

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

4/96

وزارة التربية الوطنية

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT *De L'Environnement*

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

SUJET

*Contribution à l'évaluation de la
Pollution atmosphérique par le
Formaldéhyde: En milieu urbain*

Proposé par :
Pr: R. KERBACHI

Étudié par :
BOU MADIENE
MOHAMED

Dirigé par :
Pr: R. KERBACHI

PROMOTION

1996

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT De L'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Contribution à l'évaluation de la
Pollution atmosphérique par les
Formaldéhydes En milieu urbain

Proposé par :
Pr: R. KERBACHI

Etudié par :
BOUMEDIENE
MOHAMED

Dirigé par :
Pr: R. KERBACHI

PROMOTION

1996

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- **A mes très chers parents**
- **A mes frères et soeurs**
- **A tous mes amis (ies)**
- **A toute ma famille et tous ceux qui me sont chers.**

REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon promoteur **Pr. R. KERBACHI**, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour sa disponibilité et son aide très précieuse

Je remercie aussi les membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence et apprécier ce modeste travail.

J'exprime ma gratitude à toute l'équipe du département qui m'a apporté aide et encouragement.

Je ne peux manquer de remercier sincèrement

**M.MAHFOUD
Melle.LEILA
M.MOHAMED
TARIK ,YACINE
ET YUCEF**

Enfin, j'exprime mes remerciements à tous mes proches amis (ies) qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mon travail.

SOMMAIRE

1 INTRODUCTION

2 GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES

2.1 HYDROCARBURES

2.1.1 ORIGINE DES EMISSIONS ET CIRCONSTANCES DE FORMATION

a) sources fixes

b) sources mobiles

2.1.2 concentration moyenne observée

2.1.2.1 à l'émission

2.1.2.2 dans l'environnement

2.1.3 effet biologique des hydrocarbures

2.1.3.1 effets sur les êtres humains

2.1.3.2 effets sur les végétaux

2.2 LES ALDEHYDES

2.2.1 origine des émissions

2.2.2 concentration moyenne observée

2.2.3 effets des aldehydes

2.2.3.1 effets des aldehydes sur les êtres humains

2.2.3.2 effets des aldehydes sur les animaux

2.2.3.3 effets des aldehydes sur les végétaux

2.2.4 normes aux postes de travail

3. METHODES DE DOSAGE DES ALDEHYDES

3.1 METHODES DE DOSAGE DES ALDEHYDES TOTAUX

3.1.1 methodes au bisulfite de sodium

3.1.2 methode du MBTH

3.2 METHODE DE DOSAGE DU FORMALDEHYDE

3.3 METHODE DE DOSAGE DE L'ACROLEINE

3.4 METHODE PHYSIQUE D'ANALYSE DES ALDEHYDES

4 METHODOLOGIE

4.1 STYLES DE PRELEVEMENT

4.2 DISPOSITIFS ET MODES DE PRELEVEMENTS DES ECHANTILLONS

4.3 METHODES DE DOSAGE DU FORMALDEHYDE

5 RESULTATS ET INTERPRETATION

5.1 TENEUR EN FORMALDEHYDE AU BVDR COLONEL AMIROUCHE

5.1.1 teneur mesurées par la methode d'absorption dans l'acide sulfurique

5.1.2 teneur mesurée par la methode d'absorption dans l'eau distillée

5.2 TENEUR EN FORMALDEHYDE A HAI EL NASR

5.2.1 teneur mesurée par la methode d'absorption dans l'acide sulfurique

5.2.2 teneur mesurée par la methode d'absorption dans l'eau distillée

5.3 COMPARAISON AVEC LES TENEURS MENTIONNEES DANS LA LITTERATURE

5.4 LES CONCENTRATIONS DE FORMALDEHYDE A L'ECHAPPEMENT

6 CONCLUSION

INTRODUCTION

L'air étant indispensable à la vie , sa qualité naturelle doit être maintenue afin de protéger la santé , la bien-être de l'homme et l'environnement ou il évolue cette qualité naturelle de l'air peut être altérée par l'introduction d'une substance étrangère ou par une variation importante dans les proportions de ces composants .

L'utilisation massive des énergies fossiles dans toutes les activités humaines et le développement de solvants issus de la pétrochimie à engendré des émissions importantes dans l'atmosphère de produits indésirable tel que les hydrocarbures sous toute leurs formes .

Parmi ces composées on note la présence d'un hydrocarbure oxygéné : le formaldéhyde (HCHO). C'est un composé simple mais fort irritant qui est issue de la combustion interne des véhicules par dégradation des hydrocarbures . Ce composé se forme en outre en période de smog photochimique à partir des hydrocarbures et sous l'action des radiations solaires . Le formaldéhyde qui constitue dans l'atmosphère environ 50% de l'ensemble des aldéhydes à été longtemps ignoré du fait de ces faibles teneurs ambiants . toute fois et avec la part de plus en plus importantes que prend la version diesel dans le parc automobile mondial (le carburant diesel emet plus de forme aldehyde) ce composé fait l'objet , de nos jours , d'une surveillance plus accrue . Cette surveillance est encore plus nécessaire dans les pays ou on à introduit des carburants alternatifs (Méthanol, ester , etc...en Amérique du Sud) .

En Algérie nous n'avons aucune donnée relative à cette forme de pollution . Son évaluation s'impose aussi bien en raison de

l'importance du trafic routier urbain , mais aussi à cause du climat ensoleillé ou l'activité photochimique est intense .

C'est ainsi que nous envisageons , dans ce travail , d'étudier les niveaux de pollutions atteints au milieu urbain à Alger par les formaldehydes . L'étude portera sur deux sites ; un site approximer des axes routiers à trafic intense et un site urbain résidentiel moins influencé par le trafic routier .

CHAPITRE II

GENERALITE SUR LES HYDROCARBURES
ET
LES ALDEHYDES

II.1. LES HYDROCARBURES

Par hydrocarbure, au sens où l'entend en pollution atmosphérique, on considère :

Des hydrocarbures légers appartenant aux trois classes habituelles, hydrocarbures linéaires saturés ou non, hydrocarbures cycliques et hydrocarbures aromatiques. Ils vont du méthane, le premier terme, le plus abondant dans l'atmosphère, aux hydrocarbures en C11 - C12, la volatilité de ces composés ou de C12 étant insuffisante pour qu'ils soient présents dans l'atmosphère en quantité appréciable :

Les hydrocarbures polycondensés polyaromatiques du type benzopyréne, du benzofluoranthène, etc..... présent dans les suies noires qui accompagnent un certain nombre de combustions et qui se retrouvent dans l'atmosphère sous forme de particules sédimentables ou en suspension.

II.1.1. ORIGINE DES EMISSIONS ET CIRCONSTANCES DE FORMATION

Les hydrocarbures légers proviennent de sources naturelles ou de sources technologiques parmi les premiers, on doit considérer les zones géologiques intéressant les mines de charbon et les régions dans lesquelles le sous-sol renferme des gaz naturels ou des huiles de pétrole.

On doit encore ajouter les terpènes émis par certaines variétés des Plantes ou d'arbres, et qui apportent une contribution non négligeable aux hydrocarbures naturels présentes dans l'atmosphère.

Les sources technologiques sont nombreuses. On peut les séparer en sources fixes et sources mobiles.

A - Les sources fixes :

Les sources fixes sont les processus de production, de stockage et de transport des produits de l'industrie du pétrole, principalement l'essence et les pertes de solvants organiques dans les processus industriels qui les emploient. Les raffineries, les réservoirs de stockage

de carburants, les remplissages de ces réservoirs et des citernes pour la distribution de l'essence, le remplissage de réservoirs d'automobiles à la source de distribution, constituent autant de points d'émission des hydrocarbures légers . [1]

Les industries qui utilisent des solvants organiques émettent également des quantités très importantes d'hydrocarbures ou de leurs dérivés (dérivés chlorés). L'industrie des produits pharmaceutiques, celle du caoutchouc et des matières plastiques et surtout celle des peintures, des vernis et des laques sont responsables de l'émission de grosses quantités de solvants, surtout cette dernière non seulement à l'occasion de la préparation des produits finis, mais surtout pendant la phase d'application et de séchage du film .L'industrie métallurgique, avec le dégraissage des pièces métalliques, provoque l'évaporation de quantités importantes de solvants organiques principalement de dérivés chlorés d'hydrocarbures, les usines de préparation du coke métallurgique émettent également des quantités variables, selon le type de four ,le processus opérationnel etc.

En fin, les dispositifs de combustion de charbon et surtout les combustibles liquides, émettent des quantités variables d'hydrocarbures qui dépendent de la manière dont sont conduits et entretenus les brûleurs.

En ce qui concerne les hydrocarbures poly aromatiques, ils se forment dans toutes les combustions accompagnées de la formation de suies. Ces hydrocarbures sont, en effet extrêmement résistants à l'oxydation, même à température très élevées (700 à 800 °c) et se retrouvent adsorbés à la surface des particules solides des envols provenant des fours où des chaudières dont la combustion est mal réglée.

B - Les sources mobiles :

Les sources mobiles sont constitués exclusivement par différents modes de transport et on distinguera les moteurs à allumage commandé alimentés à l'essence, les moteurs à allumage compression alimentés au gas-oil et les turbines turbopropulseurs ou réacteurs des différents types d'avions.

En ce qui concerne les moteurs à essence, on distingue quatre sources principales d'émission d'hydrocarbures.

Des pertes par évaporation au niveau du carburateur, principalement dans la demi-heure qui suit l'arrêt du moteur, lorsque le carburateur se réchauffe sous le capot, au voisinage du moteur encore chaud.

Des pertes par les gaz de carter : le joint constitué entre le cylindre et le piston par les segments n'est pas strictement étanche et, dans la phase de compression le mélange carburé (air-carburant) trouve un passage par le défaut d'étanchéité correspondant. De la chambre de combustion, une partie des hydrocarbures se rend donc dans le carter de la, dans l'atmosphère.

Des pertes par évaporation en provenance du réservoir de carburant celui-ci devant nécessairement (respirer) pour permettre l'écoulement normal du carburant dans la pompe, et delà, dans le carburateur.

Les gaz d'échappement des moteurs renferment des quantités appréciables d'hydrocarbures. Il provient du fait que la combustion n'est pas totale dans le cylindre, principalement au contact des parois qui sont nécessairement plus froides, étant refroidies, que le volume intérieur. Ce sont principalement des hydrocarbures que l'on qualifie «d'imbrûlés» mais quelque fois ce qualificatif est également appliqué aux autres hydrocarbures émise par les gaz d'échappement est variable et dépend principalement du mode d'utilisation du moteur. C'est pendant la phase dite de «décélération», que le moteur en produit les quantités les plus importantes.

En ce qui concerne les moteurs à allumage par compression, les émissions d'hydrocarbures sont relativement faibles, les pertes par évaporation sont quasi nulle du fait de la très faible volatilité du gasoil, et les hydrocarbures proviennent des gaz d'échappement surtout les produits de craquage du carburant qui ont échappé à la combustion, les pertes par carter sont négligeables, car dans les moteurs DIESEL, le carburant n'est injecté dans la chambre de

combustion qu'à la fin de la phase de compression et le processus d'écrit précédemment pour expliquer les pertes ne peut avoir lieu.

En ce qui concerne les moteurs des avions (turbines et réacteurs) le processus de combustion dans ces engins est entièrement différent de celui des moteurs à piston, et de ce fait, les émissions d'hydrocarbures imbrûlés dans les gaz d'échappement sont relativement faibles

Par ailleurs la pollution résultant de l'évaporation du réservoir des avions est négligeable, du fait que, le carburant utilisé est en général moins volatile que l'essence pour automobile.

II.1.2. CONCENTRATION MOYENNES OBSERVEES

II 1.2.1. A L'EMISSION

Les gaz d'échappement des véhicules automobiles peuvent renfermer 10^{-3} g/L d'hydrocarbures imbrûlés; voire davantage.. Et c'est pendant la phase de décélération que les émissions sont de plus en plus abondants.

Les hydrocarbures qui s'échappent sans avoir été attaqués par l'oxygène dans les cylindres n'ont pas forcément exactement la même composition que ceux qui proviendraient de la vaporisation de l'essence, car ils ont pu subir un certain «cracking» pour avoir été portés à haute température, même pendant un temps bref.

Le tableau N° 1 montre les calculs effectués visent à estimer l'ordre de grandeur des émissions produites par le trafic routier pour deux polluants organiques très dangereux pour la santé de l'homme, c'est à dire, le Benzène et toluène et la charge polluante total due aux hydrocarbures COV - [2].

COMPOSE	EMISSION	
	VL (g/km)	g/km VU
- Benzène	0,08-0,15	0,001 - 0,005
- Toluène	0,1 - 0,6	0,01 - 0,02
- COV	1 - 6	0,6 - 6

TABLEAU N° 01

DOMAINE D'EMISSION UNITAIRES DES POLLUANTS ORGANIQUES EN
FONCTION DE TYPE DE VEHICULE.

VL : Véhicules légers (essence) de moins de 2,5 tonnes

VU : Véhicules utilitaires (DIESEL) de plus de 3,5 tonnes

De l'examen du tableau N°1 :

La contribution globale des émissions de Benzène et toluène des véhicules lourds (diesel) est négligeable à celle des véhicules à essence (légers) au contraire, pour les C.O.V totaux on remarque que l'émission est légèrement variable pour les deux types de véhicules.

