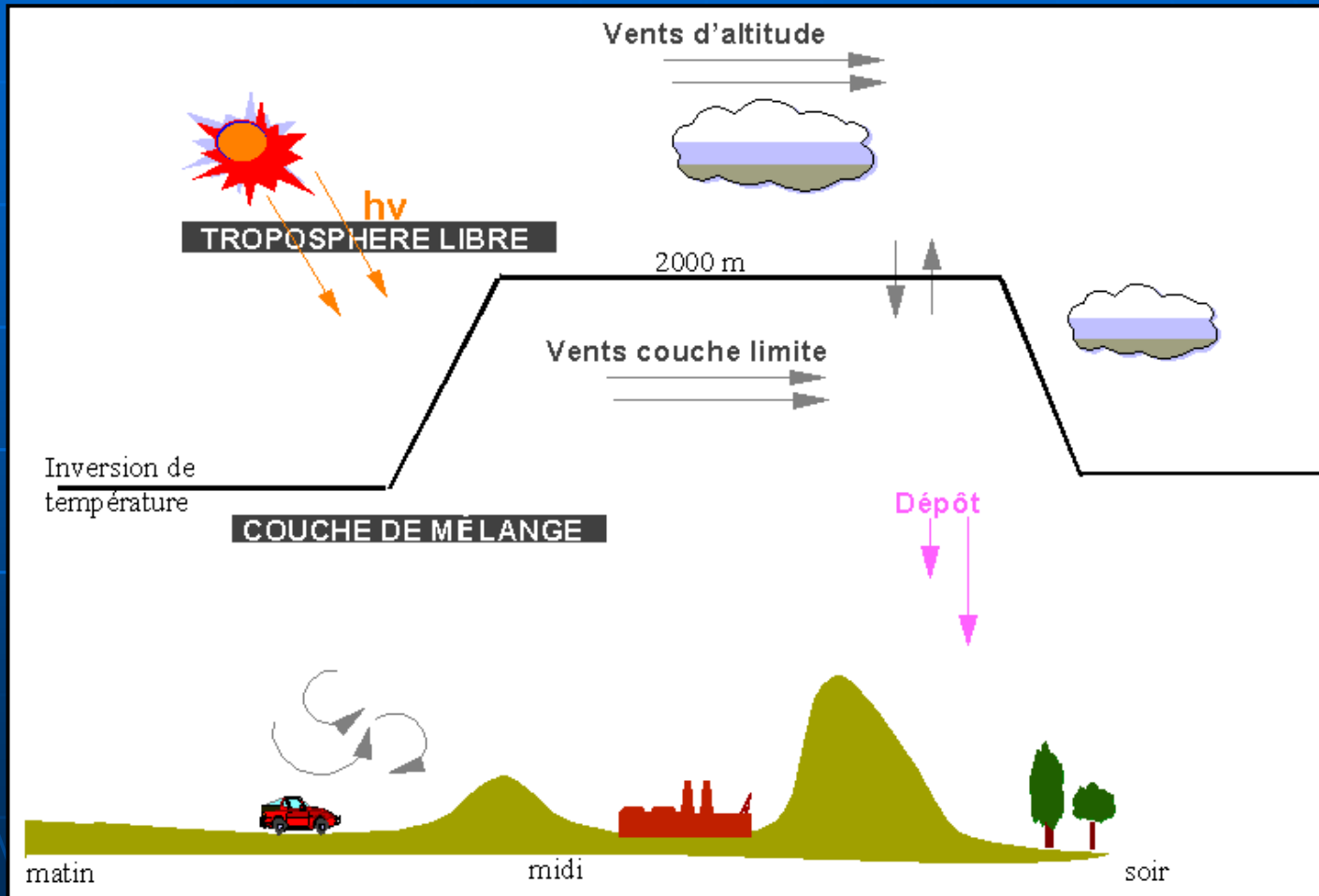
L'ozone de la stratosphère (19-30 km d'altitude), au contraire est qualifié de "bon ozone" puisqu'il nous protège du rayonnement UV solaire

LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE

RÉACTIONS CHIMIQUES CONDUISANT À LA FORMATION DE L'O₃ SELON LE NIVEAU DES NO_x



cycle de la pollution photochimique



LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE

La production d'ozone résulte:

- Dioxyde d'azote (NO₂):



- Composés organiques volatils (COV):



(HO₂-radical hydroperoxy- et RO₂ –radical alkylperoxy).

