

7/96

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية  
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE L'ENVIRONNEMENT

# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

*Contribution à l'Etude du Plomb  
Organique et Minéral Issu du Trafic  
Routier*

Proposé par :

P<sup>r</sup> R. KERBACHI

Etudié par :

Y. KERCHICH  
M. RABAHI

Dirigé par :

M<sup>r</sup> AEK NAAMANE

PROMOTION

Juin 1996

E. N. P. 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

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'Etude du Plomb  
Organique et Minéral Issu du Trafic  
Routier*

Proposé par :

P<sup>r</sup> R. KERBACHI

Etudié par :

Y. KERCHICH  
M. RABAHI

Dirigé par :

M<sup>r</sup> AEK NAAMANE

PROMOTION

Juin 1996

E. N. P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

## DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents.

Mes soeurs.

Toute ma famille.

Mes amis(es) : Redouane , Abdenour ,

Karim, Wahid, Sofiane, Mehfood, Yacine, Rachid, Kader, Amel, Mounira, Krime,  
Zohir, Yahia, Mohamed, et Redha .

Et à tous ceux que J'aime.

M.R

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents.

Mes Frères.

Mes soeurs.

Toute ma famille.

Mes amis(es) :

Wahid, Sofiane, Mahfoud, Mounira, Amel, Mohamed, Hakim, Mehdi, Mourad,

Et à tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

Y.K

## **REMERCIEMENTS**

*Pour son apport et soutien, je tiens à remercier le Pr .R. KERBACHI qui n'a cessé de nous orienter et de nous prodiguer ces précieux conseils.*

*Nous tenons également à remercier Mr A.E.K. NAAMANE pour sa permanente disponibilité et sa sollicitude dont les précieux conseils nous ont beaucoup aidés*

*Nous tenons également à remercier les membres du jury:*

*-Mme BELHANACHE*

*Presidente*

*-Mme KITOUS*

*Examinatrice*

*-Mr H. LOUNICI*

*Examineur*

*Nous tenons à remercier l'ensemble de tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

*Pour leurs accueil, nous remercions la Direction ainsi que le personnels de la D.H.W.A (Direction d'hydraulique de la wilaya d'Alger).*

**SOMMAIRE**

	Pages
<b><u>I- INTRODUCTION</u></b>	1
<b><u>II- GENERALITES SUR LE PLOMB ET SON ROLE DANS LES CARBURANTS</u></b>	3
II-1-Origine des émissions	3
II-1.1.Plomb dans la nature	3
II-1.2.Sources entropogéniques	4
II-1.3.Volumes des émissions	4
II-2-Le probleme du plomb dans les carburants	8
II-2.1.Rendement d'un moteur	8
II-2.1.1.Les facteurs limitatifs	8
a) Facteurs mécaniques	
b) Facteurs d'utilisation	
II-2.2.Les indices d'octane et la résistance à la détonation	9
II-2.3.Amélioration des indices d'octane par des additifs	10
II-2.4.Caractéristiques générales et modes d'action des additifs	11
a)Mécanisme d'inhibition de l'autoinflammation	
b)Le PTE et PTM	
c)Les agents de balayage ou « scavengers »	12
<b><u>III- POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PAR LE PLOMB INORGANIQUE ET ORGANIQUE</u></b>	13
III-1- Inconvénients du plomb	13
III-1.1.Inconvénients primaires du plomb	13
III-1.2.Elimination: inconvénients secondaires du plomb	14
III-1.3.Transport et distribution du plomb dans l'atmosphère	15
III-1.4.Quelques études sur la concentration du plomb dans l'atmosphère	15
<b><u>IV. LES EFFETS TOXIQUES DU PLOMB</u></b>	20
IV.1.Effets sur les êtres humains	20
IV 2.Effets sur les animaux	22
IV.3.Effets sur les végétaux	23

<b><u>V. METHODES DE PRELEVEMENT ET DOSAGE DE PLOMB ATMOSPHERIQUE</u></b>	24
V. 1. Prélèvement	24
V. 2. Dosage du plomb organique et inorganique	24
V-2.1. Dosage du plomb organique par la méthode à la dithizone	24
V-2.2. Dosage du plomb inorganique par formation d'un dithizonate	25
V-2.3. Autres méthodes de dosage du plomb	26
V.2.3.1. Dosage du plomb total par spectrométrie d'absorption atomique	
V.2.3.2. Dosage du plomb organique par chromatographie en phase gazeuse	
V.2.3.3. Dosage du plomb par polarographie	
<b><u>VI. METHODOLOGIE</u></b>	27
VI.1. Sites de prélèvement	27
VI.2. Mode de prélèvement	28
VI.3. Traitement et analyse des échantillons	31
<b><u>VII. RESULTATS ET INTERPRETATIONS</u></b>	32
VII.1. Etude du plomb organique et minéral à la station service NAFTAL	32
VII.2. Etude du plomb organique dans les gaz d'échappement	38
VII.2.1. Caractéristiques des véhicules étudiés et conditions d'essais	38
VII.2.2. Résultats des essais: teneurs en plomb des gaz d'échappement	38
VII.2.3. Teneur atmosphérique en plomb à proximité des tuyaux d'échappements	43
<b><u>VIII. CONCLUSION</u></b>	49
<b><u>IX. MODE OPERATOIRE</u></b>	50
IX.1. Réactifs utilisés	50
IX.2. Spectre des absorbances	51
IX.3. Courbe d'étalonnage	51
IX.4. Dosage du plomb organique par la méthode à la dithizone	54
IX.5. Dosage du plomb minéral par la méthode à la dithizone	55
IX.5.1. Réactifs utilisés	
IX.5.2. Minéralisation et dosage	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# CHAPITRE I

## I. INTRODUCTION:

La pollution atmosphérique n'est pas un fait nouveau, mais existait déjà depuis des siècles à travers l'ensemble du globe terrestre. Les principales origines étaient l'érosion éolienne, l'utilisation domestique du feu, les éruptions volcaniques, les feux de forêts, les tempêtes de vent,...

Cette pollution s'est accentuée au 19ème siècle où de nouvelles inventions ont révolutionné le monde industriel, tout en créant diverses agressions contre le milieu naturel. Il y a eu alors émission dans l'atmosphère de composés divers qui ont commencé à perturber la composition naturelle de l'air pur que nous respirons.

Aujourd'hui la diversité des substances synthétiques ou naturelles émises dans l'atmosphère et leur très probable interaction chimiques ont créé des phénomènes jusque là inconnus, qui menacent en général l'équilibre naturel de l'atmosphère et en particulier la santé de l'homme.

Parmi les diverses formes de pollution atmosphériques qui de nos jours sont devenues la préoccupation permanente des scientifiques et autres écologistes, on notera la contamination de l'atmosphère par les particules de plomb et les vapeurs de plomb alkylé.

La source principale de ces composés de plomb est la combustion de l'essence dans les moteurs automobiles, ajoutée à l'essence comme antidétonant. Ce plomb est en majeure partie rejeté dans l'atmosphère par les gaz d'échappement.

Du point de vue santé publique, ce sont surtout les enfants qui sont le plus touchés; une forte exposition au plomb induit auprès d'eux une inhibition du développement neuropsychologique.

Si de par le monde, la lutte contre cette forme de pollution est devenue une réalité palpable, en ce sens que les teneurs atmosphériques en Pb sont en constante baisse, ce n'est pas le cas de notre pays qui est doté d'un parc automobile de plus de deux millions de véhicules avec une consommation annuelle d'essence d'environ 2.208.896 tonnes à raison de 0,4g de Pb/l et où aucune disposition antipollution n'a été prise.

C'est ainsi que tout récemment la Banque Mondiale a estimé, dans un rapport relatif à des travaux préparatoires à la conférence des nations unies sur l'habitat et les villes tenue début juin 1996 à ISTANBUL, que les métropoles comme ALGER, LE CAIRE, KARACHI, LAGOS, MEXICO,... connaissent les plus hauts niveaux de pollution par le plomb et que par ailleurs entre 15 et 20 millions d'enfants vont souffrir de dommages cérébraux à cause de l'absorption de plomb.



Devant une telle situation, il est primordial de se pencher sérieusement sur ce problème. C'est à ce titre que le laboratoire de pollution atmosphérique de notre département a lancé une vaste étude sur ce thème et d'autres thèmes qui s'y rattachent.

Dans ce contexte, nous nous intéressons dans ce travail à l'étude du plomb minéral et plomb organique émis par les véhicules.

C'est ainsi qu'après avoir rappelé succinctement dans la partie théorique, les sources d'émissions de plomb, le rôle du plomb dans les moteurs et son action sur la santé, nous présenterons les résultats relatifs aux teneurs atmosphériques en plomb au niveau d'une station de service de distribution d'essence et les mesures effectuées directement dans les émissions des tuyaux d'échappement de différents véhicules.

# CHAPITRE II

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE PLOMB ET SON ROLE DANS LES CARBURANTS:

### II-1 ORIGINES DES EMISSIONS.

#### II-1-1 PLOMB DANS LA NATURE :

Avec une densité de 11.34, le plomb fait partie des métaux lourds. Il constitue, avec le Cadmium et le Mercure, le noyau « dur » de cette catégorie d'éléments métalliques. Du point de vue nature chimique, on le retrouve aussi bien à l'état minéral (oxyde, carbonates, sulfates, sulfures, etc.) qu'à l'état organique (carbonyles, composés méthyliques et éthyléniques, etc.).

A l'état naturel, on le retrouve principalement dans les sols sous des formes insolubles et biologiquement inoffensives; A des teneurs moindres, on le rencontre dans l'air, l'eau et les plantes. Dans l'écorce terrestre il existe à raison de 13 mg/kg. Les sources les plus importantes sont les roches ignées et métamorphiques dont la teneur y varie de 5 à 20 mg/kg [1].

Dans les sols superficiels, sa présence est due soit à un contact direct avec le milieu environnant soit par la nature des matières organiques édaphiques; l'intervalle moyen des teneurs usuellement rencontrées est de 5 à 25 mg/kg [1].

Chaque année des milliers de tonnes de plomb sont extraits du sol et ensuite dispersés dans la biosphère. C'est ainsi qu'on l'a détecté même en des points éloignés de toute civilisation à un niveau de  $6.10^{-4}$  ug/m<sup>3</sup> [1].

L'infiltration, le lessivage et la migration du plomb dans le sous-sol, sa dissolution dans les eaux et les retombées atmosphériques engendrent dans les milieux aqueux des concentrations faibles qui ne dépassent pas les dizaines de ug/l: 1 à 60 ug Pb/l dans les eaux souterraines, 1 à 10 ug/l dans les lacs et cours d'eaux et moins de 1ug/l dans les eaux de mers [1].

Par la circulation et les échanges naturels qui ont lieu dans l'écosystème sol-air-eau, le plomb fait partie des minéraux traces des plantes et feuilles ( dans le sol et le sédiment, le plomb est stable et peut être absorbé par les plantes ); dans les tranches et feuilles des plantes ligneuses, sa teneur normale est de l'ordre de 2.5mg/kg de matières sèches. Les légumes et céréales accusent quant à eux des teneurs allant de 0.1 à 1 mg/kg de matières sèches [1].

A l'échelle mondiale, les émissions globales de plomb de sources naturelles dans

l'atmosphère sont estimées à 12.000 tonnes par an [2]. Pour l'ère préindustrielle, on a calculé que la teneur atmosphérique en plomb provenant des processus naturels est de  $5 \cdot 10^{-14}$  ug/m<sup>3</sup>. Cette valeur représente la teneur de fond prévalant avant l'industrialisation du monde [3].

### II-1-2 SOURCES ANTHROPOGENIQUES DU PLOMB :

La combustion dans les moteurs d'essence renfermant des dérivées alcoyles du plomb constitue de loin la principale source des émissions de ce métal ou de ses dérivées.

Des particules de plomb sont aussi émises dans l'atmosphère lors de sa production dans les fonderies.

Les fonderies procèdent à des opérations industrielles de fusion du plomb, soit pour son obtention ou celle d'objets manufactures, comme les batteries, les tuyaux et les canalisations, soit encore pour l'obtention d'alliages. Ces opérations émettent des particules métalliques de dimensions comprises entre 0.01 et 100 um. Le plomb, par ailleurs, est utilisé dans la préparation, et application de peintures, vernis, laque, encre, mastic, enduis à base de composés de plomb, verre au plomb ainsi que comme stabilisant de certaines matières plastiques [4].