II.1.2.2. DANS L'ENVIRONNEMENT

Il existe un fond normale d'hydrocarbure légers dans les atmosphères non pollués, dû à la formation biologique par fermentation anaérobie [C'est l'origine du «gaz des marées»] et à la libération dans l'atmosphère de certains terpènes synthétisés par les plantes.

On estime que cette pollution de fond se situe vers 1,5 ppm de méthane et moins 0,01ppm pour chacun des autres hydrocarbures décelables.

Dans les atmosphères urbaines polluées on s'intéresse particulièrement aux hydrocarbures autres que le méthane, car ce sont ceux qui interviennent avec un rendement plus ou moins élevés, dans la formation des composés caractéristiques du brouillard photochimique oxydant alors que le méthane est totalement inactif

Si, au lieu de considérer la somme globale des hydrocarbures on porte son attention sur certains hydrocarbures particuliers, on trouve, par exemple à LOS ANGELES qui est une ville particulièrement polluée par les gaz d'échappement des véhicules automobiles, des valeurs atteignant :

L' éthane	0,2	ppm
L' éthylène	0,12	„
L' acétylènes	0,15	„
Le propane	0,13	„
Le propylène	0,06	„
L' isobutane	0,07	„
Le n- butane	0,03	„
L' ensemble des butylènes	0,06	
l' iso - pentane	0,4	

En ce qui concerne les hydrocarbures polycycliques véhiculés par les particules, leur concentration dans l'atmosphère est en général très faible, de l'ordre de quelque microgrammes pour 1000 mètres cubes d'air.

On voit donc que, de toute manière, les proportions des hydrocarbures dans les atmosphères des villes sont relativement faibles, mais on n'en doit pas pour autant considérer que leur présence est sans importance puisque ce sont précisément les hydrocarbures qui déclenchent la manifestation du brouillard photochimique lorsque les conditions sont réunies - [1] -.

II.1.3. EFFETS BIOLOGIQUES DES HYDROCARBURES

II. 1.3.1. Effets sur les êtres humains

Aux concentrations où on les rencontre dans les atmosphères urbains, les hydrocarbures légers sont pratiquement sans importance biologique par eux même.

Les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques sont par essence biologiquement inertes et les hydrocarbures aromatiques sont à une concentration bien trop faible pour exercer une action.

Les premiers effets observés l'ont été pour deux niveaux supérieurs à 25 ppm d'hydrocarbures aromatiques qui sont très loin d'être atteint dans les atmosphères, même polluées en fait, les hydrocarbures interviennent beaucoup plus par leurs produits d'oxydation dans le brouillard photochimique, en particulier par la production d'aldéhydes et de produits nouveaux, du type des nitrates de peracétyl, notamment du premier terme, le nitrate de peracétyl. Ce sont donc les descendants des hydrocarbures qui présentent une importance biologique et sont susceptibles d'exercer des effets néfastes sur l'être humain, bien plus que les hydrocarbures eux même.

En ce qui concerne les hydrocarbures polycycliques les présence dans les poussières en suspension, essentiellement respirable, pose la question de l'origine du **cancer**.

II.1.3.2. Effet sur les végétaux :

C'est principalement l'éthylène qui se comporte comme un phytotoxique et qui a fait l'objet de nombreuses études. Son action était d'autant plus importante à préciser qu'il est connu également pour un être un régulateur de croissance et que les deux actions peuvent en certains cas, se combattre. Ce sont principalement les feuilles, les pétales et les sépales des fleurs qui peuvent souffrir de la présence d'éthylène dans l'atmosphère, car se sont les sites par où

pénètre l'éthylène dans la plante par le jeu normal des échanges gazeux nécessite par la croissance.

On peut classer très grossièrement les effets de l'éthylène selon :

- Des effets aigus, pouvant entraîner la mort avec nécrose de partie de feuilles accompagnée de modification de la couleur des feuilles.

- Des effets chroniques, peuvent être caractérisés par l'apparition de symptômes pendant une période plus ou moins ^{LONGUE} telle que la chlorose sans mort des feuilles.

- L'arrêt de la croissance où la modification de celle-ci sans qu'il s'ensuive nécessairement des symptômes observables sur les feuilles.

- Des teneurs de l'ordre de $115 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'éthylène (0,1ppm) ont provoqué la modification de la direction de la croissance de certaines plantes et il a été trouvé également que les fleurs des pres dans lesquels on parque de bétail pour l'élevage, subissaient un retard à l'épanouissement, avec une teneur de 0,1 ppm d'éthylène et qu'elles se refermaient même après exposition de 12 heures à 0,05 ppm.

On constate que certaines plantes particulièrement sensibles subissaient des dommages irréparables pour des expositions à des concentrations aussi faibles que 0,001 PPM pour des périodes de 8 à 24 heures.

Les pertes économiques dûs à de telle pollutions peuvent être appréciables.

II. 2. LES ALDEHYDES

Les connaissances sur les aldéhydes sont moins développées que celles concernant les autres polluants. Leur importance dans la pollution général est à l'exception des cas de brouillard photochimique oxydant. [1] en pui~~s~~e en considération. Cependant avec le développement rapide du parc automobile DIESEL et l'introduction de nouveaux carburants dits « ECOLOGIQUES » telque le méthanol, les aldéhydes suscitent au sein des scientifiques et environnementalistes un intérêt et de plus en plus croissant.

II.2.1. ORIGINE DES EMISSIONS

Les aldéhydes proviennent des hydrocarbures partiellement oxydés lors de la combustion. C'est le cas des gaz d'échappements des véhicules qui contiennent des proportions importantes d'hydrocarbures et d'aldéhydes. Dans cette optique, la formation d'aldéhydes comprend deux phases importantes - [3] -

- Une phase d'initiation :



- Suivie d'une propagation en oxydation lente :



Les moteurs DIESEL émettent en général plus d'aldéhydes que les moteurs à ESSENCE.

On a mis en évidence dans les gaz d'échappement des véhicules, les composés oxygènes suivants : formaldéhyde, acetaldéhyde, acroleine, crontanaldéhyde, butyaldéhyde, acétone, 2 - butanone, benzaldéhyde, propionalddéhyde. Le formaldéhyde constitue plus de 2/3 des composés présents dans les emissions.

Ces composés se retrouvent naturellement dans l'air ambiant ou le formaldéhyde est aldéhyde sont plus ambiant - [4] -.

Ainsi par exemple , on illustre sur le tableau N° 2 les résultats abtenus sur un même modèle de véhicule en version DIESEL et essence . - [3] -.

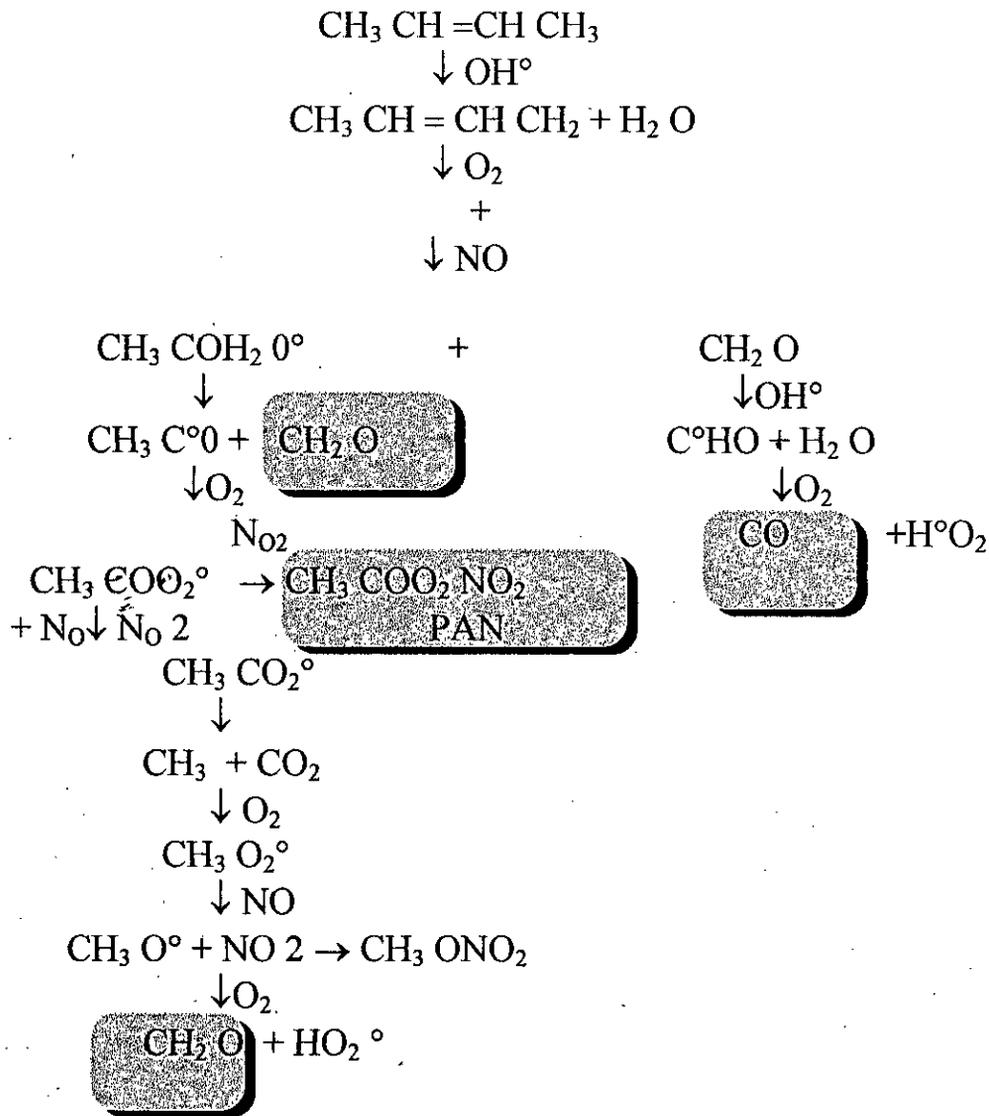
TABLEEAU N° 2 : EMISSIONS D'ALDEHYDE D'UN MEME MODELE DE VEHICULE EN VERSION DIESEL ET ESSENCE

POLUANTS (mg/essai)	ESSENCE	DIESEL
Formaldéhyde	175	225
Acétaldéhyde	51	74
Butyraldéhyde	18	25
Acroleine	30	46
Propinaldéhyde	9	19
butyralehyde	18	25
Benzaldéhyde	63	6
O. toluadéhyde	16	-
M. taturadéhyde	37	2
Autres Méta-acroleine	-	5
Total aldéhydes mesures	410	427

- Teneur on g/essai : teneur obtenue sur 4,052 km qui représente un parcours urbain en 13 mn avec départ à froid à vitesse moyenne de 18,7 km/h.

Dans les régions où se développent les réactions photochimiques conduisent au brouillard oxydant, les aldéhydes se forment dans l'atmosphère à partir des hydrocarbures, principalement des hydrocarbures éthylenique sous l'action de réactions radicalaires et photochimiques.

Les alcènes disubstitués, se dégradent en présence de O_3 , O et OH^{\cdot} pour donner du formaldéhyde et l'aldéhyde. Un exemple du schéma réactionnel est donné ci- dessous. - [4] -.



Ainsi d'après ce schéma, il se forme du formaldéhyde, CO, PAN, méthylnitrate, CO₂, NO₂.

Ce schéma, est reproduit dans ses grandes lignes par des expériences de labo par irradiation des gaz d'échappement dilués. L'évolution des polluants pendant l'irradiation est donnée en fig N° 1 - [5] -

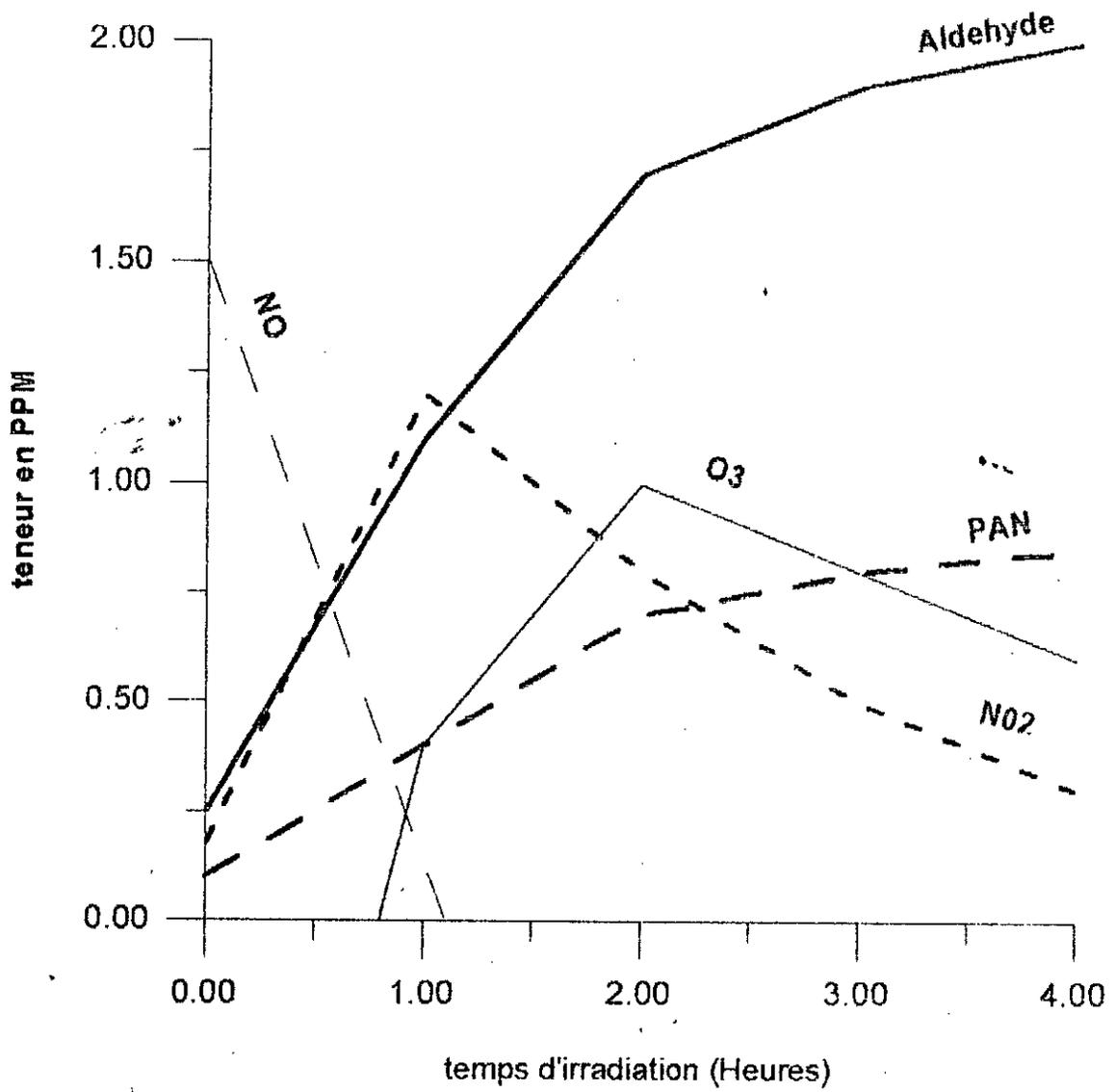


fig N° 1 Evolution des teneurs des polluants en fonction du temps d'irradiation.