La production d'ozone est limitée principalement:



PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'OZONE

- Il s'agit donc d'une variété allotropique de l'oxygène
- L'O₃ un oxydant très fort : Plus Fort que le Cl₂
- Densité de L'O₃ (1,658) : l'O₃ est plus lourd que l'air
- L'O₃ troposphérique : Il est instable chimiquement, c'est à dire qu'il devient de l'oxygène au bout d'un certain temps dans le cas de présence d'autre molécule tel que le NO.

SOURCES DES PRECURSEURS D'OZONE EN TUNISIE

Composé	Total des émissions (tonnes/an)	% Sources fixes	% Sources mobiles
Les oxydes d'azotes : NOx	89 510	38,25	61,75
Le monoxyde de carbone : CO	240 950	42,26	57,74
Les composés organiques volatils : COV	40 290	27,13	72,87

ENJEUX SUR LA SANTÉ ET SUR L'ENVIRONNEMENT

Effet sur la santé:

C'est un gaz agressif qui provoque (à partir de concentration de 150 à 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$):

- des migraines,
- des irritations des yeux et de la gorge,
- de la toux et
- une altération pulmonaire, surtout chez les personnes sensibles

ENJEUX SUR LA SANTÉ ET SUR L'ENVIRONNEMENT

Effet sur l'environnement:

En quantité très élevée, l'ozone peut avoir des conséquences dommageables pour l'environnement.

- Il contribue à l'acidification de l'environnement qui perturbe la composition de l'air, des eaux de surface et du sol.
- dégradation des bâtiments et des cultures.

RÉGLEMENTATION DE L'OZONE EN TUNISIE

Norme NT 106.04 : valeurs limites et valeurs guides des polluants dans l'air:

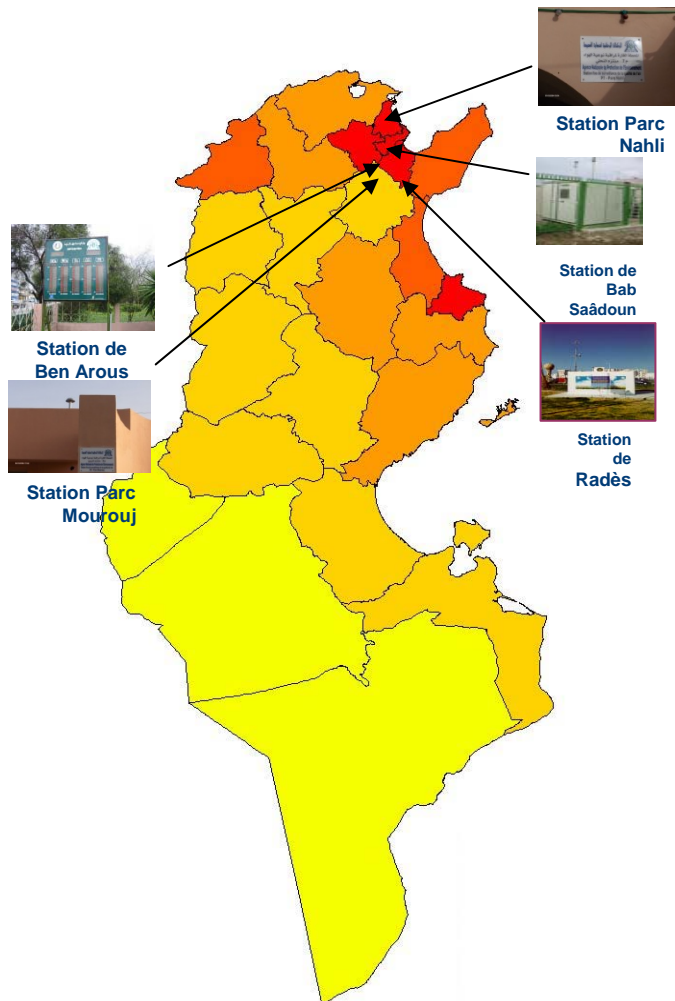
- Valeur Limite : **235** $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Moyenne horaire)
- Valeur guide : **200** $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Moyenne horaire)
- Autorisation de dépassement : **02 fois/mois**

OBJECTIFS

- Mise au points d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse d'ozone par méthodes passifs
- Application : Caractérisation de la concentration de la pollution photochimique à la Région du Grand Tunis.