Il y a donc au voisinage des fonderies une intense pollution de l'air et aussi du sol par suite des retombées de grosses particules.

La production de laiton intervient pour environ 2% des émissions totales de plomb, et la production de dérivées alcoyles du plomb pour 0.4% [4].

La manipulation de l'essence, comme le transport, le transvasement, le remplissage des cuves engendrant une évaporation de l'essence, constitue la principale source non négligeable de plomb organique dans l'atmosphère [4].

L'incinération des déchets et des huiles vidanges de moteurs usagés sont également des sources de pollution plombifère.

### II-1-3 VOLUMES DES EMISSIONS:

En 1968, la consommation totale de plomb pour tous usages a été, au USA, de 1.318.000 tonnes. Une proportion de 19.9%, soit 262.400 tonnes, a été employée à la fabrication du plomb tétraéthyle et du plomb tétraméthyle [4].

En 1974, la fraction plomb organique ne s'élevait plus qu'à 15.7% [3]. Actuellement, cette fraction tend vers zéro en raison de l'interdiction de l'utilisation du plomb dans les carburants.

**TABLEAU N° 01: VALEURS MEDIANES DES EMISSIONS DU PLOMB DE SOURCES NATURELLE ET ANTHROPOGENIQUE . (Tonnes/an) [2].**

<b>Valeurs medianes des emissions du plomb de sources naturelles et anthropogeniques</b>	
<b>Nature des sources</b>	<b>Pb</b>
<b>*Combustion du charbon</b>	<b>8158</b>
-Centrales électriques	2713
-Industrie et chauffage domestiques	5445
<b>*Combustion du fuel</b>	<b>2419</b>
-Centrales électriques	986
-Industrie et chauffage domestiques	1433
<b>*Production des metaux non ferreux</b>	<b>49085</b>
-Mines	2550
-production de plomb	21420
-production de cuivre et Nickel	16575
-production de Zinc et cadmium	8510
<b>*Production secondaire des metaux non ferreux</b>	<b>765</b>
<b>*Sidérurgie fer et acier</b>	<b>7633</b>
<b>*Incinération des déchets</b>	<b>2370</b>
-Municipales	2100
-boues	270
<b>*Industrie des fertilisants</b>	<b>165</b>
<b>*Production de ciment</b>	<b>7129</b>
<b>*Combustion du bois</b>	<b>2100</b>
<b>*Sources mobiles(trafic routier)</b>	<b>248030</b>
<b>*Divers</b>	<b>4000</b>
<b>Total des emissions anthropiques</b>	<b>331851</b>
<b>Total des emissions naturelles</b>	<b>12 000</b>

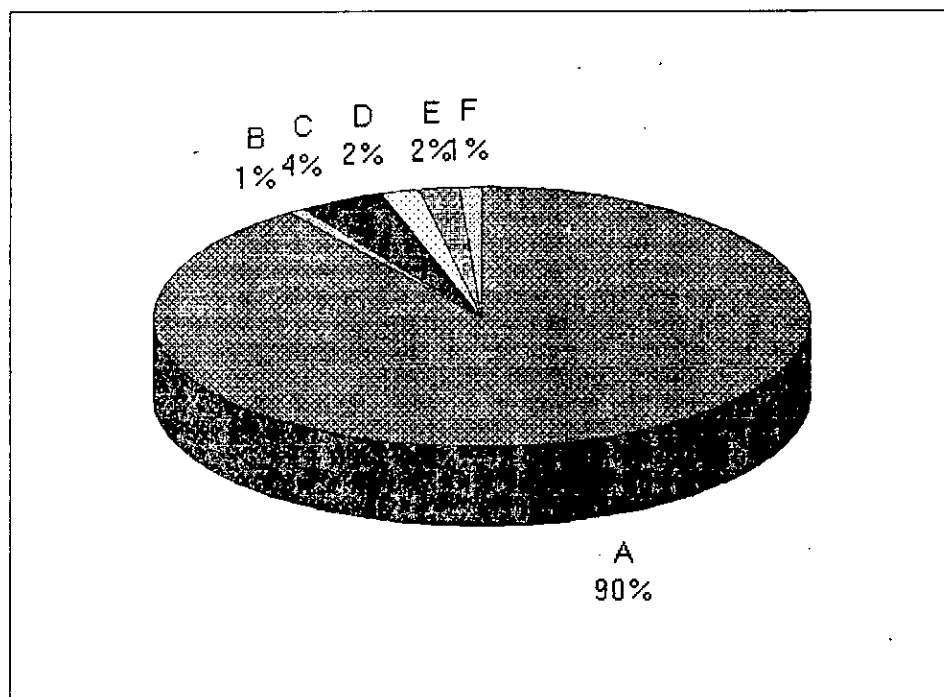
Les émissions totales de plomb ont été estimées à 186.614 tonnes, parmi lesquelles 180.000 tonnes, soit 96.4% proviennent des alkyles du plomb [4]. On estime que la proportion de plomb émis par les véhicules automobiles, par rapport à celle qui a été utilisée pour la fabrication des composés alcoyles du plomb est de 68.7% [2].

Le tableau n° 1 nous montre quelques valeurs médianes des émissions mondiales du plomb de sources naturelle et anthropogénique (tonnes / an) en 1988.

Ce tableau montre que 97,5% du plomb émis dans l'atmosphère est d'origine anthropique, 2,5% seulement sont d'origine naturelle [2]. Cependant, les émissions par les gaz d'échappement des véhicules automobiles représentent environ 97% des émissions totales de plomb [4].

Sur la figure N°1 nous représentons la distribution par origine du plomb en France [2].

**FIGURE N°1 DISTRIBUTION PAR ORIGINE DU PLOMB**  
**EN FRANCE 1989 [5].**



A: circulation automobile.    B: combustion industrielle.    C: métallurgie des métaux terreux.  
D: utilisation chimique.    E: deuxième fusion.    F: raffinage du plomb.

Dans le tableau n°2 nous portons les taux d'émission de certains métaux lourds dont le plomb par branche d'activité tels qu'ils ont été estimés en 1970 au U.S.A [5].

**TABLEAU N° 2 : EMISSIONS DES POLLUANTS PARTICULAIRES EN [KG/an] AU U.S.A EN 1970.**

POLLUANT	COMBUSTION FIXE	INCINERATION DES DECHETS	COMBUSTION MOBILE	PROCESS INDUSTRIEL	DIVERS	TOTAL
PARTICULES EN SUSPENSION	$3,4 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^8$	$6,6 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$13,1 \cdot 10^9$
Cd	-	$4,9 \cdot 10^3$	$0,5 \cdot 10^3$	$1,03 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^3$	$1,082 \cdot 10^6$
Pb	$1,11 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^5$	$5,35 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,148 \cdot 10^8$
Mn	$1,015 \cdot 10^6$	$88 \cdot 10^3$	-	$7,95 \cdot 10^6$	-	$8,95 \cdot 10^6$
Hg	$1,34 \cdot 10^5$	$90 \cdot 10^3$	-	$74 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^5$	$4,28 \cdot 10^5$
Ni	$3,13 \cdot 10^6$	-	-	$5,18 \cdot 10^5$	-	$3,65 \cdot 10^6$
V	$1,005 \cdot 10^7$	-	-	$1,16 \cdot 10^5$	-	$1,017 \cdot 10^7$

Ce tableau montre l'importance du Ni et du V issu de la combustion fixe (composés présents dans le pétrole) et l'ampleur du Pb issue du trafic routier.

## II. 2. LE PROBLEME DU PLOMB DANS LES CARBURANTS:

### II.2.1. RENDEMENT D'UN MOTEUR:

Le rendement d'un moteur se caractérise par une grandeur appelée communément "taux de compression" ou plus justement le "rapport volumétrique de compression".

Ce rapport dépend du déplacement du piston et l'espace mort laissé au fond du cylindre par déplacement.

Il est généralement compris entre 8 et 10 et il exerce une influence sur les performances du moteur [5].

Ce rapport représente le rendement thermodynamique théorique qui n'est, naturellement, jamais égale à l'unité. Certes le rendement thermodynamique du cycle moteur automobile croit lorsque on augmente le taux de compression, mais il existe une limite supérieure à cet accroissement[5].

#### II. 2. 1. 1. LES FACTEURS LIMITATIFS:

Dans un moteur, le front de flamme normal se propage à partir de la bougie. Si le taux de compression de ce moteur est élevé, on voit apparaître dans certaines zones de chambre de combustion des points d'allumage anormaux. En ces points, une combustion erratique prend naissance, qui s'accompagne d'une augmentation brutale de pression et de température. On constate également, dans la chambre, une formation de peroxyde instables. Cette instabilité conduit à leur décomposition qui s'effectue de manière exothermique, la chaleur ainsi dégagée donne au phénomène une allure autocumulative qui l'accélère et l'amplifie[5].

Ces combustions anormales revêtent différentes formes et sont ainsi connues sous plusieurs vocables détonations, cognement, cliquetis destructif allumage de surface, preallumage, auto-allumage, pinking-knock, rumble, etc...

Ces formes sont en fait, assez proche les unes des autres, mais revêtent des modalités particulières en fonction des divers paramètres impliqués qui sont:



#### **a) LES FACTEURS MECANIQUES:**

Il dépend soit de la conception du moteur (Loi d'avance à l'allumage, refroidissement de la chambre), soit de l'entretien du véhicule (réglage de la carburation, respect du bon degré thermique prescrit pour les bougies).

#### **b) LES FACTEURS D'UTILISATION:**

Il s'agit en particulier de la vitesse de rotation du moteur de l'humidité atmosphérique et des dépôts qui se sont accumulés dans la chambre (nature et quantité).

En fin, l'un des paramètres principaux est lié au carburant: c'est son pouvoir antidétonant qui s'exprime par l'indice d'octane.

### **II.2.2. LES INDICES D'OCTANE ET LA RESISTANCE A LA DETONATION:**

L'indice d'octane d'un carburant est une mesure qui est conventionnelle et arbitraire, il décrit la capacité d'un carburant à résister à la détonation.

Quand l'évaluation de cette grandeur a du être entreprise, on a défini une échelle arbitraire graduée de 0 à 100. La valeur 0 a été attribuée à un hydrocarbure qui résiste très mal à la détonation, l'heptane à chaîne droite. A l'autre extrémité de l'échelle, on a attribué la valeur 100 à un hydrocarbure qui résiste assez bien à la détonation, l'iso-octane (2 - 2 - 4 triméthyl pentane), à ne pas confondre avec l'octane normal qui, lui résiste mal à la détonation.

On caractérise donc un carburant par un chiffre N, variant de 0 à 100 sur une échelle, cette valeur correspond au mélange N% d'iso-octane et (100 - N) % d'heptane normal ayant le même comportement antidétonant dans un moteur normalisé.

Ce moteur normalisé dit CFR parce que mis au point par un organisme américain intitulé « COOPERATIVE FUEL RESEARCH », est à taux de compression et à vitesse de rotation variable [5]. A l'heure actuelle, on utilise essentiellement deux définitions de l'indice d'octane:

- Le Research octane number (RON), mesuré à 600 tr/min et représentant, par conséquent, les phénomènes survenant à basse température (fonctionnement des moteurs auto dans les villes à faible vitesse et avec des variations fréquentes.

-Le motor octane number (MON), qui caractérise des vitesses de rotation plus élevées

-L'indice MON est généralement inférieur à l'indice RON. La différence entre ces deux valeurs est appelée conventionnellement « sensibilité » du carburant [5].

- En Algérie l'indice utilisé est uniquement le MON avec respectivement 90 pour l'essence normale et 96 pour le super [5].

### II.2.3.AMÉLIORATION DES INDICES D'OCTANE PAR DES ADDITIFS:

Les hydrocarbures de base des carburants ont du point de vue résistance à la détonation des insuffisances qu'il faut corriger pour améliorer au maximum l'indice d'octane et donc le rendement du moteur. Ceci peut être atteint par des ajouts d'additifs à l'essence.