II.2.2. CONCENTRATIONS MOYENNES OBSERVEES

Les concentrations typiques des polluants observées lors d'un SMOG photochimique est de :

Pour un total d'hydrocarbure non methanique : 200-500 ppb;
Et pour les aldéhydes : 50 - 250 ppb - [5]

Les taux d'émission des composés d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés dans les gaz d'échappement est montré sur le tableau N°3 - [6] -.

POLLUANT	VEHICULE ESSENCE	VEHICULE DIESEL
Aldéhyde et cétone	0,8 g / kg Carburant	1,6g/kg Carburant
total hydrocarbure	33g/kg Carburant	30g/kg Carburant

Le taux d'émission d'aldéhyde par les gaz d'échappement pour un véhicule à ESSENCE ou DIESEL est de 10 à 30 ppm - [7] -.

L'acétaldéhyde seul s'élève dans les gaz d'échappement de 0,8 à 4,9 ppm - [4] -.

Une étude sur la teneur de l'atmosphère en aldéhydes concernant la région de LOS ANGELES. On considère les aldéhydes totaux et le formaldéhyde tel qu'on peut le mesurer séparément.

Les concentrations horaires maximales, mesurées dans la région de LOS ANGELES de 1951 à 1957, se sont situées dans un domaine allant de 0,20 à 1,28 ppm pour les aldéhydes totaux pour le formaldéhyde en 1961, les concentrations moyennes mesurées en fonction de l'heure se situant aux alentours de 42 Ppb de 7 à 10 heures

atteignant 51 ppb à 11 heures et redescendant progressivement ou s'abaisser à 19 ppb à 4 heures de l'après midi.

Des variations analogues ont été observées par l'acroléine avec toute fois une teneur inférieure se situant, dans le cours de la journée de 4 à 9 ppb.

On peut dire que pratiquement, le formaldéhyde dépasse rarement de 0,10 ppm et l'acroléine rarement 0,011 ppm, la plupart des valeurs étant inférieures à la moitié de ces concentrations.

Le rapport le formaldéhyde au aldéhydes totaux n'est pas constant, s'étendant de 10 % dans une étude à 90 % dans une autre - [1]

La bibliographie rapporte en général un taux moyen de 50 à 75% - [8].

A Paris en site de proximité à la rue DANZIG, un prélèvement effectué sur 12 heures, les niveaux mesurés de formaldéhyde sont :

- Moyenne 5,5 $\mu\text{g m}^3$
 - Percentile 98 : 15 $\mu\text{g/m}^3$
- [9]

II.2.3. EFFET DES ALDEHYDES

A) - Effet sur les êtres-humains :

La caractéristique particulière et la plus importante, des propriétés physiologiques des aldéhydes, particulièrement du formaldéhyde et de l'acroleine, est leur action érritante sur les muqueuses principalement les muqueuses de l'oeil, du nez de la gorge et sur la peau - [10] -.

Autres son rôle de mutagène, le formaldéhyde est un corps extrêmement caustique et agressif pour les muqueuses et ingéré, il peut causer des troubles oculaires graves - [5] -.

On a pu montré que l'irritation des yeux lors d'un smog photochimique est due à la présence de formaldéhyde, acroliene et du perocetylnitrate (PAN).

Le formaldéhyde est détectable par son odeur à des concentrations de l'ordre de 60 à 65 ppb.

En revanche, le seuil d'irritation varie, selon les déterminations qui ont pu être faites, entre 10 et 90 ppb. Les concentrations de l'ordre de 2 à 3 ppm sont nettement déplaisante s et pour un niveau de 4 à 5 ppm la tolérance peut être admise pendant 1 à 30 minutes par certains personnes mais pas par toutes.

En ce qui concerne l'acroleine, elle est plus irritante que le formaldéhyde .Son odeur est detéctable à des concentrations de 0,20 ppm, à des concentrations de 1 ppm, l'irritation est manifestée, enfin pour des concentrations de 1,7 ppm l'acroleine et pratiquement intolérable.

B)- Effet sur les animaux :

A des concentrations nettement plus élevées que celles que l'on rencontre dans les phénomènes de pollution atmosphérique, des expériences faites sur des animaux ont montré que les fonctions respiratoires peuvent être affectées, l'effet se traduisant quelque fois

un accroissement de la résistance respiratoire et une décroissance de la vitesse de respiration.

A des concentrations de 20 à 80 ppm , on peut aboutir à des oedèmes et des hémorragies dans les poumons et les fluides des cavités pleurales et péritonéales.

C) - Effet sur les végétaux :

Certains espèces végétales sont particulièrement sensibles aux aldéhydes et montrant des agressions très s'evere après exposition à des concentrations relativement élevées de divers aldéhydes, mais aux concentrations où on rencontre les aldéhydes dans la pollution atmosphérique. Ces attaques sont à peine sensibles. Il convient ici de faire particulièrement attention au fait que les aldéhydes sont accompagnés, dans le brouillard oxydant, de nombreux autres produits dont le pouvoir phyto-toxique peut être beaucoup plus élevés que ce lui des aldéhydes eux même.

II.2.4. NORMES AUX POSTES DE TRAVAIL

Pour la protection des personnels en milieu professionnel l'agence NIOSH (National institut of occupational safety and health) et l'agence OSHA (Occupation Safety and health administration) préconisent des normes en fonction de la durée d'exposition au poste de travail.

Le seuil TWA (Time Weighted - average) qui représente la teneur moyenne à ne pas dépasser sur les 8 heures de travail.

Le seuil STEL (short time exposure limite) qui représente la limite d'exposition sur une courte durée de 15 mn.

La teneur ceiling qui donne le pic à ne pas dépasser à n'importe quelle période de la journée de travail.

En ce qui concerne le formaldéhyde et l'acroleine, les préconisations sont résumés dans le tableau N° 4 - [11] - ^{NORMES}

TABLEAU N° 4 : NORME TOLERS POSTE DE TRAVAIL

NORME

COMPOSE	TWA	STEL	OBSERVATION	
Formaldéhyde	01 ppm	02 ppm	Norme	OSHA
	0,016 ppm	0,1 ppm	Norme	NIOSH
Acroleine	0,1 ppm	03 ppm	Norme	OSHA

CHAPITRE III.:

**METHODE DE DOSAGE
DES ALDEHYDES**

III. METHODE DE DOSAGE DES ALDEHYDES

L'étude analytique des divers aldéhydes à fait l'objet de plusieurs travaux. Ces travaux ont porté sur l'étude des aldéhydes dans les gaz d'échappement de véhicules, essence et diesel, dans l'air ambiant et dans les chambres d'irradiation simulant le smog photochimique - [4] -.

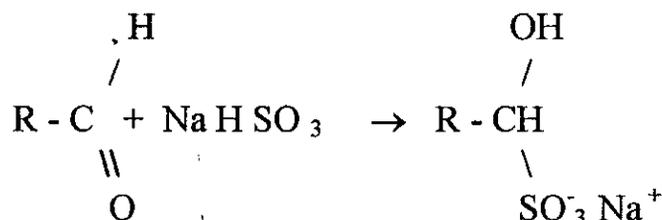
Des méthodes plus ou moins sensibles ont été développées pour le dosage du formaldéhyde, des aldéhydes totaux et de l'acroléine. Il s'agit principalement d'analyse par spectrophométrie et quelques essais par chromatographie en phase gazeuse.

III.1. METHODE DE DOSAGE DES ALDEHYDES TOTAUX

Il n'existe pas une méthode exacte et complète pour la détermination quantitative des aldéhydes totaux aliphatiques et aromatiques, mais trois ou quatre méthodes qui selon le milieu étudié et moyennant certains facteurs de corrections peuvent donner une teneur acceptable des aldéhydes totaux..

III.1.1. METHODE AU BISULFITE DE SODIUM

Cette méthode est basée sur la réaction



La formation d'un composé d'addition avec le bisulfite est une réaction caractéristique des aldéhydes et certains cétones. D'autres polluantes comme le SO_2 , les alcools et les acides organiques volatiles ne donnent pratiquement pas d'interférence.

En respectant les valeurs de PH appropriés, les aldéhydes sont déterminés par simple titrage iodométrique de la solution de bisulfite - [1] -.

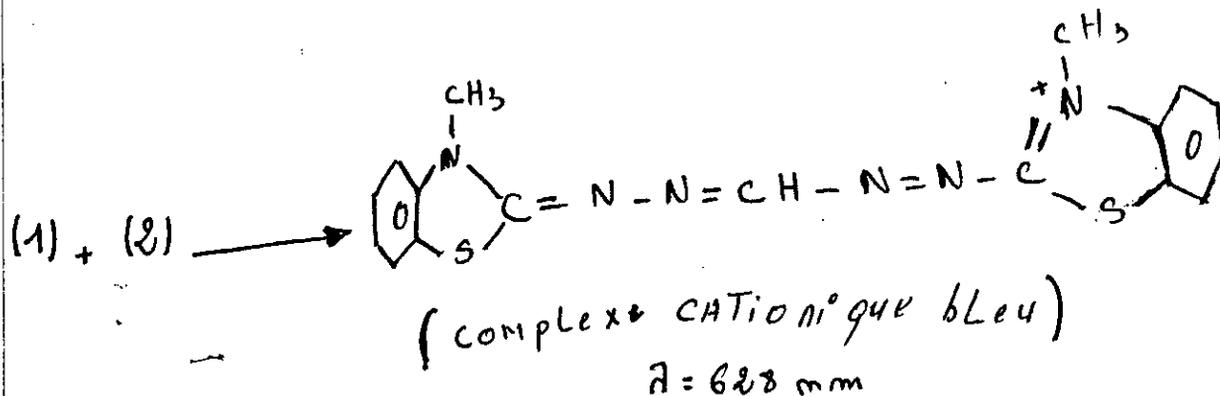
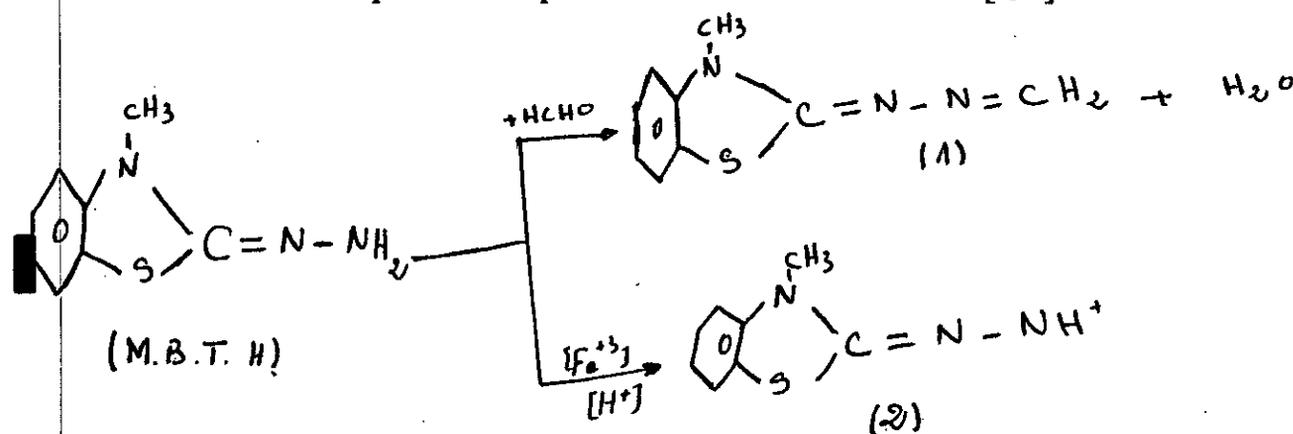
Cette méthode a été largement utilisée dans les milieux professionnels, mais elle n'est pas suffisamment sensible pour le dosage en milieu ambiant. Par ailleurs on signale qu'en milieu aqueux, le bisulfite est un excellent réactif de captage pour les aldéhydes légers, mais son efficacité est moindre dans la rétention des aldéhydes lourds ou des cétones.