PROCOLE EXPÉRIMENTAL

Sites de prélèvements (Grand Tunis)



Station	Objet de surveillance	Émission
Radès	Station de fond urbain	Faible
Bab Saadoun	Station de proximité de trafic routier	Forte
Ben Arous	Station de proximité industrielle	Forte
Parc Ennahli	Station de fond préurbain	Faible
Parc el Mourouj	Station de fond préurbain	Faible

Technique de prélèvement et d'analyse automatique d'ozone

- **Le prélèvement :**
 - L'air est aspiré à l'extérieur de la station de mesure
 - Acheminer par des tubes en téflon vers l'analyseur.
- **L'analyse :** La concentration de polluants est analysée par absorption UV selon la norme NF X43-024 :
(méthode de référence)
- **La transmission :** Les signaux électriques sont alors convertis en données numériques par un micro-ordinateur.

Technique de prélèvement et d'analyse passive d'ozone et ses précurseurs selon **RADIELLO**

Echantillonnage

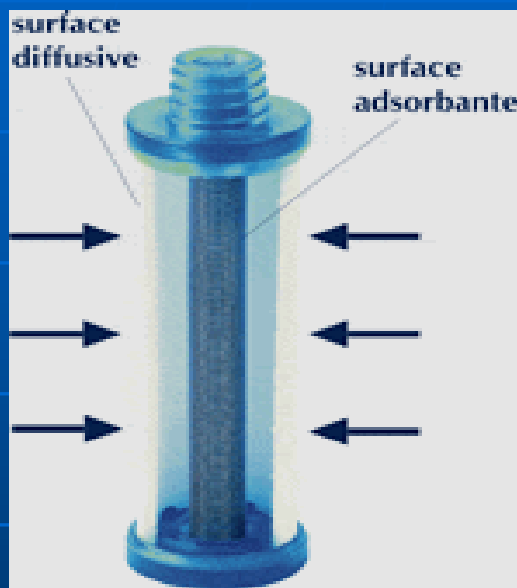


Figure 1 : Schéma d'un tube passif

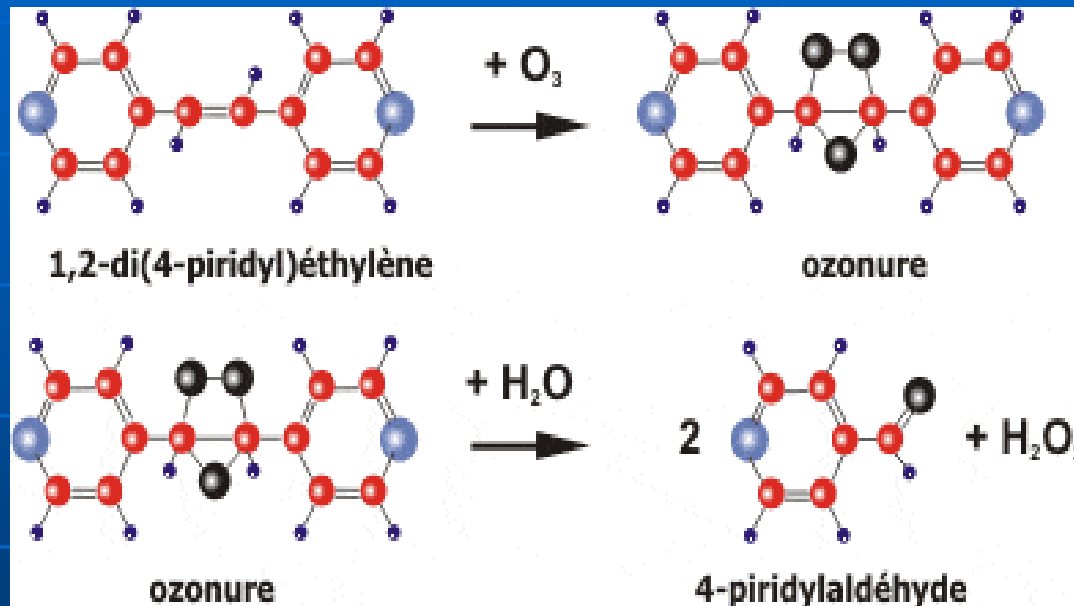
Tube d'échantillonnage = Boîte fermée cylindrique à 2 surfaces

Surface externe diffusive (passage des molécules gazeuses);
Surface interne adsorbante =
cartouche à composition spécifique
(rétention des polluants appropriés
par des réactifs de piégeage:
O₃, COV et NO₂)