L'emploi des additifs a commencé à se développer aux U.S.A dès les années 20. L'action de ces additifs sont essentiellement anti-oxygène. Ils doivent retarder la formation des peroxydes. La réponse des hydrocarbures à ces additifs est appelée « susceptibilité » et peut varier dans certaines limites [5].

L'indice d'octane naturel des principales familles d'hydrocarbures varie notablement: en général les aromatiques ont un indice d'octane élevé et les oléfiniques se situent à l'autre extrémité de l'échelle; entre les deux, les paraffiniques selon qu'ils soient à chaîne ramifiée ou à chaîne droite se rapprochent du haut ou du bas de cette échelle [5].

Les additifs comportent à l'instar des détergents pour lubrifiant, par exemple, un cation organique chargée d'assurer la solubilité. Historiquement, le fer pentacarbonyl et le manganèse tétracarbonyl ont été les premiers corps chimiques utilisés[5].

Dans les années 30, l'utilisation du plomb comme additif est devenu pratiquement universelle, il a tout d'abord été associé à des radicaux éthyle, puis par la suite, à des radicaux méthyle.

Les oxydes de plomb qui se forment doivent être éliminés car ils ont tendance à se déposer dans le moteur. On utilise pour cela des halogènes qui jouent le rôle de « scavengers » ou balayeurs. Ce sont des dichlorures et dibromures d'éthyle,  $C_2H_4Br_2$  et  $C_2H_4Cl_2$ .

Ils transforment l'oxyde de plomb en chlorures et bromures de plomb, corps volatiles qui s'éliminent ainsi assez facilement avec les gaz d'échappement. L'additif utilisé le plus généralement, qui porte le nom « d'éthyle fluide » est donc un composé complexe de plomb tétraéthyle (PTE) et plomb tétraméthyle (PTM) [5].

La teneur en plomb des carburants a été très tôt soumise à réglementation dans divers pays. Cette teneur en plomb s'exprime en gammes de métal par litre de carburant (g Pb/l).

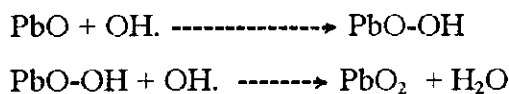
En Algérie le taux maximal de plomb a été maintenu à 0,64 g Pb/l jusqu'à 1994, cette limite est passée en suite à 0,42g Pb/l à la raffinerie d'Alger centre et apparemment dans la raffinerie de SKIKDA l'ajout n'est que de 0,3 g Pb /l en 1995. [1] NAFTEC]

## II.2.4.CARACTERISTIQUES GENERALES ET MODES D'ACTION DES ADDITIFS:

### a) mécanismes d'inhibition de l'autoinflammation:

Les alkyles de plomb exercent un effet inhibiteur sur les réactions d'oxydation des composés organiques et contribuent ainsi à allonger le délai de l'auto-inflammation.

Les hautes températures qui règnent dans le cylindre décomposent les PTE et PTM avant l'étincelle; il en résulte de fines particules de plomb qui, en réagissant rapidement avec des espèces intermédiaires et instables de l'essence, retardent ou inhibent momentanément l'explosion prématurée. Le mécanisme exact de désactivation n'est pas élucidé. On pense que les radicaux OH, jouent un rôle important selon les réactions:



Selon ce schéma certainement simplifié mais suffisant pour la compréhension, chaque molécule de PbO capte deux radicaux OH.[5].

### b)LE PTE et PTM:

Le plomb tetra éthyle PTE ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) a été longtemps le seul alkyle de plomb ajouté aux carburants. Le plomb tetra-méthyl PTM ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) découvert plus tard, relativement on en a eu peur et suspecté d'une plus grande toxicité, ne suscita tout d'abord que peu d'intérêt. On s'aperçut en suite qu'il était possible d'exploiter les différences de propriétés physiques entre les deux produits [5].

Le PTE présente un point d'ébullition élevé, de l'ordre de 200°C, tandis-que le PTM bout à 110°C, la mise en évidence de risque de cliquetis lors de la phase d'accélération du véhicule conduit donc à préconiser le PTM de préférence au PTE. Le premier accompagne les fractions

les plus volatiles du carburant, le second, au contraire, en restant associé aux fractions lourdes, aggrave le phénomène de ségrégation. Une autre distinction importante entre PTE et PTM concerne leur stabilité thermique; le PTE se décompose en effet très aisément en particules de PbO. Celles-ci formées souvent trop tôt au cours du cycle moteur, auraient tendance à s'agglomérer et à se désactiver, avant d'exercer leur rôle d'inhibiteur. Au contraire le PTM, plus stable thermiquement, se décomposerait tardivement mais à un moment très opportun du cycle lorsque se décide l'apparition ou non du cliquetis [5].

C'est ainsi que le plus souvent on utilise un mélange de deux composés.

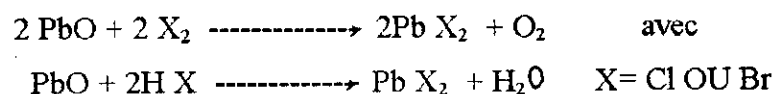
En Algérie, selon des renseignements obtenus au niveau de la société NAFTEC (H.DEY), le seul éthyle fluide utilisé est le PTE.

### c) LES AGENTS DE BALAYAGE OU « SCAVENGERS »:

Pour éviter que les oxydes de plomb ne se déposent sur les parois de la chambre de combustion et sur divers organes (soupapes, bougies, pistons), il est nécessaire de favoriser leur évacuation. On peut en effet calculer qu'un véhicule absorbe, au cours de sa vie environ 5 kg de plomb, celui-ci doit être en grande partie éliminé si l'on souhaite ne pas détériorer les performances. On incorpore donc dans le carburant, associés aux alkyles de plomb, des produits appelés agents de balayage ou scavengers qui transforment les oxydes et autres composés réfractaires du plomb, en composés plus volatiles évacués avec les gaz d'échappement.

Les agents de balayage doivent agir au moment propice sur les oxydes de plomb, après que ceux-ci aient rempli leur office d'inhibiteurs, il faut également qu'ils présentent une bonne stabilité de stockage et une compatibilité satisfaisante avec le carburant et les alkyles de plomb [5].

Les seuls scavengers véritablement efficaces sont le dibromo éthane DBE: (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>) et le dichloro éthane DCE: (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>). On utilise, depuis de nombreuses années le DBE seul ou un mélange de DBE et DCE. Ces composés se transforment aisément dans la chambre de combustion soit en halogène (Cl<sub>2</sub> et Br<sub>2</sub>) soit en hydracides (HCl et HBr) qui réagissent à leur taux avec le PbO. Pour conduire à des halogénures volatiles, selon des équations du type [5]:



# CHAPITRE III

### III. POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PAR LE PLOMB INORGANIQUE ET ORGANIQUE.

#### III.1. INCONVENIENTS DU PLOMB:

##### III.1.1. INCONVENIENTS PRIMAIRES DU PLOMB:

L'inconvénient primaire du plomb est la pollution environnementale résultante. La combustion de l'éthyle fluide utilisé comme additif dans les carburants est responsable de la majeure partie de toutes les émissions de plomb inorganique [5].

La consommation de plomb pour la fabrication des additifs a été estimée à  $380 \cdot 10^3$  t pour 1973 et à  $300 \cdot 10^3$  t pour 1975 [1].

En Algérie pour une production d'essence de  $2 \cdot 10^6$  tonne, le taux d'injection de l'éthyle fluide est de 3053 tonne Pb pour l'année 1995; les prévisions pour l'année 1996 s'élèvent à 3500 tonnes de Pb [NAFTEC H.DEY].

Des études ont révélé que 70 à 75 % de la quantité de plomb injecté pénètrent vraisemblablement dans l'environnement aussitôt après la combustion, le reste étant piégé dans le carter et dans les pots d'échappement des véhicules [1].

En France, au cours de l'année 1984, on a estimé que plus de 7000 tonnes de plomb ont été ainsi répandues dans l'atmosphère par combustion [5].

En outre, une partie du plomb retenu dans l'huile de lubrifiant gagne l'environnement par différentes voies. Le degré de pollution par la combustion des éthyle fluides diffère naturellement d'un pays à un autre en fonction de la densité de la circulation automobile et du taux de présence de l'éthyle fluide dans l'essence.

Ces sels de plomb passent dans le corps humain par inhalation ou par le cycle nutritionnel qui implique l'eau et la végétation dans ces phases intermédiaires. Ils peuvent y causer des troubles sanguins et même parfois, certains traumatismes d'ordre psychique. Compte tenu de leur passage dans la végétation, on a également pensé qu'ils pouvaient contribuer, dans une certaine mesure, à la destruction des forêts.

Ces inconvénients primaires du plomb ont conduit, depuis plusieurs années déjà dans une bonne partie des pays utilisateurs à des législations limitatrices concernant l'utilisation du plomb.

### III. 1.2. ELIMINATION: INCONVENIENT SECONDAIRE DU PLOMB:

Depuis les années 60 divers travaux de recherche ont été orientés vers des objectifs portant sur une diminution de la nocivité des échappements des véhicules.

En effet, ces gaz d'échappement émettent en plus du plomb du CO, des hydrocarbures imbrûlés et des oxydes d'azote dont les effets toxiques et nuisibles à l'environnement ne sont plus à démontrer.

Ce fut aux U.S.A que la construction automobile a commencé à mettre au point un processus de transformation des gaz d'échappement basés essentiellement sur la technologie des pots catalytiques. Un pot catalytique est constitué d'une enveloppe en acier spéciale, ou en alumine, contenant un catalyseur (généralement un métal « rare » du type platine, palladium ou rhodium). Le catalyseur se présente sous la forme d'un monolithe alvéolaire ou d'un ensemble de billes minuscules placées de manière à constituer des chicanes à travers les quelles les gaz d'échappement sont obligés de circuler avant d'aboutir à l'atmosphère [6].

L'effet catalytique permet essentiellement aux composés oxydants et réducteurs des gaz d'échappement de se neutraliser réciproquement dans certaines limites de température, de débit et de composition, pour donner finalement des composés réputés inoffensifs comme N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> [6].

Naturellement pour maîtriser les variables mentionnées il est nécessaire de réguler en permanence et très finement la quantité d'oxygène qui passe dans le système; on y parvient par un asservissement électronique appelé sonde lambda, qui permet d'ajuster constamment la richesse du mélange air/essence. Ce système présente cependant un inconvénient, sa fragilité vis à vis du plomb et des gaz d'échappement.

En effet, le plomb qui passe dans les pots catalytiques tend à se fixer à la surface des catalyseurs. Il diminue leur efficacité. C'est ce qu'on appelle familièrement « l'empoisonnement des catalyseurs par le plomb [6] ».

On est donc en présence d'une seconde raison qui milite en faveur de l'élimination du plomb dans les carburants. c'est pourquoi des législations limitatrices de plus en plus sévères ont été mises au point dans divers pays.

C'est ainsi qu'aux USA, au JAPON et en EUROPE (particulièrement l'Allemagne, la Suisse et la Suède) la teneur en Pb de l'essence a été réduite depuis plusieurs années à 0.15 g/l.

Aujourd'hui, l'essence exemptée de plomb avec un taux d'aromatique ne dépassant pas 25 - 30 %, est généralisée dans tous les pays d'Europe. De plus la communauté européenne a fait obligation d'équiper tous les véhicules construits à partir de 1993 par un pot catalytique à 3 voies, la tendance dans ces pays est vers l'élimination totale de la consommation de l'essence plombée.

### III.1.3. TRANSPORT ET DISTRIBUTION DU PLOMB DANS L'ATMOSPHERE:

Du point de vue de l'équilibre de masse, le transport et la distribution de plomb émanant des sources mobiles ou stationnaires dans les milieux ambiants se font surtout par l'atmosphère, le passage du plomb entre l'air et les autres milieux n'est encore que médiocrement défini, et les divers mécanismes qui interviennent dans l'élimination du plomb atmosphérique sont incomplètement élucidés.

Bien que certaines données montrent qu'une importante proportion, de plomb pourrait être séparée par sédimentation, le mécanisme le plus efficace est probablement le lavage par la pluie. Il n'en demeure pas moins que la finesse des particules de Pb (granulométrie comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ ) leur confère un temps de séjour suffisant pour voyager jusqu'au glacier du nord où le Pb a été détecté [1].