III.2.1. METHODE DU M.B.T.H.

Pour les aldéhydes aliphatiques totaux, le meilleur dosage est donné par le procédé développé - [1] -.

Les aldéhydes y sont déterminées par un dosage colorimétrique d'un complexe bleu formé par réaction du 3 méthyle - 2- Benzothiazalone - hydrazone (M.B.T.H) sur l'aldéhyde.

D'après les étapes réactionnelles suivantes - [1] -.



Le M.B.T.H donne l'azine (1) et le cation (2) qui résulte de l'oxydation en présence d'un chlorure ferrique et de l'acide sulfurique. En présence d'un excès d'oxydant, Ces deux produits se combinent pour former un complexe stable susceptible d'un dosage calorimétrique à $\lambda=628$ mn - [42] -.

L'air est échantillonné directement dans le réactif (M.B.T.H) et la limite de détection est de l'ordre du ppb.

Il y a peu d'interférences, les seuls substances pouvant gêner, étant non gazeuses ou insolubles dans l'eau.

L'inconvénient de cette méthode comme toute méthode spectrophotométrique dans le cas d'un mélange complexe, est que le coefficient d'extinction molaire est différent pour chaque type d'aldéhyde.

La détermination simultanée des aldéhydes totaux exprimée en HCHO devient ainsi incertaine, car la réponse dépendra des proportions relatives à des types d'aldéhydes présents dans l'échantillon. Ainsi et pour les mesures à l'air ambiant, riche en formaldéhyde on a suggéré un facteur de correction se rapproche le plus des teneurs réelles.

La méthode est appliquée avec succès dans l'étude des aldéhydes dans l'air ambiant, dans les gaz d'échappement d'essence et diesel et dans les chambres expérimentales simulant le smog photochimique - [43] -.

III.2. METHODES DE DOSAGE DU FORMALDEHYDE

Pour le dosage du formaldéhyde qui est du point de vue abondance et toxicité est le plus important des aldéhydes. La méthode calorimétrique à l'acide chromotropique (4,5 dihydroxy - 2,7 naphthalène disulfonique acide) est largement utilisée, le dosage consiste à faire réagir le formaldéhyde avec l'acide chromotropique en milieu acide sulfurique pour obtenir un complexe de coloration violette avec un maximum d'absorption à $\lambda = 580 \text{ nm}$.

La méthode est simple, rapide et très sensible. L'échantillon d'air peut être barboté dans l'eau, dans une solution aqueuse de bisulfite ou directement dans l'acide sulfurique. La méthode constitue de nos jours une méthode de choix pour le dosage du formaldéhyde dans les échantillons de l'air ambiant, des émissions de véhicule, des émissions de processus de combustion et des incinérateurs.

Les aldéhydes autres que le formaldéhyde ne réagissent pratiquement pas avec l'acide chromotropique. Les interférences sont estimées à 0,01% pour les aldéhydes saturés et quelques pourcents pour l'acroléine.

Les hydrocarbures aromatiques et éthyleniques influent négativement mais leur faible teneur dans l'air ambiant fait qu'ils ne constituent pas une sérieuse source d'erreur - [4] -.

L'absorption du formaldéhyde dans l'eau seul n'est pas totale. L'utilisation d'un seul barboteur atteint approximativement un taux de collecte de 80% avec deux barboteurs en série on peut atteindre une efficacité de 95%. Dans ce cas la limite de détection est supérieure à 0,1 $\mu\text{g HCHO/ml}$ de solution.

L'absorption directe du formaldéhyde dans l'acide sulfurique est plus performante, on atteint avec un seul impinger une collection totale. La limite de détection est en outre 10 fois que celle dans l'eau - [6]

III.3. METHODE DE DOSAGE DE L'ACROLEINE

Le potentiel irritant élevé de l'acroléine a rendu nécessaire son dosage dans l'air ambiant et dans les émissions. Sa présence à des

teneurs extrêmement faibles (quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$) nécessitent une méthode très sensible.

La seule méthode actuellement adoptée est celle du hexylresorcinole - [4] -

L'acroleïne réagit avec le 4-hexylresorcinole en milieu éthanol acide trichloroacétique en présence du chlorure de mercure en donnant un complexe coloré stable susceptible d'un dosage calorimétrique à $\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$ - [5] .

C'est une méthode normée applicable aux échantillons de l'air ambiant et à toute sorte d'émissions. La limite de détection est de l'ordre du ppb - [4] -.

On ne note pas d'interférence significative avec les polluants organiques et inorganiques - [6] -.

III.4. METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE DES ALDEHYDES

Si plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des hydrocarbures par CPG (chromatographie en phase gazeuse) ce n'est pas le cas des composés oxygénés en général et des aldéhydes en particulier. Des problèmes de pertes de conservation et de transfert d'échantillons ont freiné quelque peu l'utilisation de cette méthode.

On reporte toute fois, certains procédés qui ont été utilisés avec succès. C'est le cas de l'absorption des aldéhydes dans une solution de bisulfite à 1% qui permet d'écarter les hydrocarbures. Un aliquot de la solution injectée à la température élevée dans une colonne garnie de Na_2CO_3 . En se décomposant, la solution est libérée par les aldéhydes volatils qui sont alors entraînés dans une 2^{ème} colonne analytique où ils sont séparés et détectés par le FID (le formaldéhyde n'est pas détecté par cette méthode), la sensibilité est de quelque ppb.

CHAPITRE IV :
MÉTHODOLOGIE

IV METHODOLOGIE

IV-1- SITES DE PRELEVEMENT

Pour l'évaluation de la pollution atmosphérique par les formaldéhydes au niveau de la ville d'Alger, nous avons choisi deux sites de prélèvement.

Le premier poste de mesure a été implanté au niveau du centre des oeuvres universitaires situé au Boulevard Colonel Amirouche.

Ce site est représentatif d'un milieu fortement urbanisé avec un trafic routier dense et une fréquentation par les piétons.

Le boulevard qui est bordé de part et d'autre de bâtiments est très peu ventilé et constitue une rue de « type canyon ».

Le deuxième site qui est localisé au niveau du quartier de Hat-El-Nasr à Kouba est un site qui est peu exposé aux émissions du trafic routier. Il possède une bonne ventilation naturelle et peut être considéré comme étant représentatif de la pollution urbaine de fond.

A titre illustratif nous présentons en figure No 2 et 3 la localisation des deux sites de prélèvement sur la carte de la ville d'Alger.

IV-2-DISPOSITIF ET MODE DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

Le formaldéhyde présente dans l'air ambiant a été collecté à l'aide d'une ligne d'échantillonnage que nous présentons en figure No 4. Ce dispositif se compose de:

- un entonnoire dirigé vers le bas.
- un porte filtre muni d'un filtre($\phi=47$ mm) pour la retention des poussières et suies.
- un flacon barboteur à verre fritté de 30 ml de volume.
- un débitmètre à air.
- une pompe d'aspiration.

Dans ce diapositif l'air ambiant est aspiré à un débit fixe de 27 L/mm. Le formaldéhyde est alors absorbé par le réactif contenu dans le barboteur où le verre fritté favorise le contact intime entre le gaz et l'absorbant et permet une meilleure rétention du formaldéhyde.

Le prélèvement est effectué pendant la journée entre 8h et 16h à une altitude de 3m. L'échantillonnage s'étale sur une durée allant de 6 heures à 8 heures. Le volume d'air prélevé varie ainsi entre 972 L ET 1296 L.

IV-3 METHODE DE DOSAGE DU FORMALDEHYDE.

L'évaluation des teneurs atmosphériques en formaldéhyde a été effectuée d'après la méthode calorimétrique à l'acide chromotrope que nous avons décrit en chapitre III.

Comme l'absorption du formaldéhyde nous avons étudié deux cas.

-Absorption dans l'acide chromotrope dissous dans l'acide sulfurique concentré.

-Absorption directe dans l'eau distillée.

Dans le premier cas la couleur du mélange réactionnel se développe durant le prélèvement, tandis que dans le deuxième cas c'est après prélèvement qu'on développe la couleur par ajout au réactif d'absorption l'acide chromotrope et l'acide sulfurique concentré.

Dans les cas et après développement de la couleur violette qui est caractéristique pour le formaldéhyde; l'échantillon est dosé sur spectrophotomètre de MILTON ROY SPECTRONIQUE 1201, à $\lambda=580$ nm.

Ces dosages nécessitent au préalable l'établissement d'une courbe d'étalonnage. La teneur de l'échantillon est alors exprimée en Ng/m³ d'air.

La méthode de dosage détaillée et les courbes d'étalonnage sont présentées en annexe No1.