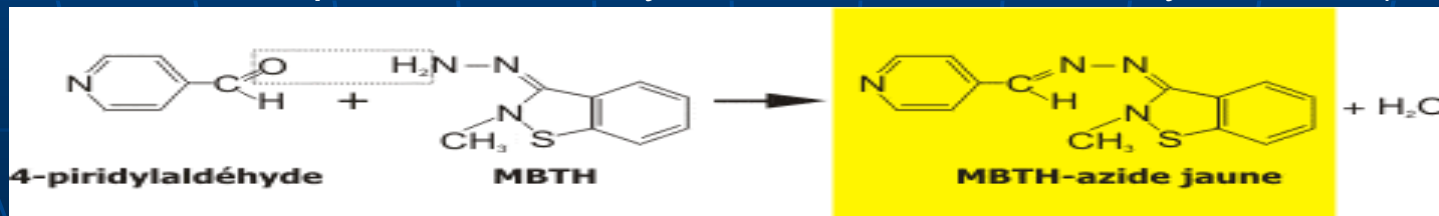
Temps d'exposition des tubes : 6 -10 Jours

Echantillonnage et analyse d'ozone: Méthode RADIELLO

Matériel absorbant : gel de silice revêtu de 4,4'-dipiridyléthylène
Gel de silice : assure la présence constant d'eau

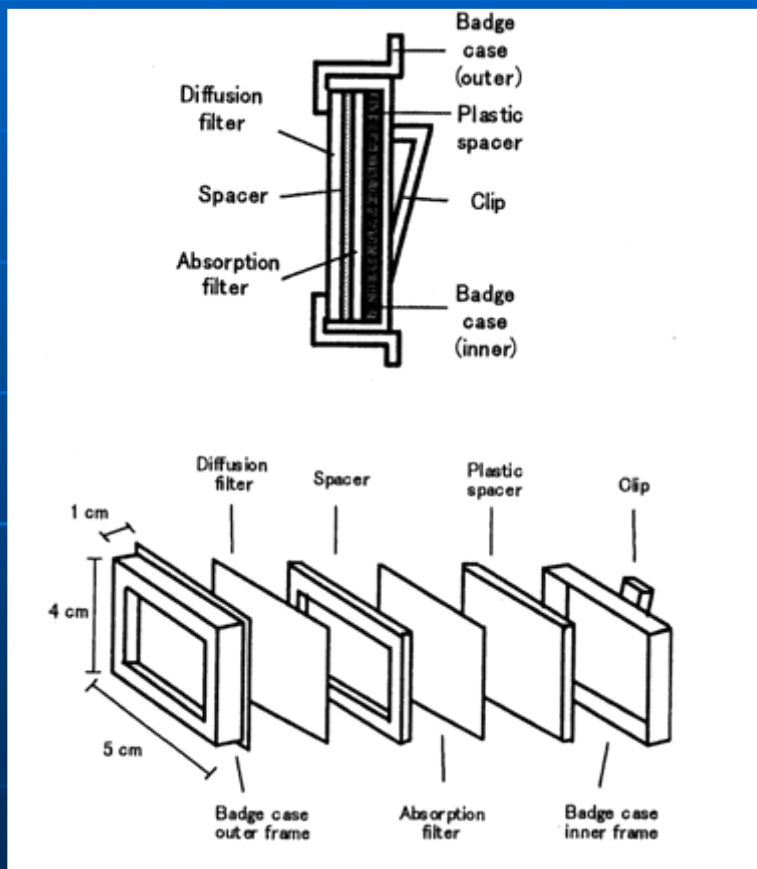


Réactif de désorption: le 3-méthyl-4-benzothiazolinone hydrazone (MBTH)



L'analyse : spectrométrie UV/Visible(430 nm).

Echantillonnage et d'analyse: Selon la méthode d'adsorption sur filtre et analyse par chromat. ionique



- La cartouche adsorbante: **filtre en fibre de cellulose microporeux**
- La solution de piégeage: **NaNO₂, Na₂CO₃ et l'éthylène glycol.**
- Réaction de piégeage:
$$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$$
- Réactif de désorption: eau ultra pure
- **Analyse par chromatographie ionique**

La méthode d'échantillonnage et d'analyse des précurseurs d'ozone: Méthode RADIELLO

Les précurseurs d'ozones

Les composés organique volatil:

matière adsorbante: charbon actif

Réactif de désorption:CS₂

Analyse : chromatographie en phase gazeuse

Les dioxyde d'azotes

polyéthylène microporeux imbibé de triéthanolamine (TEA) humide.