Des études ont estimé que le temps de séjour des particules aéroportées va de 6 jours à 2 semaines dans la troposphère inférieure et de 2 à 4 semaines dans la troposphère supérieure [1].

### III.1.4. QUELQUES ETUDES SUR LA CONCENTRATION DU PLOMB DANS L'ATMOSPHERE:

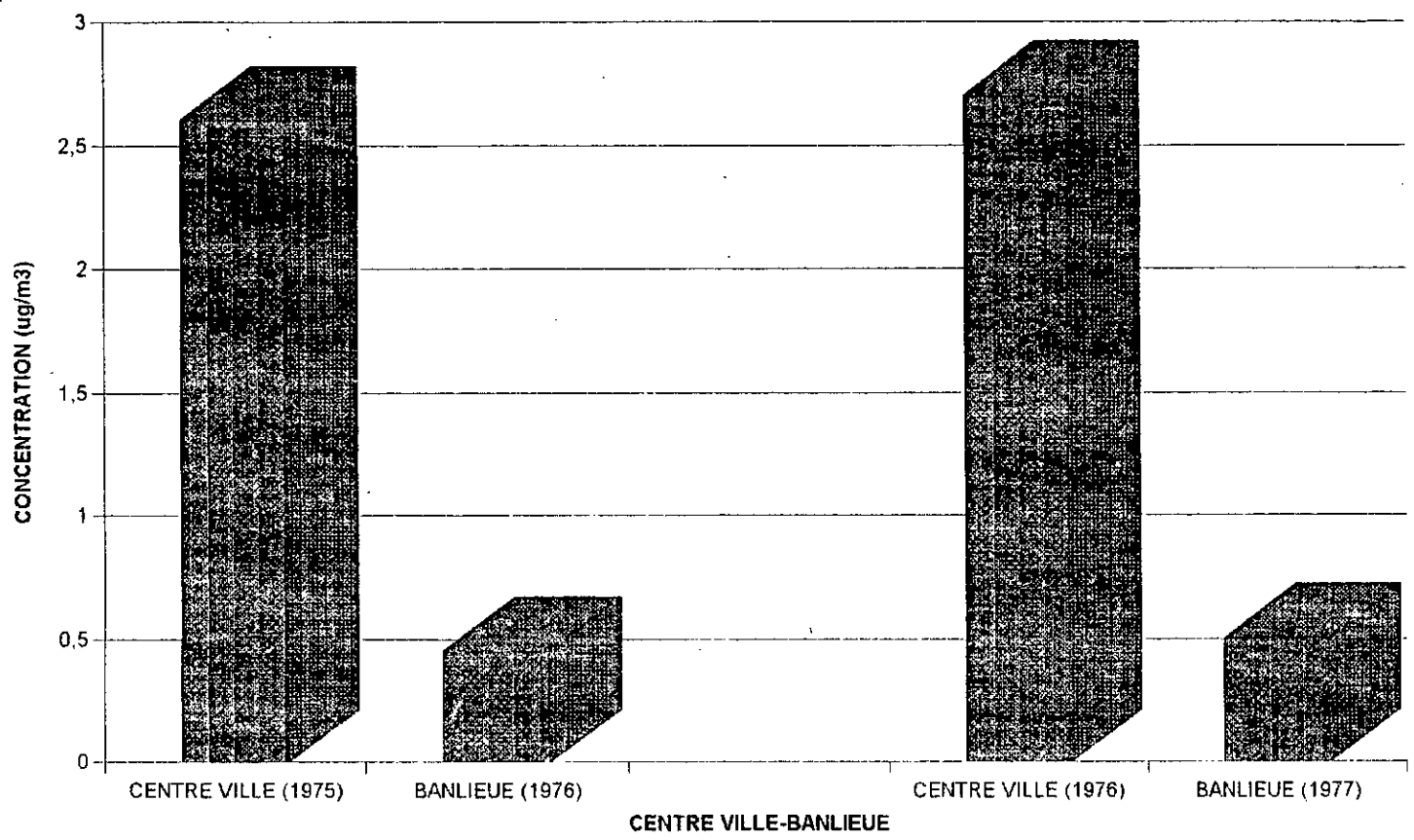
Les concentrations maximales de plomb dans l'air ambiant se trouvent dans les centres démographiques denses. Plus la ville est grande, plus la concentration de plomb dans l'air ambiant est élevée. Quand on s'éloigne du centre d'une agglomération la concentration diminue progressivement. Dans les centres urbains on a signalé une concentration moyenne de  $0,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , cette concentration décroît dans les banlieues jusqu'à  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [1].

La figure (2) montre les différences de concentration de plomb mesurées à Marseille au niveau de quatre sites de prélèvement, centre ville et banlieue [7].

Les teneurs en plomb étaient notablement plus élevées dans le centre ville qu'à la périphérie, en relation avec l'intensité du trafic automobile (fig 2) [7].



FIG N°2 CONCENTRATIONS DE PLOMB DANS L'AIR A MARSEILLE DE 1975 A 1977 [7].



A TOKYO, des mesures ont donné des chiffres variant de 1.0 à 10.0 ug/m<sup>3</sup> [4].

A FRANCFORT, on a observé jusqu'à 46 ug/m<sup>3</sup> pendant 1h (1970) [4].

A PARIS, de nombreuses déterminations de ce genre ont également été faites et les valeurs se sont étagées entre 0.8 et 11.5 ug/m<sup>3</sup> (1970) [4].

Il a pu être établi une corrélation intéressante entre la concentration du plomb dans l'air et celle du monoxyde de carbone au même endroit [4]. Cette corrélation s'exprime par la relation:  
$$Pb(ug/m^3) = K \cdot CO (ppm) \cdot [4]$$

K: coefficient de proportionnalité qui varie d'un site à un autre.

Nous résumons dans le tableau n° 3 les teneurs relevé par le réseau national français en 1988.

### Tableau N°3:

Réseau national français de surveillance du plomb particulaire atmosphérique. Moyennes arithmétiques annuelles (ug/m<sup>3</sup>) (1988)

DIFFERENTS SITES DE PRELEVEMENT	TENEURS RELEVÉES
PARIS 4 SITES	0.80 - 1.00
LYON 3 SITES	0.9 - 1.90
TOULOUS 3 SITES	0.50 - 1.70
LILLE 2 SITES	0.54 - 0.60
GRENOBLE 3 SITES	0.20 - 2.30
MONTPELLIER 3 SITES	0.80 - 1.40

La plupart des études signalent une variation de concentration du plomb causée par les variations saisonnières et même par des variations diurnes correspondantes [2].

Presque toutes les mesures du plomb atmosphérique dans les collectivités ont été faites à l'air libre. On dispose de quelques études des concentrations à l'intérieur des locaux. Les taux intérieurs étudiés représentent environ 1/3 des taux d'extérieur comparable [1]. En général; les très petites particules entrent facilement dans les bâtiments et s'y trouvent à des taux analogues à ceux qui régner au dehors. Les particules plus grosses proches des sources stationnaires et très proches des routes pénètrent moins facilement dans les bâtiments [1].

La distribution des particules de plomb par taille dans l'air ambiant a été étudiée par divers chercheurs .

En ce qui concerne le dépôt et l'absorption pulmonaires, le diamètre massique médian équivalent est jugé plus représentatif que la taille particulaire microscopique. Le diamètre massique médian équivalent signalé par plusieurs auteurs était 0.42 - 0.69  $\mu\text{m}$  dans les 6 villes d'État - Unis d'Amérique [1], d'autres auteurs ont rapporté que le diamètre massique médian

équivalent de 50 % des particules est inférieur à 0.4  $\mu\text{m}$  et 20% pour les particules supérieures à 0.5  $\mu\text{m}$  [1].

Afin de déterminer la forme chimique sous laquelle se trouve le plomb dans l'air ambiant, des chercheurs ont étudié la composition des particules aéroportées en se servant d'un analyseur opérant par microsondage directement à la sortie du tuyau d'échappement d'un véhicule ainsi qu'à diverses distances d'une voie à grand trafic. Leurs résultats montrent que le plomb émanant des automobiles sort sous formes d'halogénures  $\text{Pb X}_2$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ );  $\text{Pb BrCl}$ ; les quels finissant par se convertir en oxydes, sulfates et carbonates ( $\text{Pb SO}_4$ ,  $\text{Pb CO}_3$ ) [5].

Une partie du plomb émis dans l'atmosphère par les véhicules se trouve sous forme organique. En effet une faible proportion des PTE et PTM contenue dans l'éthyle fluide échappe à la combustion et sont de ce fait émis avec le plomb minérale. On estime le taux de plomb organique à 5 à 10% du plomb total [1]

Une étude portant sur le plomb dans 6 grandes villes américaines rapporte pour le plomb organique un taux moyen de 0.2 à 0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  soit environ 10% du plomb total [4]. Dans un parking sous terrain le Pb organique a atteint 109  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  soit 16.7 % du plomb total [1].

Une étude faite à Los Angeles donne pour le plomb organique un taux de 2% [1].

Ces travaux montrent que les teneurs atmosphériques de Pb qu'on détermine usuellement par l'analyse des particules en suspension ne reflètent pas exactement les concentrations réelles de Pb, le Pb organique n'étant pas inclus dans ce genre d'étude.

**TABLEAU N°4: montre la forme chimique des particules de plomb aéroportées**

Echantillon	Pour-cent de particules totales dénombrées						
	PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbBrCl	Pb(OH) Cl	Pb(OH) Br	(PbO) <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	(PbO) <sub>2</sub> PbBr <sub>2</sub>
Tube d'échappé au temps zéro	10,4	5,5	32,0	7,7	2,2	5,2	1,1
à 18 h	8,3	0,5	12,0	7,2	0,1	5,6	0,1
Route de 8 miles	11,2	4,0	4,4	4,0	2,0	2,8	0,7
à proximité à 400 yards	10,5	0,7	0,6	8,8	1,1	5,6	0,3
secteur rural	5,4	0,1	1,6	4,0	-	1,5	-
Echantillon	Pour-cent de particules totales dénombrées						
	(PbO) <sub>2</sub> PbBrCl	PbCO <sub>3</sub>	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PbO <sub>x</sub>	(PbO) <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub>	PbO PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>
Tube d'échappé au temps zéro	31,4	1,2	-	2,2	1,0	-	0,1
à 18 h	1,6	13,8	-	21,2	29,6	0,1	-
Route de 8 miles	2,0	15,6	0,2	12,0	37,9	1,0	2,2
à proximité à 400 yards	0,6	14,6	0,3	25,0	21,3	4,6	6,2
secteur rural	1,0	30,2	-	20,5	27,5	5,0	3,2

- yard = 0,914 m  
- Mile = 1609 m

# CHAPITRE IV

## CHAPITRES IV : LES EFFETS TOXIQUES DU PLOMB:

### IV-1 EFFETS SUR LES ETRES HUMAINS:

Le plomb organique est un poison du système nerveux et ses effets sont connus en pathologie du travail par suite d'accidents qui ont eu lieu dans les usines du plomb tetra éthyle et plomb tetramethyle[4].

Le plomb organique se fixe préférentiellement dans le cerveau d'où des manifestations toxiques particulières ( encéphalopathies dont la sévérité est vraisemblablement inversement fonction de la richesse de l'organisme en sélénium)[7].

En ce qui concerne le plomb minéral, le problème est différent. D'une part, on connaît parfaitement les caractéristiques de l'intoxication saturnine telle qu'elle peut résulter de l'ingestion de quantité de plomb relativement élevée, d'autre part, quelque soit la voie de pénétration du plomb dans l'organisme (poumon ou intestin), le plomb minéral est véhiculé par le sang et est distribué à raison de 94% dans les os (période de l'ordre de 30 ans) et de 6% dans les autres tissus dont 4% dans le sang(période de l'ordre de 1 mois)[7].

Effectivement, les aliments et les boissons sont susceptibles de contenir des quantités de plomb qui, finalement, sont du même ordre de grandeur que celles qui peuvent se trouver dans les 15m<sup>3</sup> d'air qu'un homme normal respire pendant 24 heures.