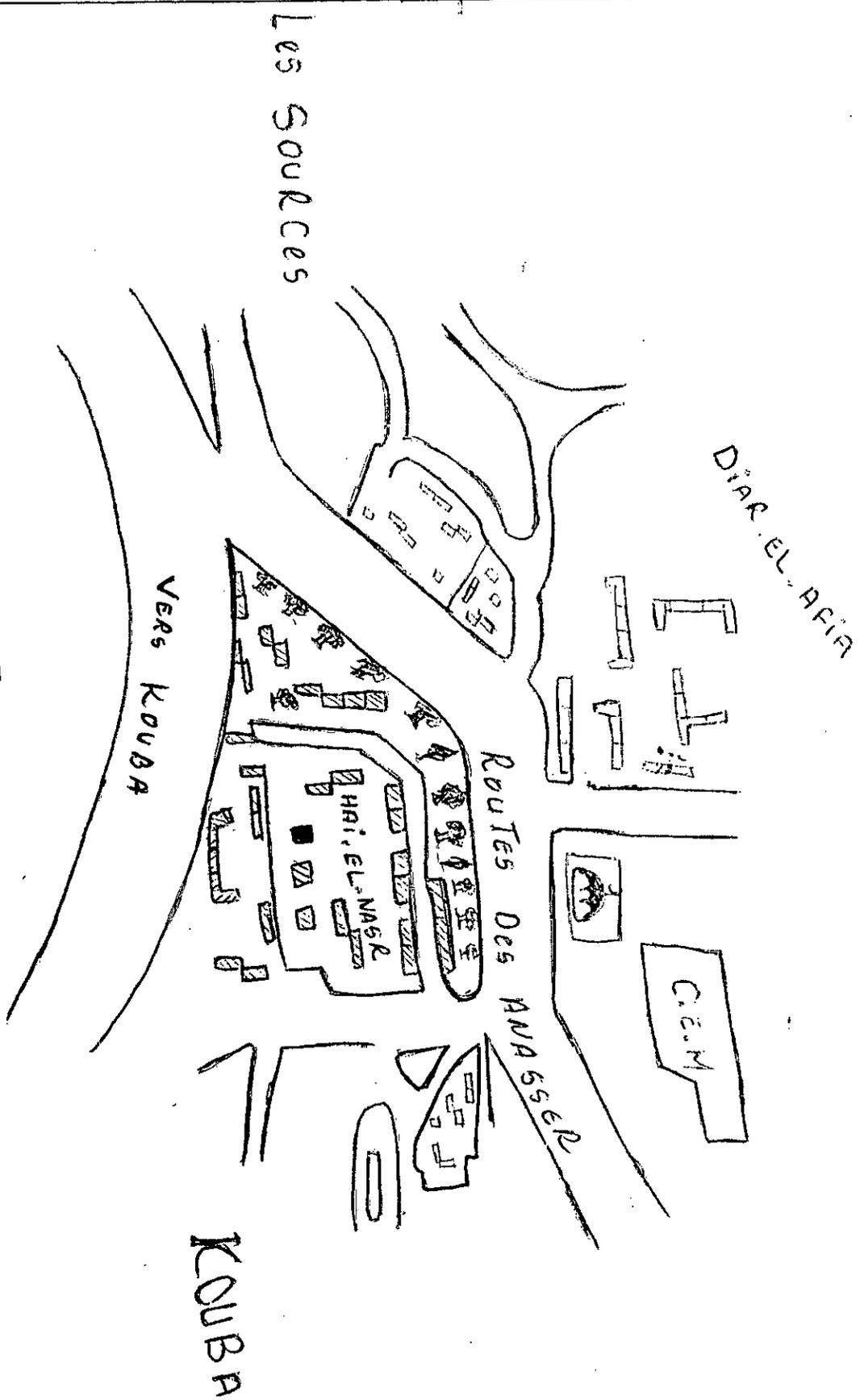
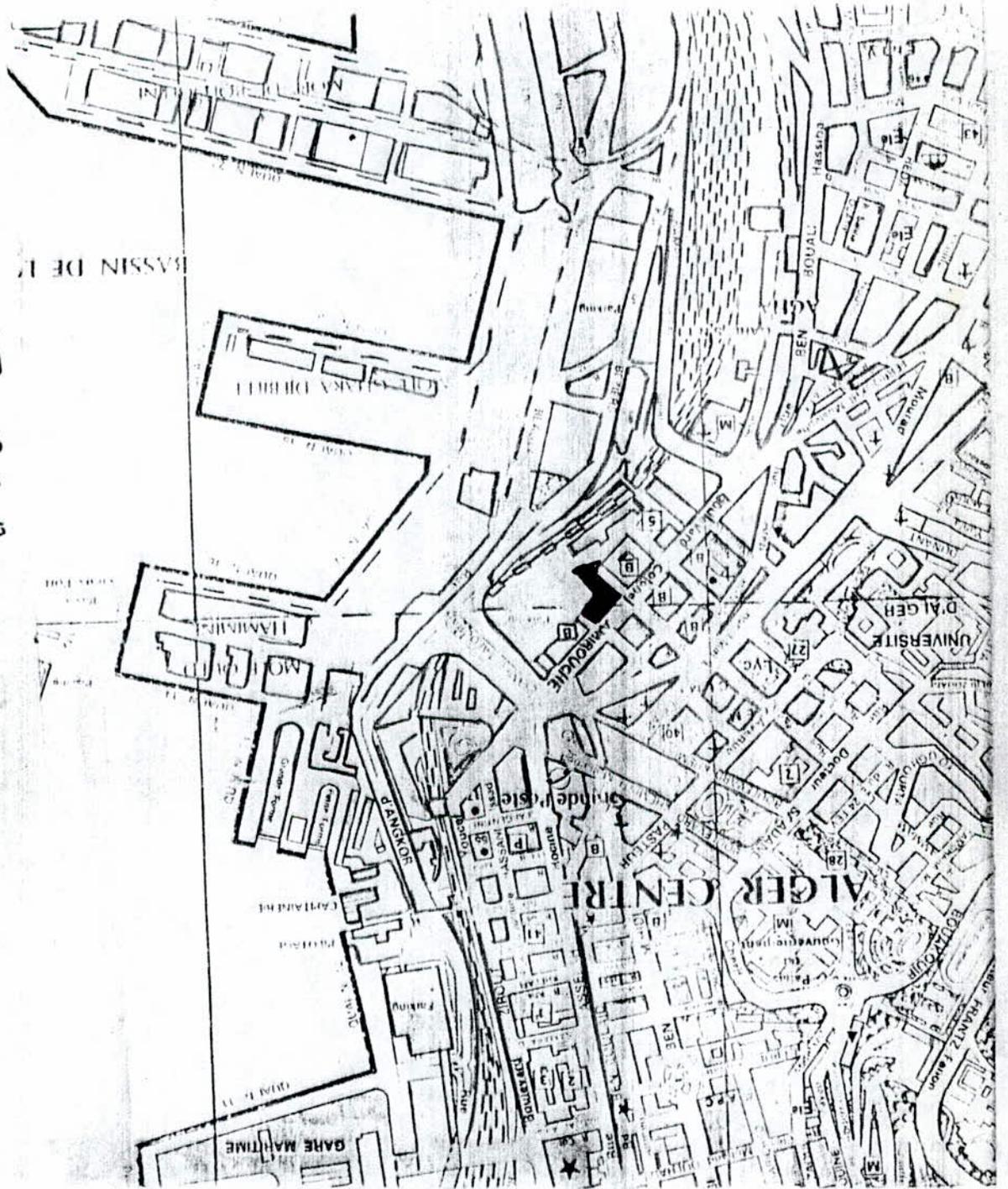
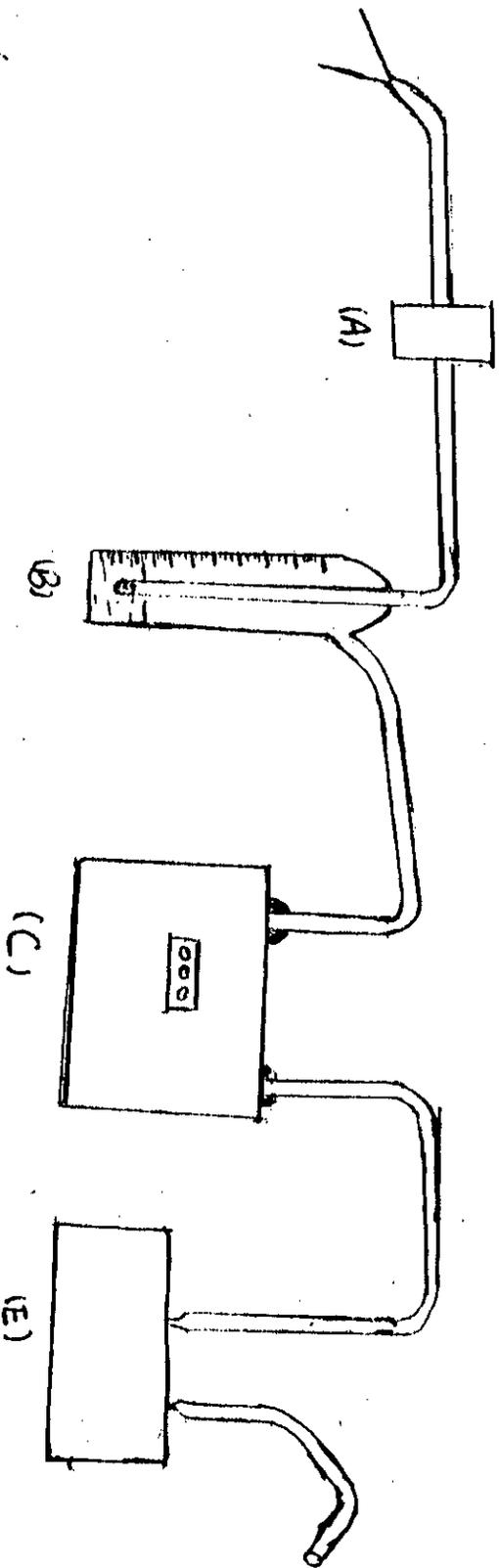


Fig:2 Sites de H.E.N

FIG 3 SITE B.C.A





A: pore filtre

B: FLACON gradué

C: Manomètre

E: pompe à Air

FIG: 4 Dispositif expérimental pour

le prélèvement

CHAPITRE V :

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

V.RESULTATS ET INTERPRETATION:

Dans le cadre de l'évaluation des teneurs atmosphériques en formaldéhyde, nous avons effectué deux campagnes de mesure. La première campagne a porté sur un suivi journalier de formaldéhydes au Boulevard Colonel Amirouche (BCA) en plein centre ville d'Alger. Cette campagne effectuée du 31 mars au 13 mai 1996 nous a permis d'avoir 15 échantillons collectés par la méthode d'absorption dans l'acide sulfurique et 7 échantillons par absorption dans l'eau distillée.

La deuxième campagne de mesure a eu lieu au niveau de Hai-El-Nasr à Kouba. En ce site périurbain qui à l'inverse du premier site n'est pas très influencé par les gaz d'échappement du trafic routier, l'étude s'est étalée du 14 mai au 3 juin 1996. Par absorption dans l'acide sulfurique et l'eau distillée nous avons alors recueilli respectivement 19 et 6 échantillons.

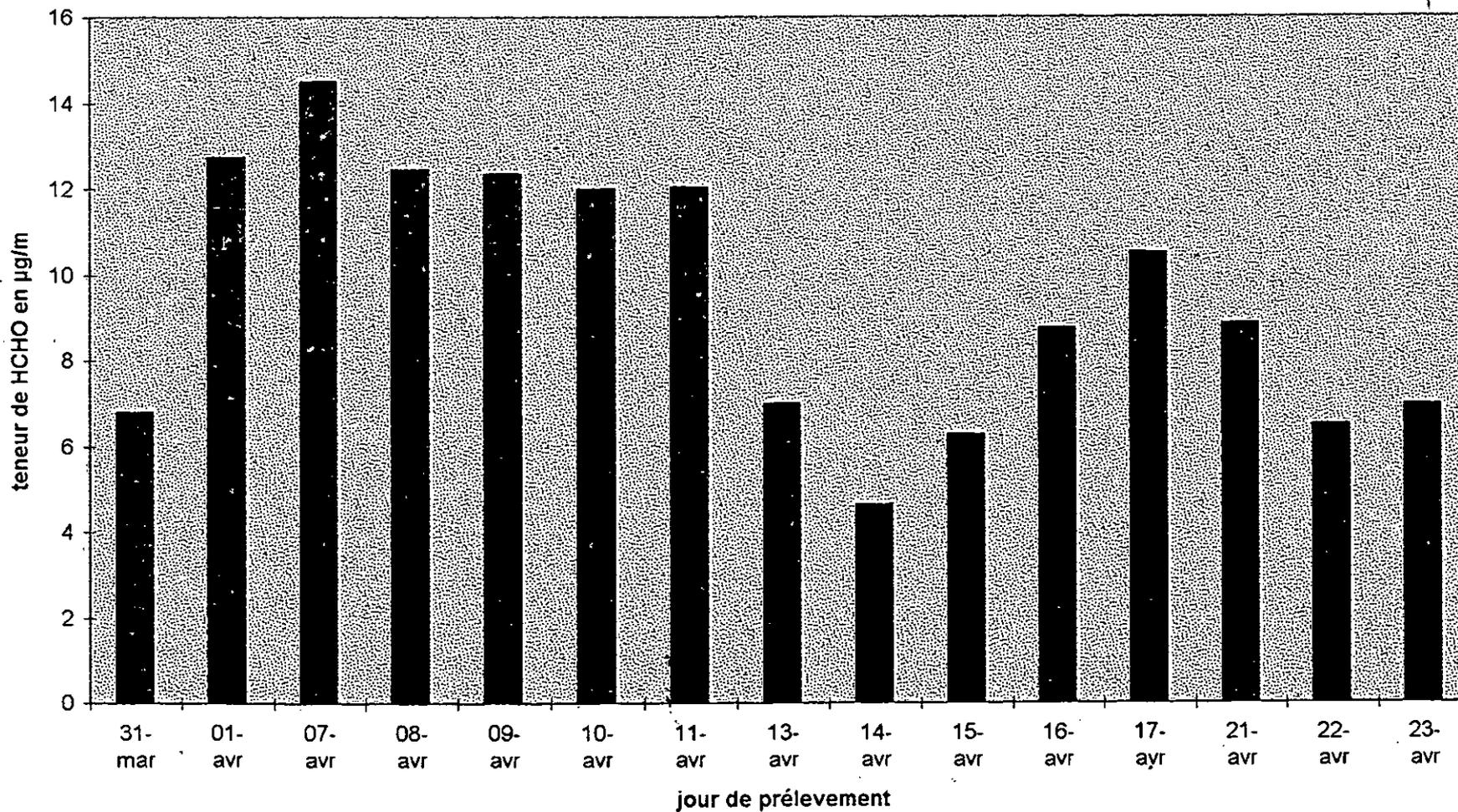
V.1.TENEURS EN FORMALDEHYDE AU BOULEVARD COLONEL AMIROUCHE.

V.1.1. Teneurs mesurées par la méthode d'absorption dans l'acide sulfurique;

Les résultats obtenus dans cette étude sont illustrés en figure n°5. La figure montre l'évolution des moyennes journalières (moyenne de 10 h à 16 h) exprimé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A première vue, on constate qu'il existe une large fourchette de variation des teneurs en formaldéhyde avec un minimum de 2,05 et un maximum de 14,51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La moyenne arithmétique s'élève à 9,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 734ppb.

Les variations temporelles que nous avons enregistrés dans les teneurs mesurées peuvent être corrélées avec le facteur météorologique en particulier le vent. C'est le cas par exemple de la période du 07/ 4/96 au 10/ 4/96, où l'intensité du vent était très faible. Il en résulte une atmosphère calme où la diffusion des polluants est très réduite. Cette accumulation conduit ainsi à des teneurs élevées en formaldéhyde (12 à 14,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

fig.5 :Evolution temporelle des teneurs en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des formaldehydes au Boulevard colonel Amirouche (Alger), la solution de piégeage est l'acide chromotropique dissous dans l'acide sulfurique



32

La concentration minimale qui a été mesurée le 11/ 4/1996 coïncide avec un jour de fin de semaine ,un jeudi pluvieux .La réduction du trafic routier conjuguée à l'effet des précipitations engendre un niveau très bas en formaldéhyde ($2,05\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Les autres variations temporelles sont certainement dues aux fluctuations dans l'intensité du trafic routier et les variations de ses proportions en véhicules diesel. Les teneurs en aldéhyde devraient augmenter avec l'augmentation de la fraction diesel du flux des véhicules traversants le boulevard et vice-versa.

V.1.2.Teneurs mesurées par la méthode d'absorption par l'eau distillée.