Réactif de désorption:Sulfanylamide,HCl concentré,

NEDA : N-(1-naftyl)éthylènediamine dichlorhydrate

Analyse :spectrométrie UV/Visible (537nm)

RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats: Méthodes automatique et Radiello

Tableau: concentration d'ozone analysés **M. automatique**

	Concentration d'ozone en ppb Campagne 1	Concentration d'ozone en ppb Campagne 2
BenArous	19,6	16,5
Radès	24	22
Bab Saadoun	10	12
Parc ElMourouj	32	29.4
ParcEnnahli	29	27.2

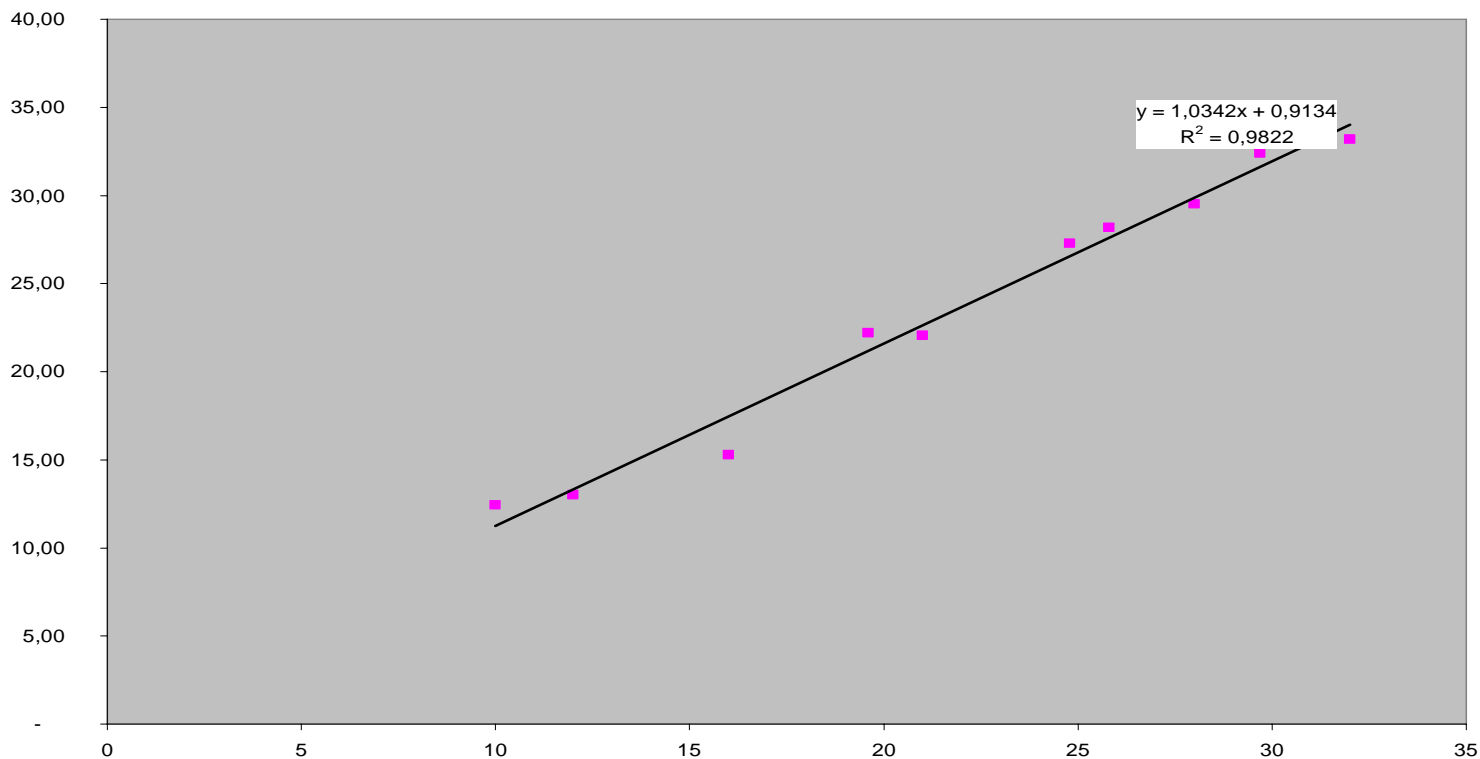
Tableau: conc d'ozone analysés **M. Radiello**

Sites	Concentration d'ozone en ppb Campagne 1	Concentration d'ozone en ppb Campagne 2
BenArous	30,6	22
Radés	22	27
Bab Saadoun	12	15,4
Parc ElMourouj	33	31.4
Parc Ennahli	29,43	28.2

Résultats : Analyse de la corrélation tubes passif d'analyseur automatiques

Concentration d'ozone par la méthode automatique = f (Concentration d'ozone selon la méthode passive RADIELLO)

[O₃] par la méthode Radiello (en ppb)



[O₃] par la méthode automatique (en ppb)