Il faut tenir compte du fait que le plomb ingéré, aussi bien par la voie respiratoire que la par voie digestive, n'est pas entièrement retenu par l'organisme mais qu'une partie est normalement éliminée par les urines et les fèces[4].

En ce qui concerne les voies respiratoires, les particules les plus fines qui peuvent pénétrer dans les bronches, bronchioles, et même dans les alvéoles pulmonaires, peuvent être expulsées dans la phase d'expiration. Les particules moins fines peuvent être en partie retenues par les cils vibratiles si ceux-ci sont encore en bon état et être éliminés par le processus normal de défense de l'organisme[4].

On admet que la nourriture et la boisson apportent environ 20ug de plomb quotidiennement sur lesquelles seulement 5 à 10% au plus qui passent dans l'économie. Par ailleurs, la respiration apporte en moyenne 20ug sur lesquelles 25% passent à leur tour dans l'économie, de sorte que le plomb provenant de la voiture peut être compté pour le quart de la charge totale en plomb de l'organisme.

Une fois qu'il a pénétré dans l'organisme, le plomb se répartit et on le retrouve dans différents tissus. La concentration du plomb dans le sang, par exemple, est le résultat d'un équilibre entre les apports et les éliminations de chaque jour[4].

Des dosages ont été fait, sur le sang et l'urine(tableau n°5). Le premier donne une mesure de ce que l'organisme a pu fixer, le second de ce qu'il peut éliminer.

<b>concentrations du plomb</b>		
	<b>dans l'urine en ug/l</b>	<b>dans le sang en ug/100g</b>
<b>-Personnes non exposées professionnellement</b> (absorption « normale » de plomb)	<b>10-60</b>	<b>20-40</b>
<b>-Personnes professionnellement exposées</b> (absorption normale de plomb sans signes cliniques d'intoxication).	<b>60-150</b>	<b>40-70</b>
<b>Personnes professionnellement exposées</b> (absorption dangereuse de plomb limite)...	<b>150-200</b>	<b>70-80</b>
<b>-Intoxication professionnelle déclarée</b>	<b>&gt;200</b>	<b>&gt;80</b>

**TABLEAU N°5: INTERPRETATION DES RESULTATS D'ANALYSES D'ECHANTILLONS BIOLOGIQUES [4]**

Une autre étude a été effectuée sur deux groupes de personnes vivant, les unes près d'une autoroute, les autres en milieu rural. Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau n°6 [4].

	<b>près d'une autoroute</b>	<b>loin d'une autoroute</b>
<b>Hommes</b>	<b>22.7</b>	<b>16</b>
<b>Femmes</b>	<b>16.7</b>	<b>9.9</b>

**TABLEAU N° 6 - CONCENTRATION DU PLOMB DANS LE SANG(ug/100g) DE SUJETS VIVANTS [4]**

Il ressort de ce tableau. que les hommes ont une concentration sanguine de plomb plus élevée que les femmes, mais les fumeurs, eux aussi sont plus profondément imprégnés par le plomb que les non fumeurs; la première proposition peut tenir au fait que l'usage du tabac est plus répandu chez les hommes que chez les femmes [4][8].

L'action toxique essentielle du plomb minéral est une perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine, ceci se traduit notamment par une légère anémie hypochrome parfois les hématies à granulations basophiles, dites « ponctuées », et toujours une augmentation de la plombémie. Par ailleurs l'augmentation précoce de l'acide delta-amino-levulinique urinaire et plasmatique, et des protoporphyrines-zinc érythrocytaires sont à la base de deux tests très sensibles du cryptosaturisme tel qu'il peut se rencontrer sous l'influence de la pollution atmosphérique en plomb [8][9].

Le plomb peut aussi provoquer une atteinte du rein avec hyperazotémie. C'est surtout en milieu urbain (trafic routier dense) que l'impact de la pollution par le plomb sur la santé est considérable ; les jeunes enfants sont les plus exposés, spécialement au niveau du système nerveux [8][9].

En effet, il est connu depuis longtemps qu'une forte exposition au plomb induit chez l'enfant une inhibition du développement neuropsychologique qui se traduit par une baisse du quotient intellectuel et des difficultés scolaires. Il s'agit de dommages neurologiques subtils où les signes chimiques ne sont pas évidents [8][9].

Ces effets peuvent apparaître dès des plombémies à 400ug/l, alors que la CEE considère que la plombémie est inférieure à 350ug/l pour 98% des individus et que la moyenne se situe au dessous de 200ug/l pour 50% de la population [7].

#### IV..2.EFFET SUR LES ANIMAUX:

Chez les animaux, l'absorption par voie respiratoire est du même ordre de grandeur que celle observée chez les humains, mais la voie digestive peut être considérablement plus importante si les animaux sont amenés à consommer du foin ou aliment qui ont été souillés par des poussières sédimentaires de plomb.

Une étude fort intéressante a été faite en nourrissant des ruminants avec foin provenant de la bande centrale d'une route et renfermant 99 ppm de plomb sur sec ( le foin normal



en renferme moins de 10ppm). Les conclusions suivantes ont pu être tirées de cet essai: aucune indication d'intoxication, même bénigne, n'a pu être relevée [4]. En revanche, d'autres études ont montré l'augmentation de l'évacuation du plomb dans les urines et les fèces; l'augmentation de la teneur du plomb dans les urines étant caractérisée par un facteur de 20 environ, celle des excréments par un facteur variant de 10 à 14. Une autre étude a montré que le plomb s'accumulait dans les os, le foie et les reins et que la teneur du plomb dans le lait était quadruplée, atteignait 70 ug/l [4].

Ces études n'ont pu mettre en évidence une quelconque influence négative du plomb atmosphérique des animaux, et ce quelle que soit la voie d'absorption par laquelle il pénètre dans l'organisme.[4]

#### IV.3. EFFET SUR LES VEGETAUX:

Une étude a pu être faite sur des arbres à aiguilles situés en bordure d'autoroutes. Il a d'abord été trouvé que la plus grande partie des composés du plomb reste fixée à la surface des aiguilles, plus de 90% fixées sur des échantillons d'aiguilles non lavées ont pu être enlevés par lavage à l'acide et aux détergents; d'autre part, et comme il fallait s'y attendre, les aiguilles d'arbres situés en bordure d'autoroutes accusent une teneur en plomb supérieure à celles d'arbres situés dans des régions retirées. Cette teneur diminue fortement en fonction de la hauteur au-dessus de la route et latéralement en fonction de la distance à la route. Une diminution de l'assimilation du  $CO_2$  a pu être observée mais il semble qu'elle puisse être rapportée à l'effet d'écran consécutif au dépôt des composés du plomb sur la surface des feuilles. En conclusion, il ne semble pas qu'on puisse dire, à l'heure actuelle, que le plomb exerce un effet toxique sur les végétaux exposés aux gaz d'échappement des véhicules automobiles [4].

# CHAPITRE V

## V- METHODES DE PRELEVEMENT ET DE DOSAGE DU PLOMB ATMOSPHERIQUE:

### V-1. PRELEVEMENT:

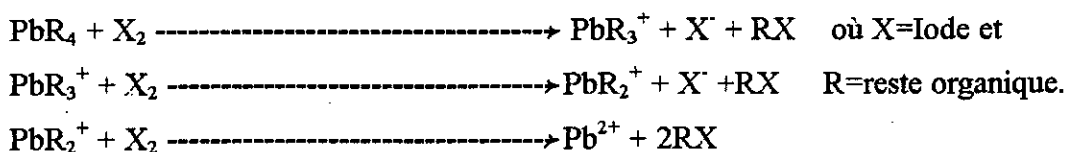
Le plomb organique qui se trouve à l'état vapeur dans le milieu ambiant ou dans les émissions est en général prélevé par absorption dans des laveurs contenant un réactif approprié. Comme solution absorbante on peut utiliser soit l'iode  $I_2$ , soit le monochlorure d'iode  $ICl$ . L'échantillonnage peut aussi se faire par adsorption sur un support solide tel que les cristaux d'iode ou même le charbon actif [4][10][13].

Le plomb minéral qui est associé aux particules en suspension, est quant à lui toujours prélevé par filtration sur filtre membrane ou filtre en fibre de verre de porosité inférieure à  $1\mu m$ [4].

### V-2. DOSAGE DU PLOMB ORGANIQUE ET INORGANIQUE:

#### V-2-1. DOSAGE DU PLOMB ORGANIQUE PAR LA METHODE A LA DITHIZONE:

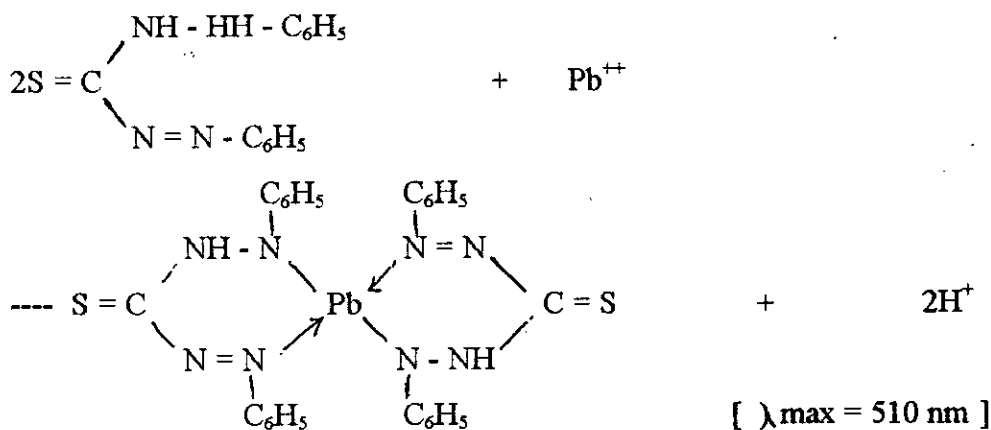
En présence d'iode, le tetraethyle et le tetramethyle de plomb subissent une dégradation progressive qui conduit plus ou moins rapidement au plomb minéral  $Pb^{2+}$  selon les réactions suivantes [10].



Toutes les espèces ionisées  $PbR_3^+$ ,  $PbR_2^+$  et  $Pb^{2+}$  forment dans le chloroforme avec la dithizone un complexe de dithizonate qui est susceptible d'être dosé par colorimétrie à une longueur d'onde bien déterminée, ces dithizonates représentent des complexes de plomb de couleur jaune-orangée-rougeâtre. Le  $PbR_4$  lui-même ne réagit pas avec la dithizone [10].

Ainsi pour doser le tetraethyle de plomb, il suffit d'avoir un excès d'iode pour le transformer en  $Pb^{2+}$ . L'iode qui subsiste en fin de réaction est réduit par une solution de sulfite de sodium.

La dithizone ou diphenylthiocarbazonne forme avec le  $Pb^{2+}$  dans le chloroforme un dithizonate de couleur rouge[10]:



La solution chloroformique de la dithizone elle même est colorée verte. D'autres métaux forment également des complexes avec ce réactif mais la stabilité de ces complexes dépend fortement du pH, ce qui permet des dosages sélectifs.

La méthode est particulièrement fastidieuse et on doit accorder une attention particulière à la pureté des produits chimiques et de la verrerie pour éviter une contamination secondaire par le plomb. Les dithizonates de plomb sont par ailleurs sensibles à la lumière.

Si le tétra éthyle de plomb réagit quantitativement avec l'iode, ce n'est pas le cas du tétraméthyle de plomb qui est aussi parfois utilisé dans les carburants comme antidétonant.

En effet l'efficacité de collection du tétraméthyle de plomb dans l'iode 0,2N ne dépasse pas les 50%[11]. Pour atteindre un meilleur recouvrement du plomb tétraméthyle on utilise comme solution absorbante le chlorure d'iode ICl qu'on peut facilement préparer à partir des iodates et iodures en milieu acide[10].

Dans le cas donc d'un dosage du plomb éthyle et du plomb méthyle, l'absorption dans une solution de ICl est nécessaire[10].

### V-2-2. DOSAGE DU PLOMB INORGANIQUE PAR FORMATION D'UN DITHIZONATE:

Lors de l'échantillonnage, le plomb particulaire est collecté sur les filtres, son dosage doit être précédé d'une minéralisation acide de l'échantillonnage recueilli. Un aliquot du minéralisat contenant le plomb dissout est ensuite dosé par la méthode à la dithizone comme décrit auparavant au paragraphe V-2-1.