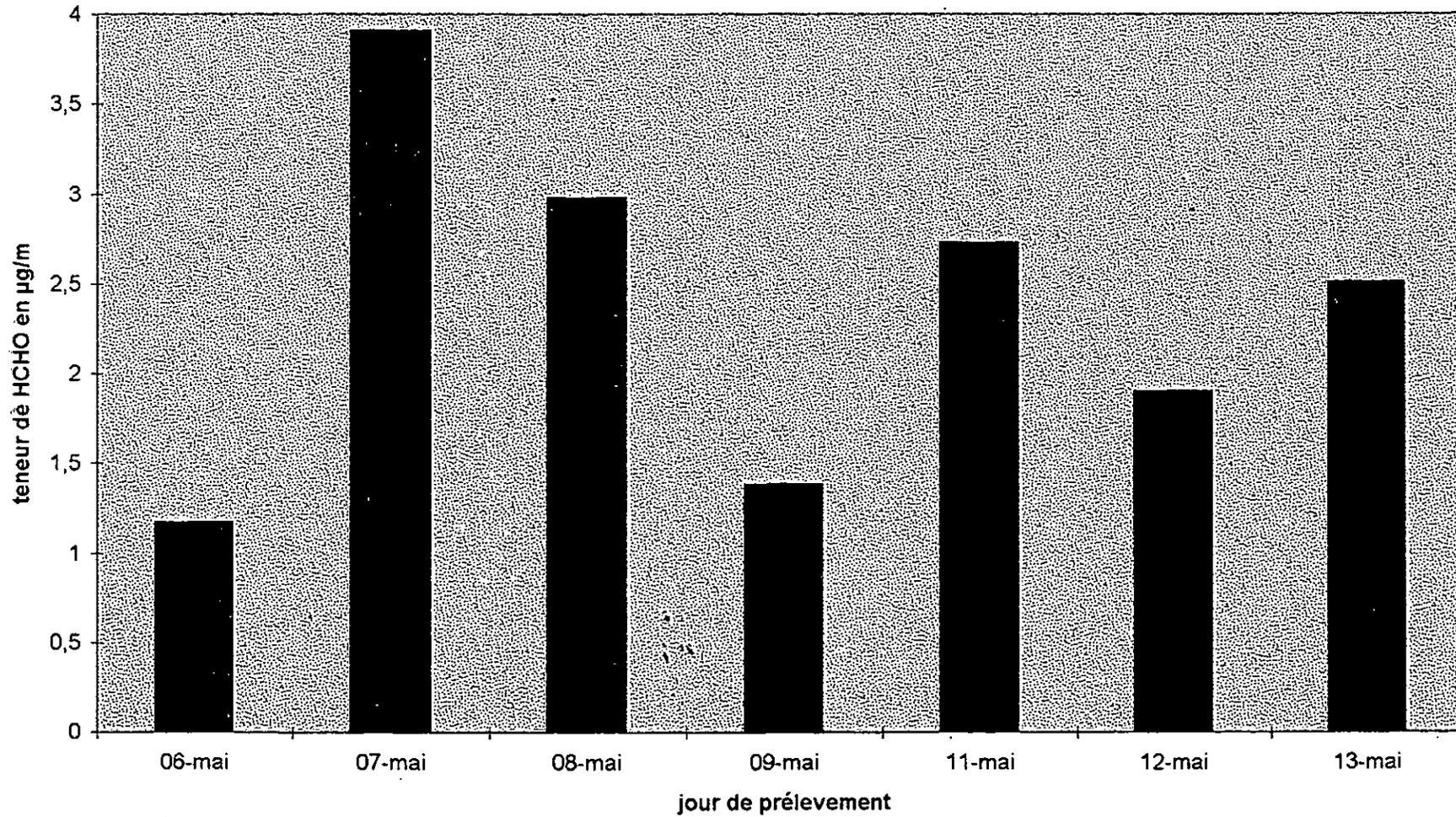
Les teneurs en formaldéhyde mesurées au site (BCA) par la méthode à l'eau distillée sont illustrées en figure n°6 .On constate là aussi des fluctuations temporelles dans l'évolution journalière des concentrations de formaldéhyde .La teneur minimale est de $1,17\mu\text{g}/\text{m}^3$ et le maximum est de $3,91\mu\text{g}/\text{m}^3$.La teneur moyenne s'élève à $2,4\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit **4,97** ppb. La aussi les fluctuations peuvent être en partie expliquées par le vent et les précipitations. Ainsi le 7 mai où le vent était quasi absent ,on relève les teneurs les plus élevées. Par contre à la journée pluvieuse du 6 mai correspond une basse teneur.

Lors du jeudi 9 mai qui est aussi bien une journée de week-end qu'une journée de faible pluviosité on enregistre aussi une faible teneur.

On remarque par ailleurs que globalement les teneurs mesurées par absorption dans l'eau distillée sont largement inférieures à celle mesurées dans l'acide sulfurique. On passe d'une moyenne de $9\mu\text{g}/\text{m}^3$ à une moyenne de $2,4\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le prélèvement dans l'acide sulfurique est pratiquement quatre fois plus élevés que dans l'eau distillée .

Naturellement ,les conditions expérimentale sont les mêmes .Les conditions météorologiques sont globalement similaires (printemps assez pluvieux avec de faibles écarts de températures). Ces deux facteurs ne peuvent être à l'origine du grand écart dans les teneurs mesurées par les deux méthodes.

fig.6 : Evolution temporelle des teneurs en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des formaldehydes au Boulevard colonel Amirouche (Alger), la solution de piégeage est l'eau distillée.



34

La différence constatée peut provenir de deux phénomènes:

- Dans le prélèvement utilisant l'acide sulfurique comme absorbant des formaldéhydes, on peut avoir dans certaines conditions (débit d'air échantillonné trop élevé) des interférences causées par les NO_x et les hydrocarbures issues eux aussi du trafic routier. Ces influences qui sont citées dans la littérature, surtout dans le cas de prélèvement de gaz d'échappement, donnent des teneurs en excès des formaldéhydes [6].
- Pour les prélèvements dans l'eau distillée la bibliographie mentionne que dans le cas de l'utilisation d'un seul barboteur, la méthode ne permet d'obtenir qu'un taux de collecte maximum de 80%. L'utilisation de barboteurs en série aurait donné un taux de 90% et ce pour un débit d'échantillonnage de l'ordre de 1 à 2 L/mn [6].

Apparemment dans notre cas la méthode à l'eau distillée n'a certainement pas les taux de recouvrement cités dans la bibliographie. Ceci est du entre autres au fait qu'on n'a utilisé qu'à un seul barboteur et que par ailleurs notre débit d'échantillonnage d'air fixé à 2,7 L/mn serait trop élevé. Ce débit induit un temps de séjour ou de contact très court des formaldéhydes dans l'eau, d'où une faible rétention du polluant étudié.

En ce qui concerne les influences des NO_x et hydrocarbures dans la méthode à l'acide sulfurique nous avons pu vérifier leur absence en effectuant la même étude au niveau du deuxième site à Kouba.

Ainsi, c'est la méthode à l'acide sulfurique qui dans nos conditions expérimentales donnent les résultats qui doivent se rapprocher le plus des teneurs ambiantes réelles. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

V.2. Teneurs en formaldéhyde à Hai-El-Nasr(Kouba).

V.2.1. Teneurs mesurées par la méthode d'absorption dans l'acide sulfurique concentré.

Les résultats obtenus dans cette étude sont illustrés en figure n° 7. Les teneurs journalières moyennes qui y figurent sont obtenues sur une durée de prélèvement de 8 heures. Les teneurs relevées en ce site varient entre 1,1 et 2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La teneur moyenne s'élève à 2,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 497 ppb. L'évolution journalière accuse là aussi des fluctuations qui sont fortement liées à l'intensité des activités humaines, en particulier l'intensité du trafic routier. C'est ainsi que les plus faibles concentrations sont mesurées les jours de week-end et les jours fériés: jeudi 16 mai, jour férié 19 mai, les week-ends du 23-24 mai et 30-31 mai. Durant le week-end la teneur du vendredi est plus faible que celle jeudi. On constate par ailleurs que le site de Kouba accuse des teneurs très faibles par rapport à celles d'Alger-centre. Ce résultat était prévisible car d'une part le site ne connaît un intense trafic routier comme au B^d Col. Amirouche et d'autre part étant situé, par rapport au centre ville, à une altitude plus élevée, il est ouvert et plus exposé aux vents dominants. La bonne ventilation naturelle engendre une forte dispersion des divers polluants. De ce fait le niveau de pollution par les formaldéhydes reste en dessous du quart du niveau mesuré à Alger-centre. La teneur moyenne de 2,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ qu'on mesure à Kouba représente pour le milieu urbain d'Alger le niveau de fond. A proximité des grands axes routiers et les rues type canyon ce niveau sera largement dépassé.

V.2.2. Teneurs mesurées par absorption des formaldéhydes dans l'eau distillée.

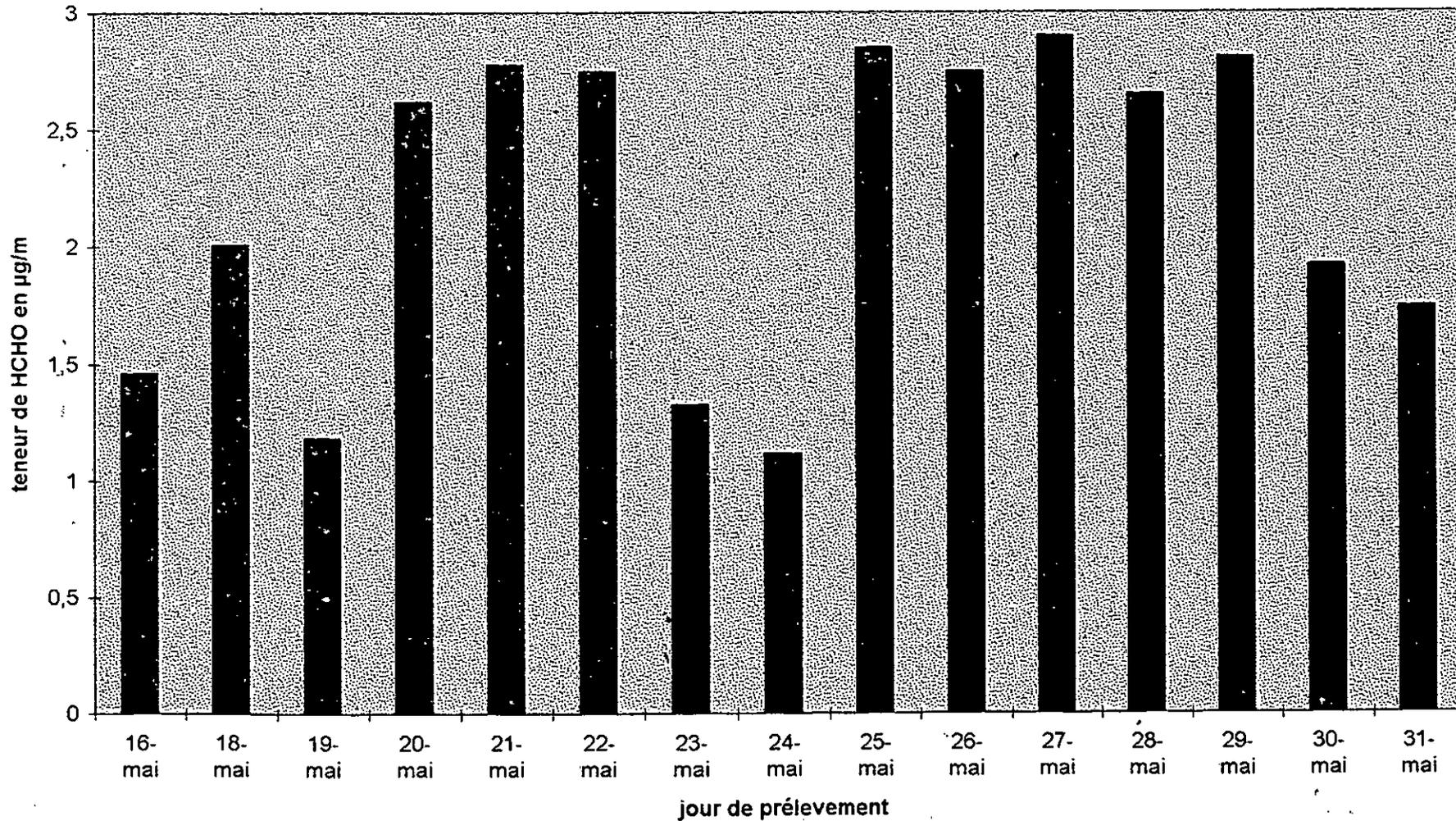
En gardant les mêmes conditions de travail (débit, lieu de prélèvement, dispositif expérimental) on a effectué une série de mesures en utilisant la méthode à l'eau distillée. Les résultats obtenus sont illustrés en figure n° 8. Les teneurs mesurées sont là aussi fort réduites par rapport à la méthode directe de l'acide sulfurique.

La moyenne mesurée sur les 6 jours étudiés s'élève à 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit environ le 1/6 du taux mesuré par la première méthode.

Ainsi comme au site du B^d Col. Amirouche l'absorption des formaldéhydes par l'eau distillée dans nos conditions expérimentales n'est que partielle.