Résultats: Méthodes Radiello et méthode d'adsorption sur filtres en celluloses

Tableau: conc d'ozone analysés M.Radiello

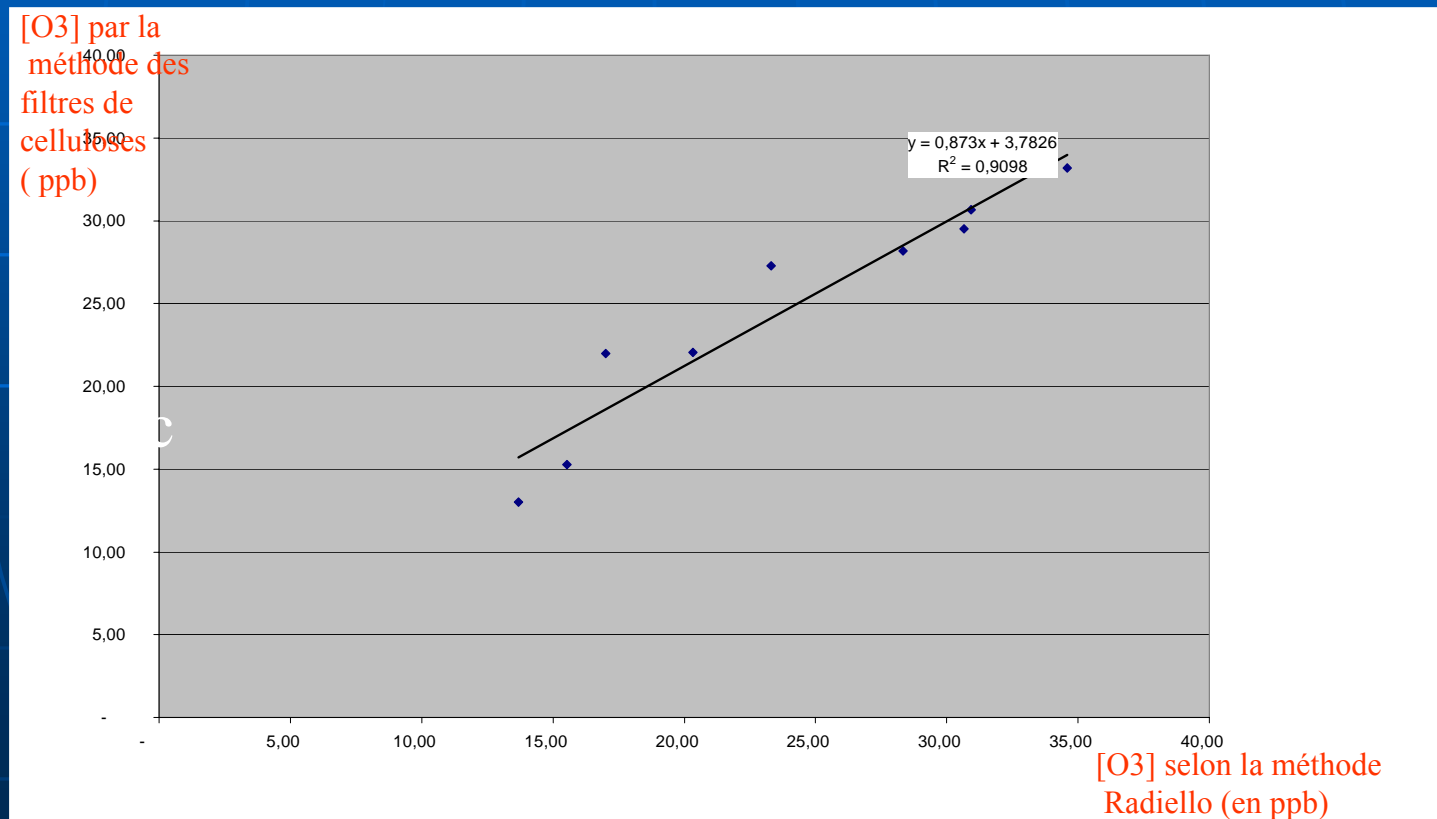
Sites	Concentration d'ozone en ppb Campagne 1	Concentration d'ozone en ppb Campagne 2
BenArous	30,6	22
Radés	22	27
Bab Saadoun	12	15,4
Parc ElMourouj	33	31.4
Parc Ennahli	29,43	28.2