La sensibilité d'une telle méthode est de l'ordre de 0,3 ug de Pb [10].

### V-2-3. AUTRES METHODES DE DOSAGE DU PLOMB.

#### V-2-3-1. DOSAGE DU PLOMB TOTAL PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE:

Le plomb total (plomb organique et plomb inorganique) peut être dosé par la spectrométrie d'absorption atomique, S.A.A. La sensibilité est de l'ordre de 0,1ug de pb /m<sup>3</sup> d'air, dans le cas de la S.A.A avec flamme et au moins dix fois meilleur avec la S.A.A sans flamme.

Le plomb minéral est dans ce contexte dosé directement après minéralisation. Le plomb organique qui est collecté dans une solution de I<sub>2</sub> ou ICl est par contre déterminé après extraction par l'ammonium pyroldine dithiocarbonate (APDC) et le methylisobutylcetone (MIBC) [12].

#### V-2-3-2. DOSAGE DU PLOMB ORGANIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

La séparation et l'analyse des diverses formes de plomb organique peut être effectuée par CPG. En utilisant le E.C.D comme détecteur qui donne de meilleurs résultats que le F.I.D. La méthode a été utilisée pour l'étude du plomb organique contenu dans les échantillons d'essence. Le détecteur E.C.D doit dans ce cas être protégé des balayeurs (scavengers) qui contiennent des atomes de Br et Cl par l'utilisation d'une précolonne saturée en AgNO<sub>3</sub> [3].

#### V-2-3-3. DOSAGE DU PLOMB PAR POLAROGRAPHIE.

La polarographie est une méthode qui permet le dosage des ions Pb<sup>2+</sup> en solution par mesure du courant de diffusion, lors d'une électrolyse avec une électrode à gouttes de mercure. Pendant électrolyse, qui se répète à chaque goutte, on fait croître la tension appliquée à l'électrode selon des lois qui peuvent être diverses et qui dépendent du type d'appareillage utilisé et l'on obtient, dans le cas du plomb, une « vague » qui peut être comparée à la vague obtenue avec des solutions étalon[4].

# CHAPITRE VI

## VI. METHODOLOGIE:

### VI.1.SITES DE PRELEVEMENT:

Pour l'étude du plomb total (organique et minéral) émis par le trafic routier, nous avons sélectionné en premier lieu un site caractérisé par un environnement assez pollué. En second lieu nous avons axé notre étude sur l'évaluation du plomb prélevé directement dans les gaz d'échappement avant dilution dans l'atmosphère. Diverses véhicules de caractéristiques différentes (marque, âge du véhicule, l'état du moteur) ont ainsi été étudiés.

En outre des prélèvements ont été effectués à différentes distances des tuyaux d'échappement.

Le premier site est implanté dans une station de service de distribution d'essence à la "cité la radieuse(cinq maison)" sur la route nationale N°5, à environ 200 mètre de l'école nationale polytechnique et à 15 km du centre ville d'Alger.

Ce site est influencé aussi bien par l'émission de plomb lors de la manipulation de l'essence au niveau de la station, que par les émissions provenant du trafic routier (route nationale N°5)

Nous représentons dans la figure N°3 , l'emplacement du site. Le choix de ce poste de prélèvement a été dicté par 4 paramètres essentiels:

-a)Situé à proximité de la route nationale N°5 connu pour un trafic routier très intense durant toute l'année.

-b) présence d'une station d'essence sur le site, ce qui augmente la teneur du plomb total prélevé, ce qui constitue un indice de l'importance de la pollution engendrée.

-c)Inexistence autour de ce dernier d'installations industrielles susceptibles d'émettre des métaux lourds, spécialement le plomb. pour ne pas induire des erreurs dans l'estimation de la pollution issue du trafic routier.

-d)Le site se trouve dans un milieu semi-urbain tout près d'un grand arrêt de bus; d'où le souci de connaître l'impact du polluant sur la santé de la population.

## VI.2.MODE DE PRELEVEMENT:

Nous<sup>avons</sup> choisi un mode d'échantillonnage qui nous permet de collecter les particules de plomb minéral sur des filtres fixés sur un porte-filtre de diamètre  $d = 47$  mm qui est conçu pour de telles opérations; le plomb organique à l'état vapeur est alors récupéré à l'état ionisé dans une solution d'iode 0,2N[1].

Le dispositif expérimental utilisé est illustré dans la figure N° 4.

Il s'agit d'une ligne d'échantillonnage classique, qui se compose d'un entonnoir dirigé vers le bas d'un porte-filtre, d'un compteur à gaz sec, de deux barboteurs de même contenance et d'une pompe à vide, ceci pour les prises d'essai effectués sur le site. Pour les prélèvements sur les véhicules testés, nous avons ajouté un laveur (condenseur) afin de récupérer la vapeur d'eau générée lors de la combustion du carburant, par ailleurs l'entonnoir est remplacé par un tube de 0,8mm de diamètre qu'on introduit de 15cm dans le tuyau d'échappement.

Le débit d'air aspiré est fixé entre 6 à 7 litre / mn sur le site. Le débit de gaz d'échappement prélevé est égal à 10 litres / mn sur les véhicules testés.

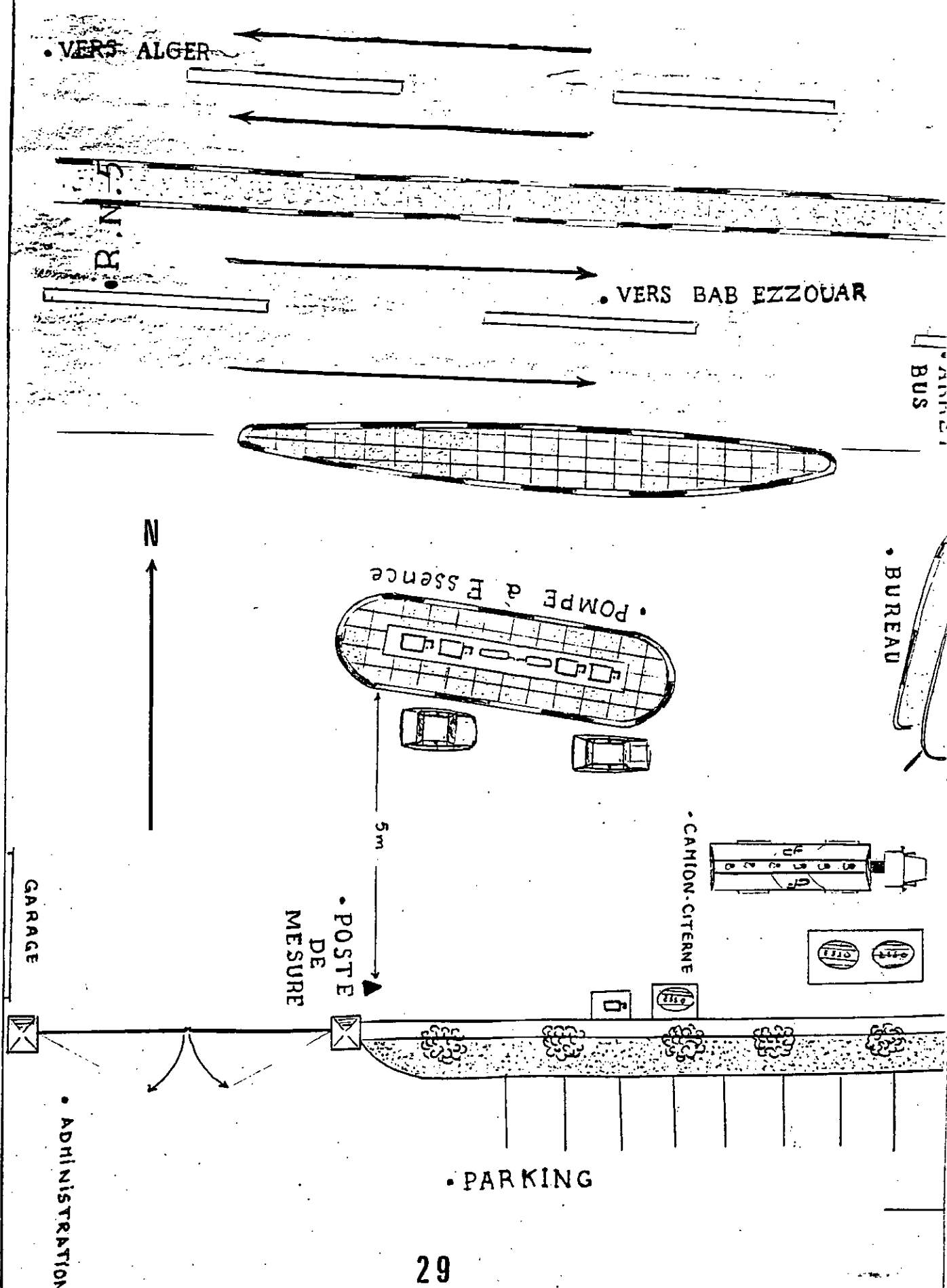
Pour la rétention de particules de plomb, nous avons à notre disposition deux sortes de filtres:

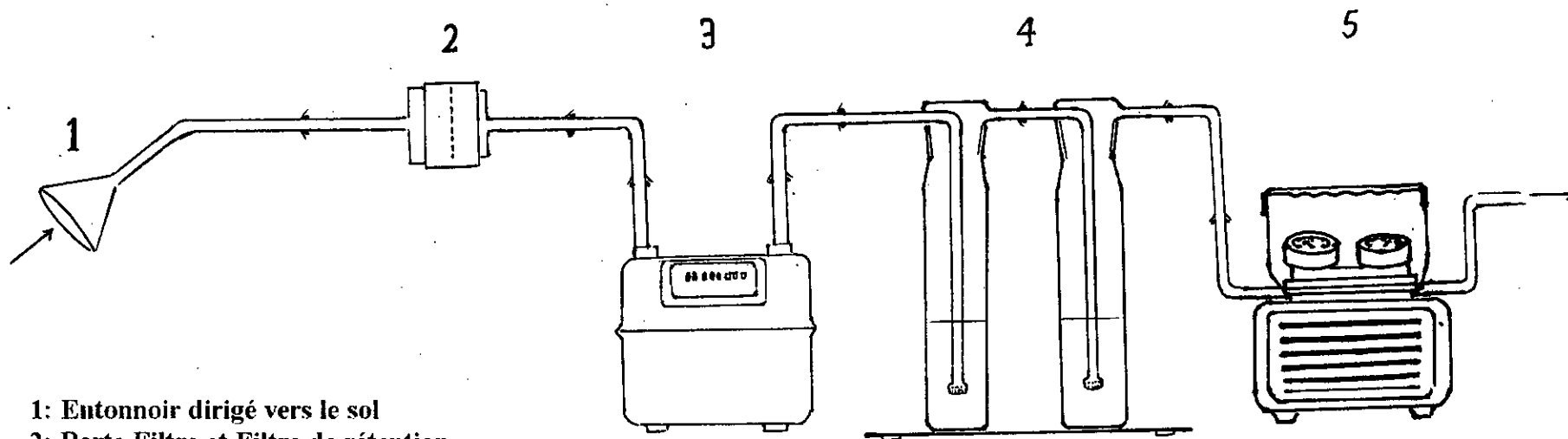
- Filtre membrane en nitro-cellulose (MSI), de diamètre  $d = 47$  mm et de porosité 0,45  $\mu$ m.
- Filtre en fibre de verre (WHATMAN GF/F),  $d = 47$  mm.

La durée de prélèvement est de 6 heures sur le site et de 2 heures maximum sur le véhicule, et le prelevement se fait sur moteur à regime urbain lent qui correspond à une vitesse d'environ 20 à 30 km/h.



Figure N°3 Schéma global du lieu d'implantation des dispositifs de prélèvement du plomb





- 1: Entonnoir dirigé vers le sol
- 2: Porte Filtre et Filtre de rétention
- 3: Débitmètre à air
- 4: Condenseurs
- 5: Pompe d'Aspiration

**Figure N° :** Dispositif Expérimental pour les prélèvements de Pb Minéral et Pb Organique

### VI-3. TRAITEMENT ET ANALYSE DES ECHANTILLONS:

Suivant la nature de l'échantillon (plomb organique ou plomb minéral), on a deux sortes d'analyses à faire.