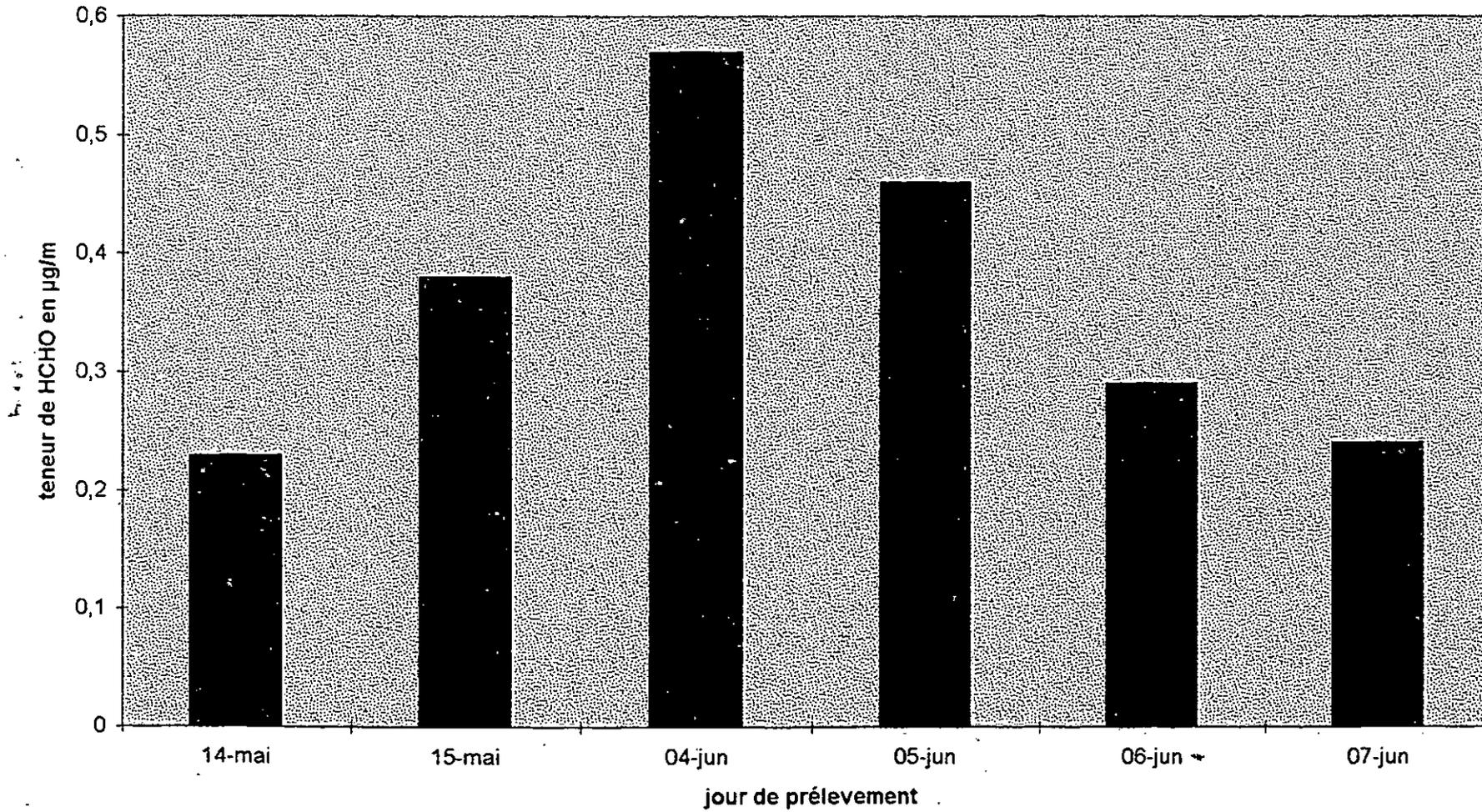
Le pourcentage de recouvrement est pratiquement le même dans les deux

fig. 1 : Evolution temporelle des teneurs, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des formaldehydes à Hai el Nasr (Kouba), la solution de piégeage est l'acide chromotropique dissous dans l'acide sulfurique



37

fig 2 : Evolution temporelle des teneurs en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des formaldehydes à Hai el Nasr (kouba), la solution de piégeage est l'eau distillée



sites (15 à 25 %) et ce quelque soit la nature et le taux de pollution issus de composés autre que les aldehydes. En d'autres termes l'absorption du formaldéhyde dans l'acide sulfurique est dans nos conditions expérimentales indépendante des NO_x et hydrocarbures. Si c'était le cas, à Kouba où les NO_x et hydrocarbures sont moindres on aurait un rapport des taux de recouvrement pour les deux méthodes qui serait très différent de celui du B^d Col. Amirouche.

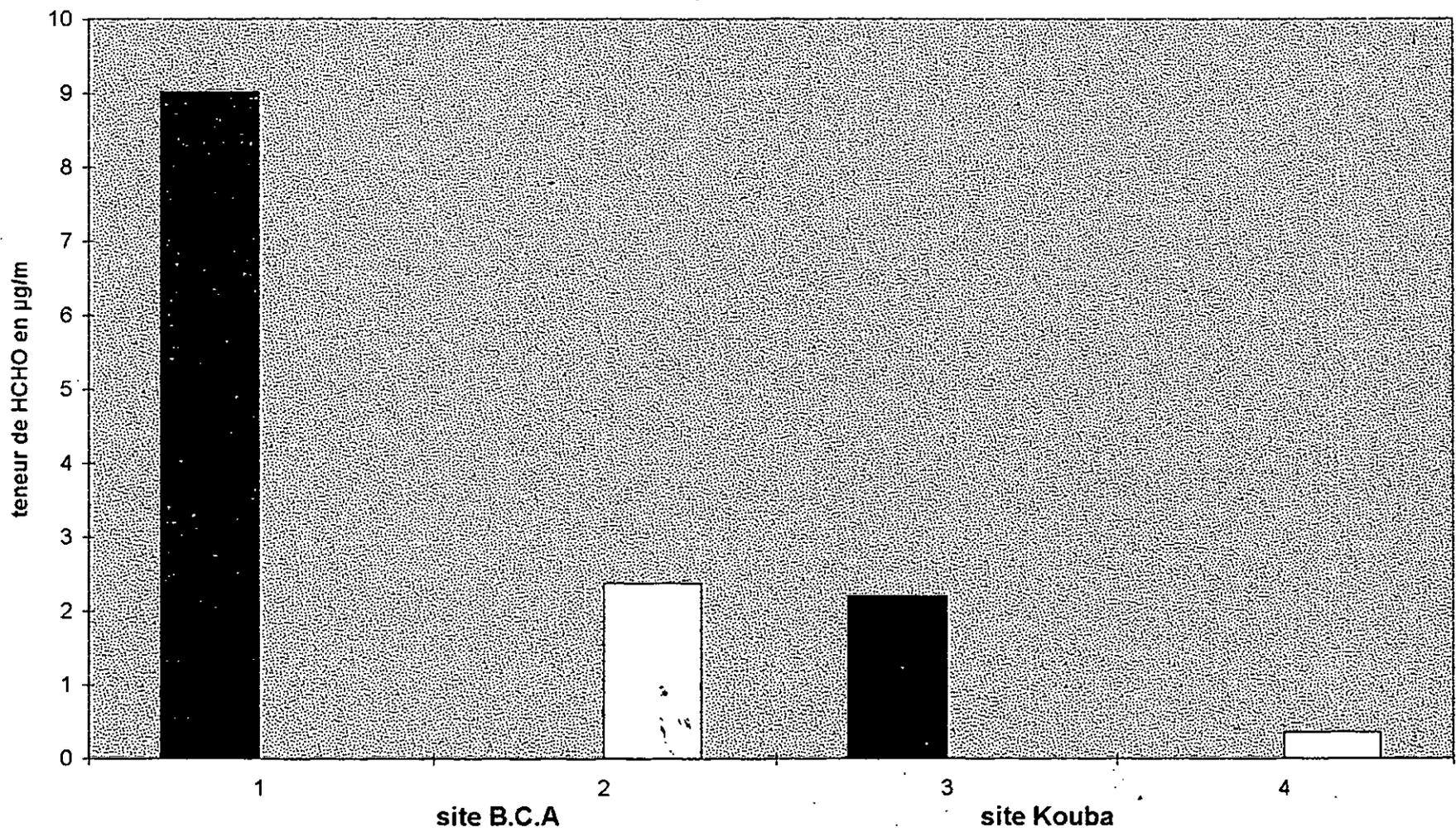
A titre récapitulatif nous présentons en figure n° 9 les teneurs moyennes mesurées aux deux sites selon la nature de la solution absorbante.

absorbant (H_2SO_4)

Graph3

absorbant (H_2O)

fig.9 : Teneur moyenne en formaldéhyde mesurées en deux sites selon la méthode de piégeage



40

V.3. Comparaison avec les teneurs mentionnées dans la littérature.

Comme les émissions et teneurs ambiantes du formaldéhyde et aldéhydes en général ne font pas l'objet de réglementation, il n'existe pas beaucoup d'études qui traitent du sujet

Avec l'augmentation de la part diesel dans le parc automobile et l'utilisation de carburant de substitution oxygénés (méthanol, ester, étan). Ces polluants à caractères irritant feront dans l'avenir certainement l'objet d'une surveillance plus accrue. Aussi et afin de situer les niveaux de pollution régnant à Alger, nous avons comparé dans le tableau n° les teneurs mesurées à Alger avec celles observées à Paris et à Los-Angeles. Dans cette dernière métropole il s'agit de teneurs mesurées lors d'un smog photochimique [1].

VILLE	TENEUR (HCHO)	OBSERVATION	REFERENCES
PARIS	4,84 ppb 7,23 ppb	- valeur moyenne site urbain, durée de prélèvement 12 h. - percentile 98	[9]
LOS-ANGELES	50-250 ppb	observées lors d'un smog photochimique en site urbain.	[5]
ALGER (BCA)	7,34 ppb	site urbain fortement influencé par le trafic routier.	
ALGER (KOUBA)	1,97 ppb	site urbain (teneurs urbaines résidentielle de fond)	

Tableau n°5 : Teneurs des formaldéhydes relevées dans certaines grandes métropoles.

Nous constatons qu'à Alger centre, à proximité du trafic routier, les teneurs en formaldéhyde sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à Paris. A Kouba par contre les concentrations sont moindres et constituent comme déjà cité les teneurs urbaines de fond.

Les teneurs mesurées à Los-Angeles qui sont extrêmement élevées reflètent une situation particulière: un épisode de smog photochimique.

Comme nous l'avons signalé en partie théorique, il s'agit d'aldéhydes qui se sont formés dans l'atmosphère à partir de réactions photochimiques et radicalaires complexes qui dégradent les hydrocarbures. L'intensité des radiations solaires y ajoute un important rôle.

Il faut ainsi s'attendre à ce que le taux de formaldéhyde mesuré durant ce printemps soit revu à la hausse en période estivale, des grandes chaleurs où l'activité photochimique devient très intense.

V.4. LES CONCENTRATIONS DE FORMALDÉHYDES A L'ÉCHAPPEMENT

Pour compléter l'étude sur les teneurs en formaldéhydes nous avons essayé de déterminer les émissions unitaires en prélevant les gaz dans les tuyaux d'échappement des véhicules.

Pour ces mesures à émission nous avons testé deux voitures à version différente: -une version diesel (Audi 90 année 1987)

-une version essence (R16 à moteur renové)

A moteur tournant au ralenti nous avons prélevé sur chaque voiture et durant un volume de gaz d'échappement de 162 l.

L'analyse du formaldéhyde présent dans les gaz prélevé a donné les résultats présentés dans le tableau N°6.

VEHICULE	TENEUR EN HCHO (ppb)
Moteur diésel (AUDI)	78,83 ppb
Moteur essence (R16)	66,74 ppb

TABLEAU N°6: Teneur des gaz d'échappement en formaldéhyde

Le tableau montre que la formation du formaldéhyde est plus favorisée dans le cas du moteur diésel où prédominent généralement des mélanges pauvres. Le moteur essence émet pratiquement toujours moins de formaldéhyde et autres produits oxygénés.

Dans le moteur diésel, des études ont décelé dans les gaz d'échappement plus de 1000 composés dont une centaine dits « odorant ». L'odeur du véhicule diésel provient vraisemblablement de l'héptaldéhyde présent en très faible quantité et qui émet une odeur assez proche des gaz d'échappement réels.

En ce qui concerne le taux d'émission unitaire la bibliographie rapporte les valeurs suivantes:

- a. 40 ppm.
- b. 10-30 ppm
- c. 0,8 à 1,6 g d aldéhyde / Kg carburant — [3]
ou 0,6 à 1,4 g d' aldéhyde / L de carburant — [3]
- d. 45 à 55 mg de formaldéhyde / Km parcouru sur un trajet urbain

Comme le formaldéhyde constitue pratiquement la moitié des aldéhydes totaux — [3], on peut prendre comme référence moyenne des formaldéhydes le taux d'émission unitaire de 5 à 15 ppm selon le carburant et la puissance du véhicule.

Les teneurs que nous avons mesurées sur les deux véhicules testés sont inférieures à 0,1 ppm et ne constituent qu'une très faible fraction du taux réel.

L'erreur réside certainement dans le mode d'échantillonnage. Dans les gaz d'échappement on a en effet de la vapeur d'eau qui se condense déjà dans le tuyau d'échappement où la température est inférieure à 60 °c. Cette eau condensée retient les formaldéhydes qui n'arrive plus à travers la tuyauterie dans la solution d'absorption ou de barbotage.

Le prélèvement idéal nécessiterait une dilution contrôlée des gaz d'échappement et un réchauffement à plus de 100°c et ce pour éviter les phénomènes de condensation qui dans notre cas ont faussé totalement les résultats.

Par ailleurs même à 10 cm à l'intérieur du tube d'échappement on n'est pas sûr que la sonde ne prélève que des gaz d'échappement qui n'ont subi aucune dilution par l'air ambiant.

Ainsi la détermination des teneurs en formaldéhyde à l'échappement nécessite d'autres études plus approfondies.

CONCLUSION

VI. CONCLUSION

L'étude effectuée au niveau de la wilaya d'Alger sur la pollution atmosphérique par les formaldehydes nous a permis d'accéder à une évaluation de cette forme de pollution qui à ce jour n'a fait l'objet d'aucune estimation dans notre pays.

Le travail effectué sur plus d'une quarantaine de journées au niveau de deux sites à environnement différents a montré que les taux de pollution dépendent fortement des conditions météorologiques et de l'intensité du trafic routier.

Les teneurs les plus élevées sont mesurées en plein centre ville dans le B^d Col. Amirouche qui, fortement exposé aux gaz d'échappement des véhicules à essence et diesel.

Au niveau du site résidentiel de Hai el-Nasr à Kouba, le trafic routier est moins dense et les teneurs mesurées ne s'élèvent plus qu'au quart de ceux d'Alger-centre.

L'influence des sources anthropogéniques a été mise en évidence par les résultats obtenus les jours de week-end et jours fériés. Par ailleurs nous avons montré que l'absorption des formaldehydes directement dans l'acide sulfurique et l'acide chromotrope donnait les résultats qui doivent se rapprocher le plus des teneurs réelles. Le barbotage de l'air prélevé dans l'eau distillée constitue une méthode qui ne permet pas d'absorber les formaldehydes dans leur totalité.