Tableau: conc d'ozone analysés M. filtre en cellulose

Sites	Concentration d'ozone en ppb Campagne 1	Concentration d'ozone en ppb Campagne 2
BenArous	28,8	23
Radés	22,3	19,8
Bab Saadoun	14,1	15,3
Parc ElMourouj	34,5	32,0
Parc Ennahli	27,9	22,6

Résultats : Analyse de la corrélation tubes passif

- Concentration d'ozone selon la méthode Radiello = f (Concentration d'ozone selon la méthode des filtres de celluloses)



Détermination de la constante de diffusion méthode d'adsorption sur filtre en cellulose

A partir:

- Concentrations de nitrate (chromatographie ionique)
- les concentration d'ozone méthode de filtre en fibre de cellulose
- l'équation suivante:

$$K_{OG} = (R * T * M) / (C_{gaz} * A * t * 10^{-9})$$

Désignation	concentration de nitrate en mg/l	Coefficient de diffusion
Bab saadoun	2,98	0,000339
Bab saadoun	1,55	0,000177
Bab saadoun	3,4	0,000370
Bab saadoun	3,2	0,000348
Rades	5,15	0,000267
Rades	5,49	0,000285
Rades	6	0,000385
Rades	6,33	0,000406
Ben AROUS	4,83	0,000308
Ben AROUS	5,28	0,000336
Ben AROUS	4,28	0,000396
Ben AROUS	5,68	0,000525
PARC mourouj	9,25	0,000404
PARC mourouj	9,7	0,000424
PARC mourouj	8,21	0,000350
PARC mourouj	8,14	0,000347
PARC Ennahli	8,89	0,000426
PARC Ennahli	8,84	0,000424
PARC Ennahli	6,9	0,000347
PARC Ennahli	6,84	0,000343

Le coefficient de diffusion moyen:

$$3,7 \cdot 10^{-4} \text{cm s}^{-1}$$

Caractérisation de la concentration de la pollution photochimique à la Région du Grand Tunis avec la nouvelle méthode