#### VI-3-1. DOSAGE DU PLOMB ORGANIQUE:

Le plomb organique piégé dans la solution d'iode (100ml) de l'échantillon est additionné à un mélange de solution ammoniacale tampon contenant : citrate d'ammonium qui sert à solubiliser les cations, cyanure de potassium qui sert à complexer les cations gênants, le sulfite de sodium qui sert à maintenir le système réducteur et stabilise le dithizone et d'une solution chloroformique de dithizone [IX].

On détermine l'absorption de la couche chloroformique contenant le dithizonate du plomb [IX].

#### VI-3-2. DOSAGE DU PLOMB MINERAL:

- Le filtre chargé, après séchage à 100°C est introduit en entier dans un bûcher en verre borosilicate de 100ml, ou le plomb retenu subi une minéralisation dans 10ml d'un mélange d'acide chloronitrique [IX].

- Après refroidissement, le minéralisât est filtré sur membrane en cellulose; le filtrat est neutralisé puis dilué avec de l'eau distillée à 25ml et subit une neutralisation [IX].

- Le plomb minéral recueilli est complexé par un mélange d'une solution ammoniacale tampon et d'une solution chloroformique de dithizone à pH=9 et on détermine l'absorption de la couche chloroformique contenant le dithizone du plomb [annexe].

## VII. RESULTATS ET INTERPRETATION :

Selon le but qu'on s'est fixé, nous avons effectué durant ce travail deux campagnes de mesures. La première campagne a porté sur un suivi journalier des teneurs atmosphériques en plomb organique et minéral au niveau d'une station service de distribution d'essence NAPHTAL, sise "la cité radieuse" à cinq maisons en bordure de la RN5. Cette campagne qui s'est étalée du 04/05/96 au 15/05/96 nous a permis de collecter dix échantillons.

Durant la deuxième campagne de prélèvement nous nous sommes intéressés à la mesure des teneurs en plomb organique et minéral dans les gaz d'échappement émis par différents types de véhicules et à des régimes de fonctionnement variable.

Pour certains véhicules nous avons mesuré le plomb atmosphérique à différentes distances du tuyau d'échappement, source émettrice.

### VII-1. ETUDE DU PLOMB ORGANIQUE ET MINERAL A LA STATION SERVICE NAPHTAL:

Au niveau de la station service les prélèvements ont été effectués sur une durée de 6 heures - le poste de mesure est installé à quelques 5 m des pompes de distributions d'essence qui sont au nombre de 4-. Le débit d'air aspiré est de 7 litres / minutes. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux n° 6 et 7 où nous présentons les teneurs atmosphériques en plomb organique et plomb minéral ainsi que le plomb total en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ , le tableau indique en outre le pourcentage de plomb organique par rapport au plomb total.

A signaler que dans les prélèvements du tableau n° 6 le plomb minéral est collecté sur filtre papier de porosité supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Tous les autres prélèvements ont été effectués sur des filtres membranes de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  qui sont plus appropriés pour la collecte du plomb.

En comparant les deux tableaux nous constatons que les deux premiers prélèvements (04/05 et 05/05) accusent des teneurs en plomb organique nettement plus élevées que dans le cas des autres journées. Cet important écart que nous observons est dû à notre avis à la nature même du filtre utilisée durant la première semaine. En effet, ce filtre papier, dont la porosité est supérieure aux dimensions de 0,47  $\mu\text{m}$  préconisées dans le cas des rétentions des particules du plomb, a dû

**TABLEAU N°6: teneurs en plomb organique et plomb minéral mesurés au niveau de la station service Naphtal à cinq-maisons.  
(filtre de porosité > 1µm)**

jour de prélèvement	masse des particules prélevées (mg/m <sup>3</sup> d'air)	plomb organique (ug/m <sup>3</sup> )	plomb minéral (ug/m <sup>3</sup> )	plomb total (ug/m <sup>3</sup> )	pourcentage de pb organique/pb minéral
04/05/96	1,05	4,11	5,58	7,2	21,8
05/05/96		2,04			
06/05/96		0,98			
07/05/96		0,79			
08/05/96		0,75			
11/05/96		0,76			
teneurs moyennes		1,57	5,58	7,2	21,8

**TABLEAU N°7: teneur du plomb organique et plomb minéral mesurés au niveau de la station service Naphtal à cinq-maisons.  
(filtre membrane de porosité = 0,45 µm)**

jour de prélèvement	masse des particules prélevées (mg/m <sup>3</sup> )	plomb organique (ug/m <sup>3</sup> )	plomb minéral (ug/m <sup>3</sup> )	plomb total (ug/m <sup>3</sup> )	pourcentage Pb organique/Pb minéral
12/05/96	0,7	0,889	4,49	5,22	14,1
13/05/96		0,690			
14/05/96		0,720			
15/05/96		0,650			
teneurs moyennes		0,73	4,49	5,22	14,1

laisser passer dans les premiers temps les très fines particules de  $Pb^{2+}$  qui sont venues enrichir la partie organique recueillie dans le barboteur contenant la solution d'iode.

— Au bout du deuxième jour le filtre encrassé devient moins poreux et acquiert de ce fait vis à vis de la rétention du plomb minéral la même efficacité que le filtre membrane utilisé durant la deuxième semaine. De ce fait seules les teneurs mesurées à partir du troisième jour peuvent être considérées comme étant représentative de l'état réel de la pollution mesurée. —

— Si on élimine les deux premières valeurs, on obtient pour le plomb organique l'évolution journalière que nous présentons en figure n°5. —

— Ainsi la teneur minimale s'élève à  $0,65 \text{ ug} / \text{m}^3$  et le maximum atteint  $0,98 \text{ ug} / \text{m}^3$ . L'évolution journalière est assez homogène, la teneur moyenne est de  $0,78 \text{ ug} / \text{m}^3$ . —

— Cette teneur s'insère dans la fourchette de valeurs étudiée par Harrison où il signale dans une étude effectuée en 1974 en Angleterre à proximité des pompes à essence des stations services, des teneurs en plomb organique allant de  $0,2$  à  $1,5 \text{ ug} / \text{m}^3$  [14]. —

Dans l'air ambiant à proximité des grandes intersections aux U.S.A. on signale des teneurs allant de  $0,08$  à  $0,2 \text{ ug} / \text{m}^3$  [14].

— En ce qui concerne le plomb minéral le prélèvement a dû être effectué sur plusieurs jours pour avoir des quantités de particules pesables avec une exactitude acceptable (les masses des particules collectées sont de l'ordre du mg). De ce fait nous ne disposons que de deux teneurs en plomb minéral qui s'élèvent à  $5,58$  et  $4,49 \text{ ug} / \text{m}^3$ . —

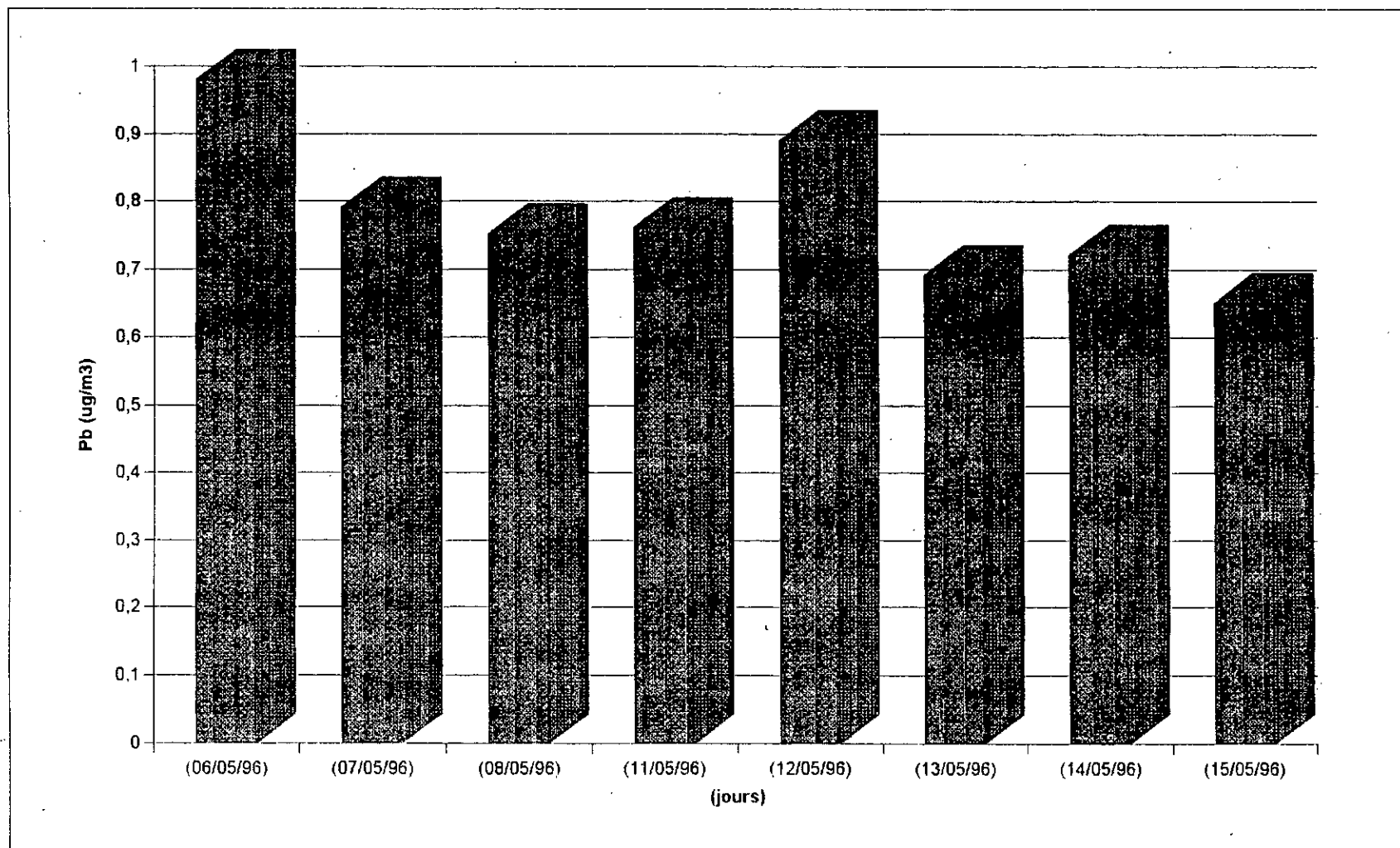
— Ces teneurs atmosphériques en plomb inorganique sont très excessives. On rappelle dans ce contexte les normes l'OMS qui sont de  $0,5$  à  $1 \text{ ug} / \text{m}^3$  et les normes de la C.E.E. qui s'élevaient en 1987 à  $2 \text{ ug} / \text{m}^3$ . —

En Algérie, des mesures effectuées en parallèle à cette étude donne pour le centre-ville une teneur moyenne de l'ordre de  $0,6 \text{ ug} / \text{m}^3$ . Au niveau de l'ENP à 200m du site de la station service où nous avons effectué notre étude et toujours à proximité de la RN5, le plomb minéral ne dépasse pas  $0,4 \text{ ug} / \text{m}^3$  [15]. Ainsi cette petite station atteint un taux en plomb qui est au moins cinq fois plus élevé qu'en milieu urbain.

Cette comparaison illustre de manière claire l'ampleur de la pollution plombifères au niveau des stations services d'Algérie. Ce niveau de pollution provient aussi bien des émissions des véhicules mais aussi et surtout des opérations de remplissage et de transvasement d'essence, opérations qui ne s'effectuent souvent pas avec les précautions nécessaires. On constate souvent un débordement d'essence lors du remplissage, lors du déplacement des tuyaux, etc.