Globalement les résultats ont montré que les formaldehydes qui varient selon le site entre des moyennes de 1,2 et 7,3 ppb n'atteignent pas des niveaux inquiétants pour la santé et l'environnement en général.

Les teneurs sont dans le cas du site d'Alger-centre dans le même ordre de grandeur que celles mesurées à Paris. Elles sont inférieures à celles qu'on rencontre habituellement à Los Angeles des périodes de smog photochimique. Il faut cependant s'attendre à ce que les niveaux mesurés soient dans notre pays plus intenses.

Les mesures effectuées à l'échappement confirment l'important rôle que joue le moteur diesel dans les émissions des formaldehydes. Comme ce genre de véhicules tend à prendre une grande part dans le parc automobile, il faudrait à l'avenir accorder une plus grande importance à la surveillance de ces polluants irritants qui de part le monde ne sont pas encore réglementés.

ANNEXE

METHODE DE DOSAGE ET COURBES D'ETALONNAGE

Le dosage du formaldéhyde par l'acide chromotropique peut se faire de deux manières:

-Absorption du formaldéhyde dans l'acide sulfurique concentré.

-Absorption du formaldéhyde dans l'eau distillé.

A) Cas de l'acide sulfurique [10]

A.1) Préparation des réactifs.

A.1.1) Formaldéhyde solution mère:

On prend un volume de 2,7 ml de formaldéhyde à 37% qu'on dilue dans 12 d'eau distillé.

A.1.2) Solution de formaldéhyde à 10 µg/ml.

On prélève un volume de 1ml de la solution mère qu'on dilue dans 100 ml d'eau distillé. Cette solution est à préparer fraîchement avant usage.

A.1.3)-Solution d'acide chromotropique 0,1%.

On prend 0,1g d'acide chromotropique dans 100 ml d'acide sulfurique concentré.

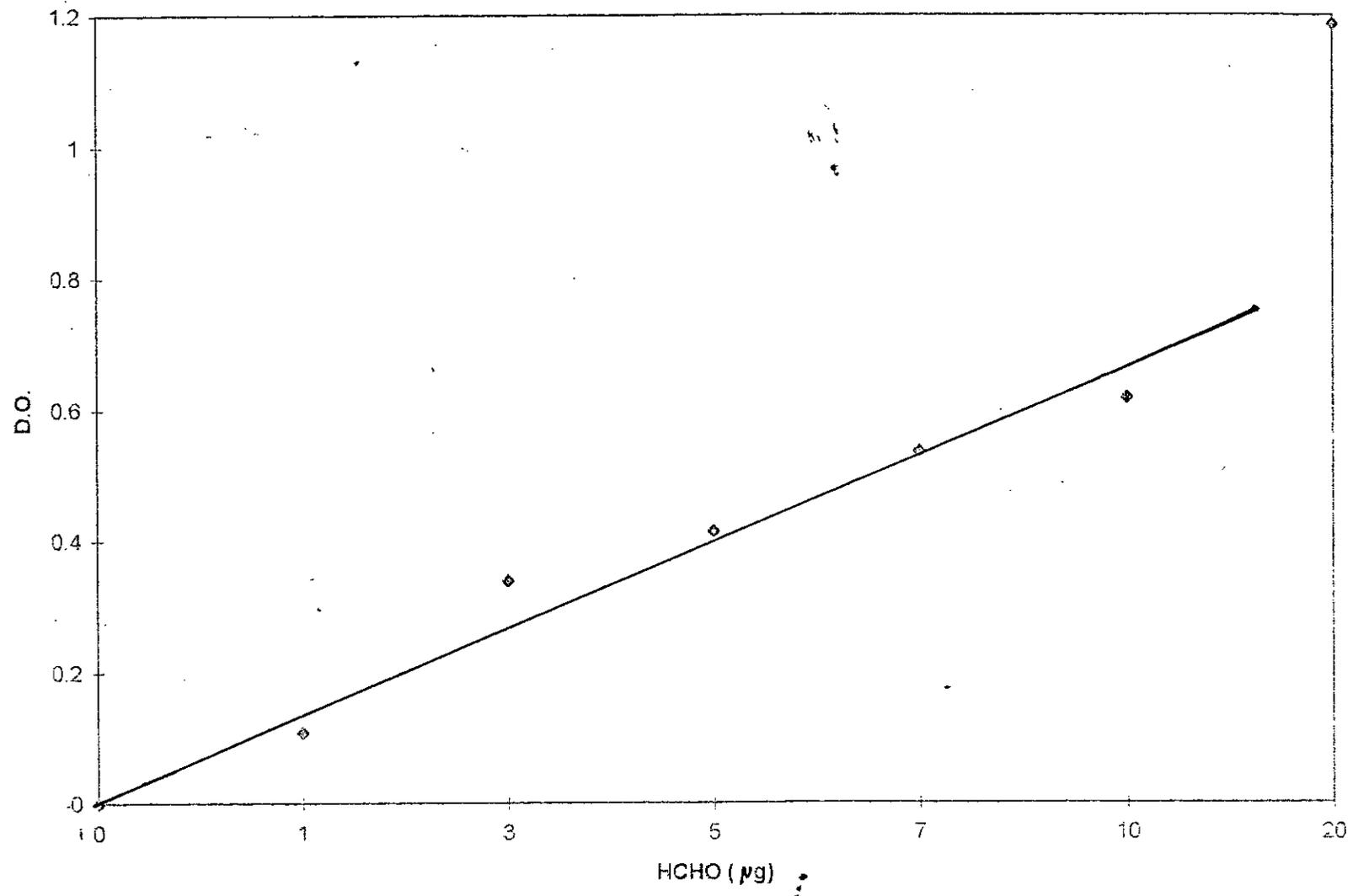
A.1.4) Préparation du blanc.

A 4ml d'acide sulfurique concentré, on ajoute 1ml d'acide chromotropique (0,1%) et on agite puis on ajoute encore 5ml d'acide sulfurique concentré pour avoir le volume total de la solution de 10ml.

A.1.5)-Courbe d'étalonnage.

On prépare des dilutions de formaldéhyde en prenant de la solution fraîche à 10µg/ml les volumes suivants:

Courbe d'étalonnage, pour le cas où la solution de collecte est l'eau distillée.



solution fraiche (ml)	(1)	0	0,1	0,3	0,5	0,7	1	2
eau distillé (ml)	4	4,9	3,7	3,5	3,3	3	3	2
acide chromotropiq ue 1% (ml)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H2SO4 (ml)	6	6	6	6	6	6	6	6
équivalent en $\mu\text{g HCHO}$	0	1	3	5	7	10	10	20

(1):solution fraiche de HCHO à 10 $\mu\text{g HCHO/ml}$

L'enregistrement des densités optiques à $\lambda=580$ mm donne la courbe d'étalonnage présenté en figure No .

0 / 0,1/ 0,3/ 0,5/ 0,7/ 1,0 et 2,0 ml qu'on rajoute respectivement et dans l'ordre 4ml de H₂SO₄ concentré et 1ml d'acide chromotropique, puis on complète avec l'acide sulfurique concentré à un volume total de 10ml, et on laisse la solution au repos pendant ¼ heure.

Après de développement de la couleur violette on mesure la densité optique à 580mm.

La courbe d'étalonnage ainsi obtenue est donnée en figure N° 9

B) Cas de l'eau distillé.

B.1) Préparation des réactifs.

B.1.1) Solution d'acide chromotropique.

On prend 0,1g d'acide chromotropique dans 100 ml d'eau distillée.

B.1.2) Solution fraîche de formaldéhyde à 10 µg/ml.

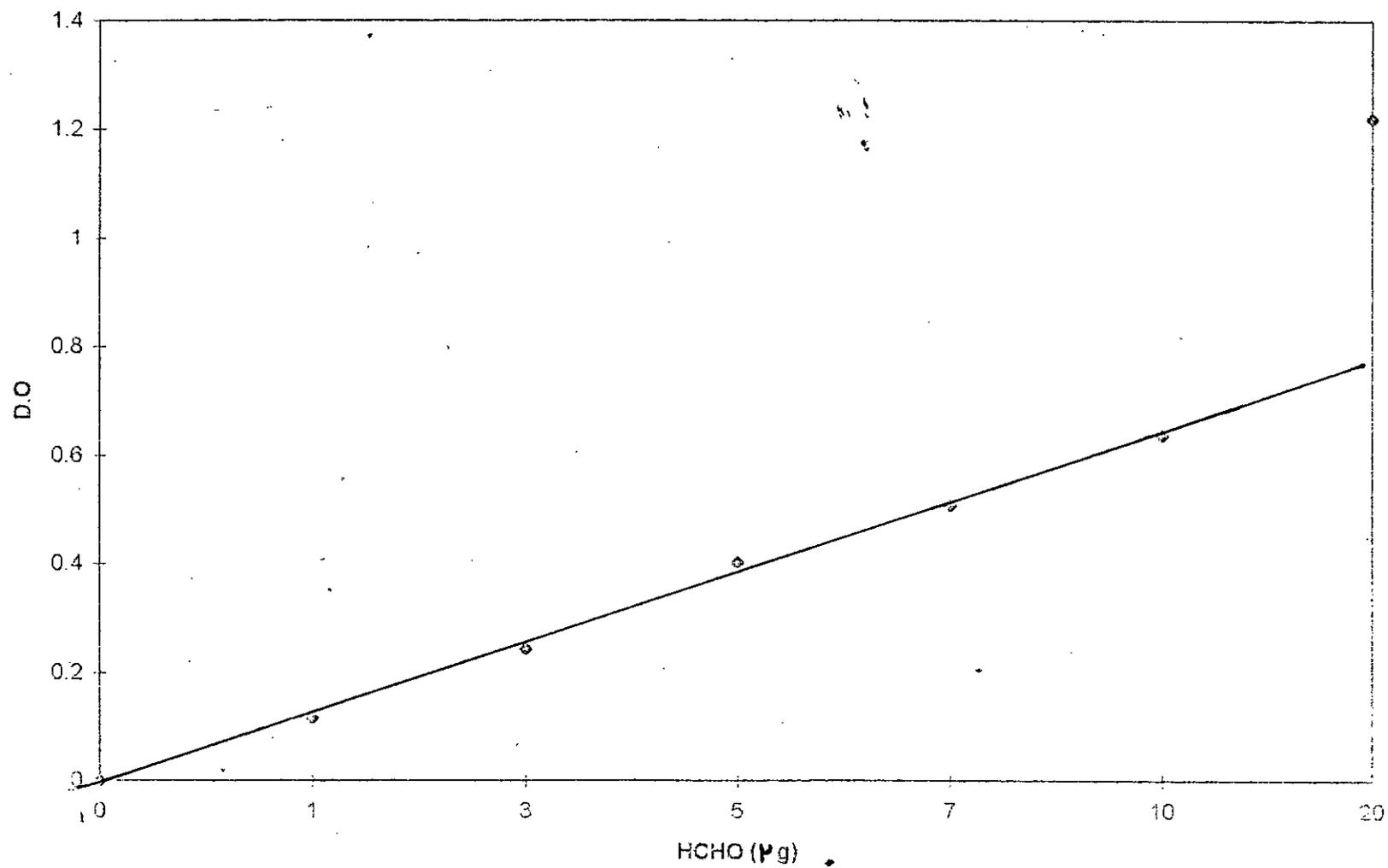
(voir a-1-1 et a-1-2)

B.1.3) Préparation du blanc et courbe d'étalonnage.

A 4ml d'eau distillée, on ajoute 0,1ml de la solution chromotropique 1%, on agite le mélange puis on y ajoute 6ml d'acide sulfurique concentré et laisse refroidir pendant ¼ heure.

Pour la courbe d'étalonnage on prépare divers dilutions selon les proportions données ci-dessous:

Courbe d'étallonage pour le cas où la solution de collecte est l'acide chromotropique dissous dans l'acide sulfurique.



REFERENCES ET BIBLIOGRAPHIE

- [1]: P. CHOVIN (physicochimie et physiopathologie des polluants atmosphériques) ;paris ; 1973.
- [2]: M.FONTANA , PIERE FRANCO CARLANDA (evolution du risque d exposition aux composes aromatiques en milieu extra urbain a forte circulation routiere) (the science of total environment) volume 169 1995; pp:33 34
- [3]:J.C.GUIBET (carburants et moteurs);volume 2; publications de l'institut francais du petrole, édition technip paris (1987)
- [4]:ARTHUR.C.STREN.(air pollution) 3 edition ; volume 2 academic pres ; INC FLORIDA (1976)
- [5]:J.D.BUTLER ;(air pollution chemistry); acadimic press LONDON ; 1979.
- [6]:RICHARD D.W BOUBEL.AARTHUR C.STERN (fundamentals of air pollution) acadimic press 2 edition FLORIDA (1984)
- [7]:DALTROPA ; (la pollution de l air)
- [8]:pollution environment volume 2 (1988)
- [9]:J.DONATI ET PERSON (exposition a la pollution automobile en milieu urbain) N:12 (1989)
- [10]:G.JOUMARD (quels polluants condition des transports) pollution atmospherique ; 1989
- [11]:NIOCH (manual of analytical methods 2 edition volume 2 (1989)
- [12]: (intersociety committee methodes of air sampling) N 435 505 017 69T WASHINGTON dl:(1972) part2 ASS
- [13]:(intersociety committee, methodes of air sampling) N4 350501.707 WASHINGTON DL 1972 AMER PUB part2 health ASS