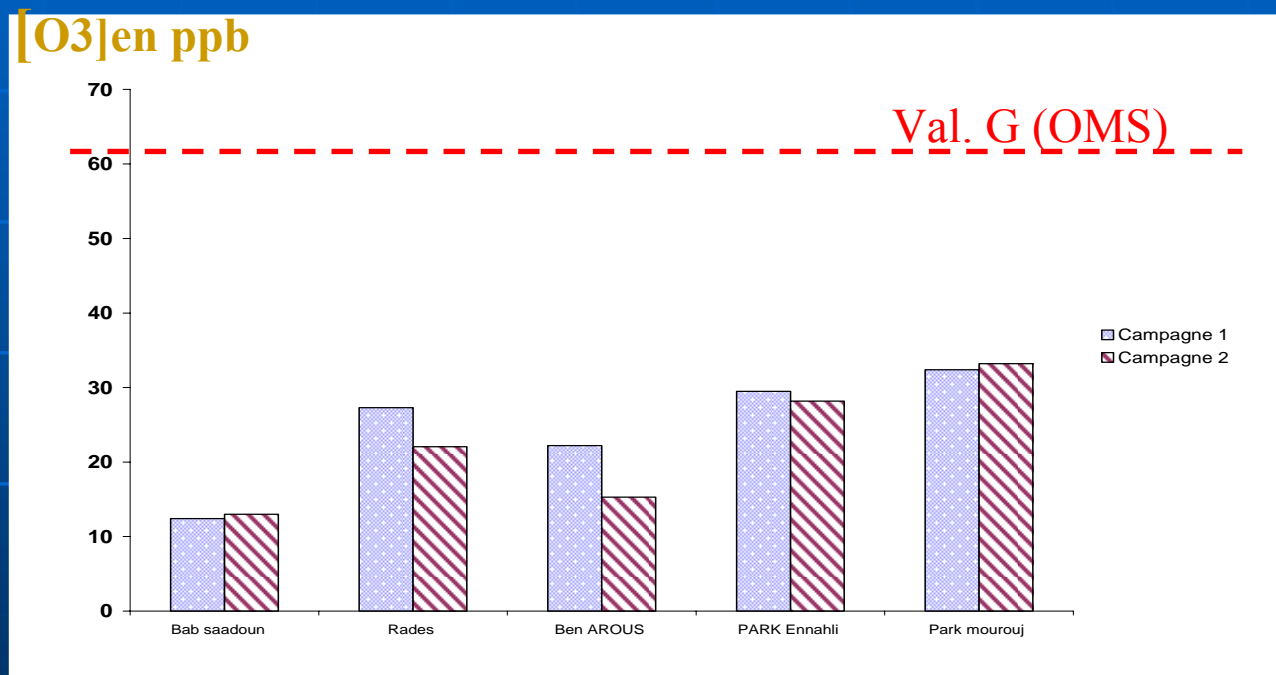


Figure: Répartition des teneurs d'ozone des différents sites

Relation des teneurs d'ozone et de ses précurseurs

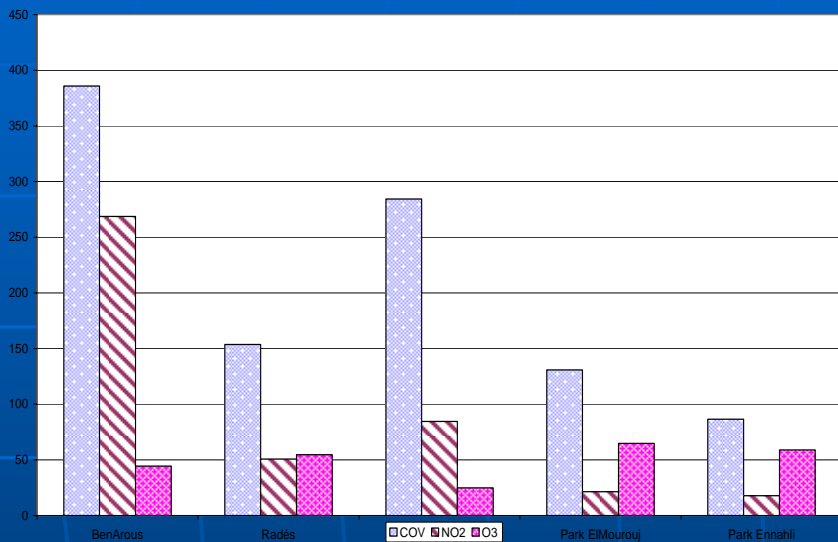


Figure: Répartition d'ozone, COV, NO2 des différents sites

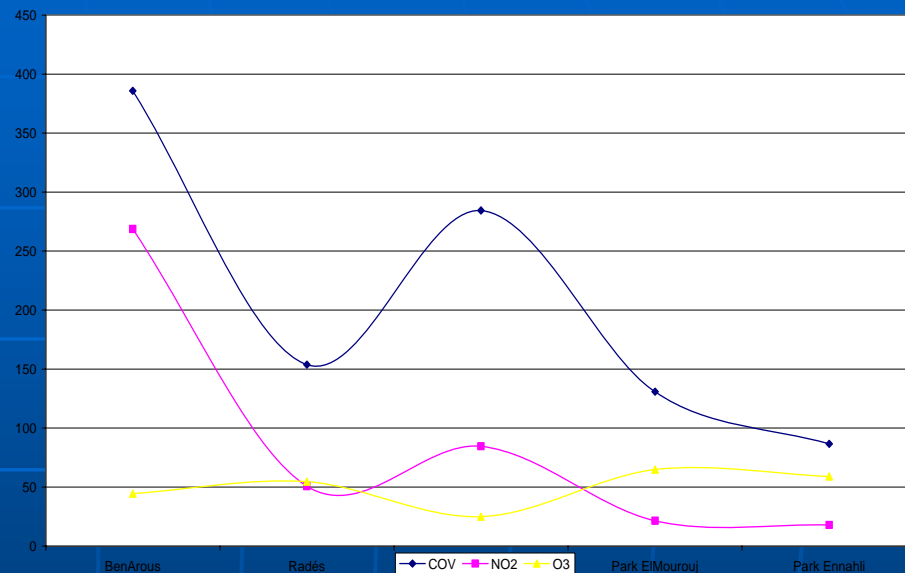


Figure : Courbe d'évolution d'ozone en fonction des COV et NO2 selon les sites

La production photochimique un caractère non linéaire.

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

- La méthode de détection de l'O₃ mis au point au laboratoire du CITET présente les avantages suivants:
 - Facile à mettre en œuvre
 - Méthode précis et fiable ($r^2 = 0.98$ en comparaison avec la méthode de référence)
 - Moins coûteuse en comparaison avec les autres méthodes (Radiello et automatique).
 - Préparation du filtre au labo selon la demande, donc pas de problème de péremption et de problème d'approvisionnement.

Perspectives

- Développement d'autres méthodes d'analyses pour d'autres polluants (NO₂, SO₂, COV,...).
- Poursuite et amélioration des efforts dans le domaine de la prévention de la qualité de l'air en vue d'une lutte efficace contre la pollution atmosphérique.

MERCI DE VOTRE AIMABLE ATTENTION