L'évaporation qui augmente en été devrait engendrer des teneurs encore plus élevées. C'est d'ailleurs pour pallier à ces défauts techniques de distribution que dans les pays développés on a

FIGURE N°5: Evolution temporelle des teneurs atmospheriques en plomb organique mesuré à la station d'essence Naphtal - cinq maisons.



conçu et installé des pompes de remplissage qui évitent le plus possible tout contact de l'essence avec le milieu ambiant. Toutes les opérations de distributions se font dans des conditions étanches et les vapeurs sont respirées vers les pompes. Ces précautions ne sont naturellement pas prises pour éviter la pollution par le plomb, puisque celui-ci n'existe plus, mais pour réduire la pollution par les hydrocarbures.

En considérant les teneurs mesurées dans l'échantillonnage sur le filtre membrane de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  (tableau n°7), on constate comme illustré en figure n°6 que le plomb organique constitue une fraction de 14% par rapport au plomb total.

Plusieurs études effectuées sur le plomb atmosphérique donnent un taux de plomb organique variable de 2 à 20 %.

Dans un garage souterrain de parking, on a révélé une fraction de plomb organique de 16.7%. Dans six villes américaines le plomb organique constituait 10 à 14% du plomb total [11].

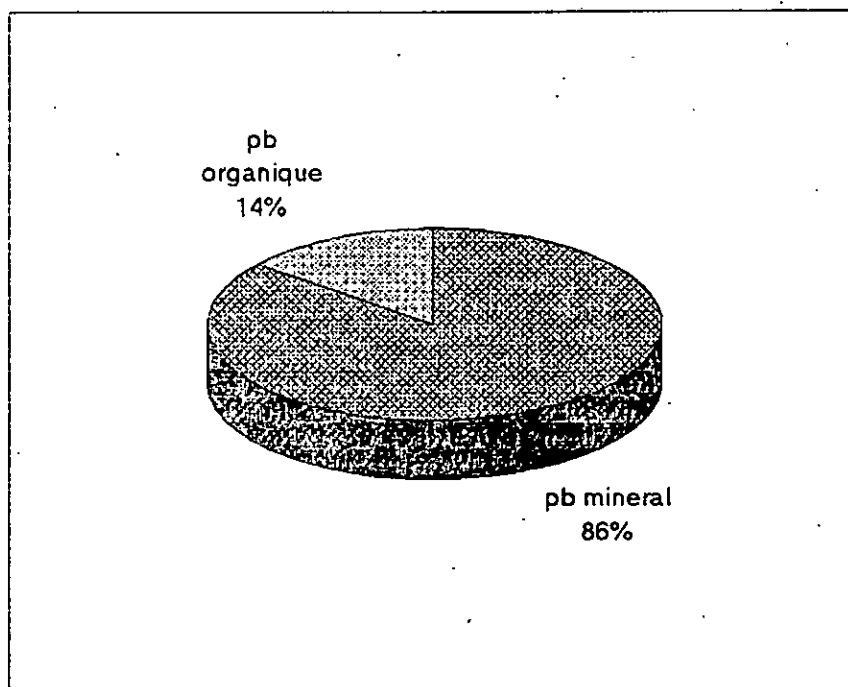
Par rapport à la masse totale les particules retenues sur filtre, le plomb minéral constitue une fraction importante à partir des figures n°7 et 8 qui donnent la distribution du plomb minéral dans les particules prélevées, on constate les particules solides sont constituées de 3 à 6% de plomb minéral.

Ce résultat montre aussi l'ampleur de la pollution plombifère, car en milieu fortement urbanisé le plomb contenu dans les particules en suspension ne dépasse pas le taux massique de 1%. Les mesures effectuées sur l'analyse des particules totales en suspension à l'ENP non loin de la station service, donne pour le  $\text{Pb}^{2+}$  un pourcentage massique moyen de 0,75% [15].

On voit ici donc clairement l'enrichissement des particules à la station service en plomb minéral.



**FIGURE N°6:** fraction du plomb organique par rapport au plomb total



**FIGURE N°7:** distribution du plomb minéral par rapport à la masse des particules prélevées (prélevement sur filtre membrane de porosité = 0,45 um)

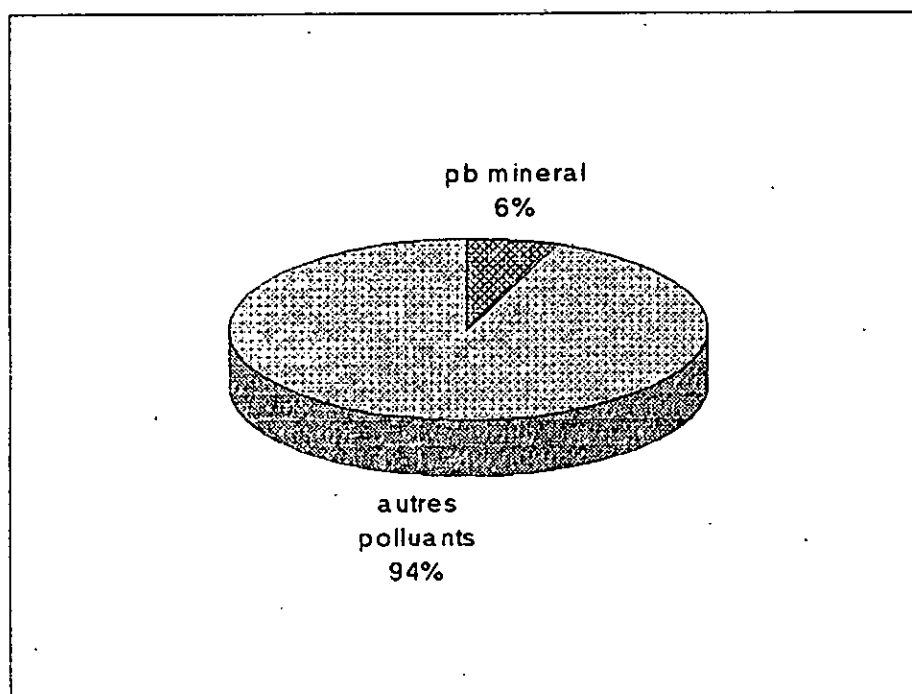
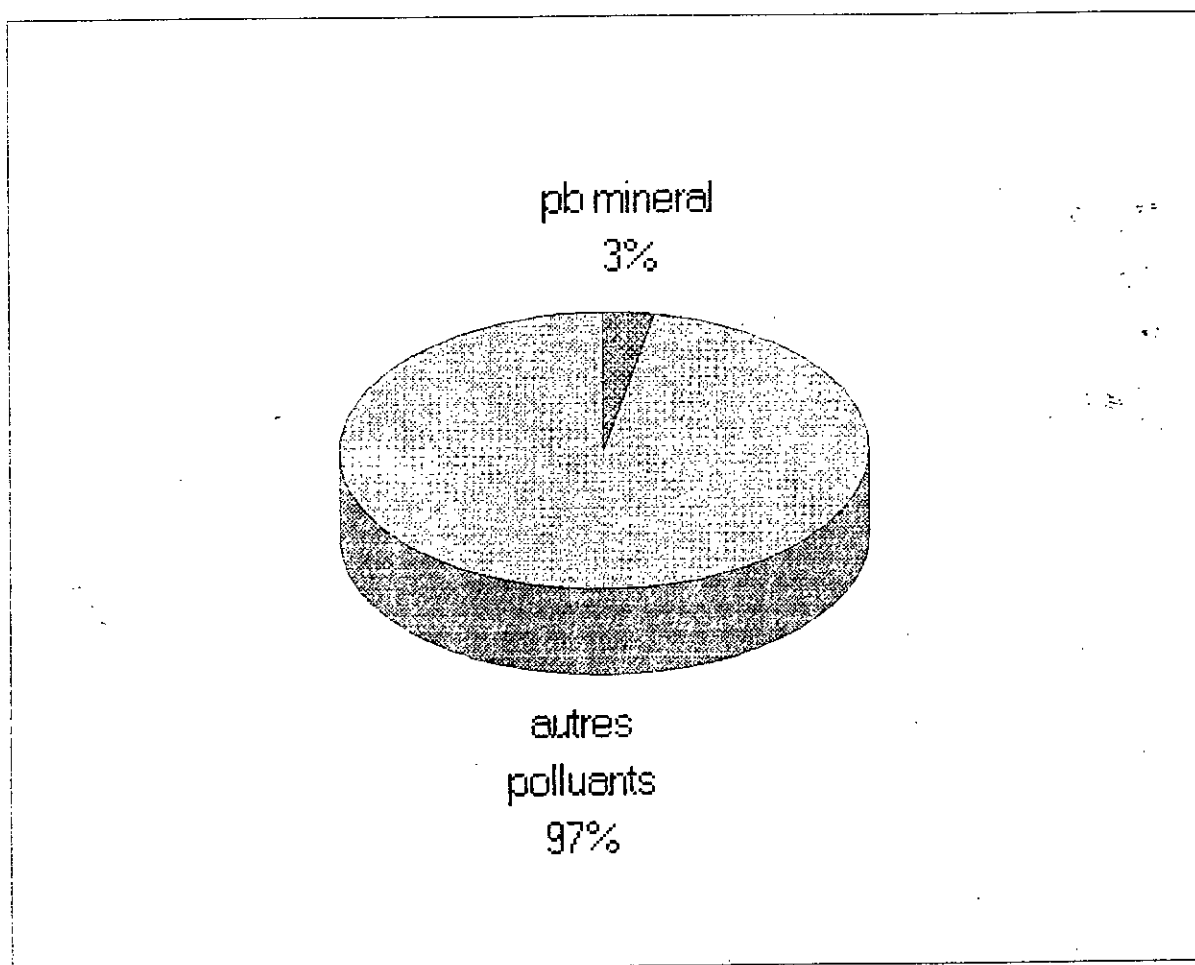


FIGURE N°8: distribution du plomb minéral par rapport à la masse des particules prélevées (filtre de porosité > 1 um)



## VII.2. ETUDE DU PLOMB ORGANIQUE DANS LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT:

Dans cette partie nous avons mesuré les teneurs en plomb organique à l'émission dans les tuyaux d'échappement de quelques véhicules et à l'émission à quelques mètres du véhicule.

L'étude a porté sur les véhicules de tourisme de classe moyenne et sur des Fourgons: Peugeot 205, Golf, Fiat 135 Fourgon, VW Fourgon et Fourgon J5.

Les prélèvements sont effectués sur véhicules à l'arrêt avec moteur tournant soit au ralenti soit à un régime urbain lent (20 - 30 km/h) simulé par une pression constante sur la pédale d'accélération.

Les teneurs en plomb déterminées par la méthode à la dithizone sont exprimées en mg ou  $\mu\text{g}$  de Pb /  $\text{m}^3$  de gaz d'échappement.

Dans le cas où les particules de suies collectées sur filtre sont en quantité importante, nous avons déterminé la fraction massique du plomb minéral contenue dans les particules solides.

### VII.2.1. CARACTERISTIQUES DES VEHICULES ETUDIÉS ET CONDITIONS D'ESSAI:

Les caractéristiques des cinq véhicules testés et les conditions de travail sont résumés dans le tableau N°8.

### VII.2.2. RESULTATS DES ESSAIS: TENEURS EN PLOMB DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT.

Les résultats du plomb organique mesuré à l'échappement sont résumés dans le tableau N°9.

Le tableau N°10 présente la fraction massique du plomb minéral contenu dans les particules dans le cas de deux véhicules étudiés.

marque du vehicule	année	état du moteur	consommation en carburant	regime de fonctionnement lors du prelevement	volume des gaz prelevés	debit des gaz aspirés
Peugeot 205	1989	bon état	~ 10 l/ 100km	moteur au ralenti	350 l	6 l/mn
VW-Golf	1989	bon état	11 l/ 100km	regime urbain lent (20-30 km/h)	300 l	8 l/mn
Fourgon VW	1982	mauvais, moteur fumant	~ 15 l/ 100km	regime urbain lent (20-30 km/h)	500 l	10 l/mn
Fourgon J5	1983	bon état (moteur rénové)	~ 15 l/ 100km	regime urbain lent (20-30 km/h)	500 l	10 l/mn
Fourgon Fiat135	1983	état moyen, fort dégagement des suies	~ 15 l/ 100km	ralenti avec acceleration ponctuelle	360 l	3 l/mn

**TABLEAU N° 8 : CARACTERISTIQUES DES VEHICULES TESTES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES**

jour du prelevement	vehicule	teneur en plomb organique en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de gaz d'echappement
18/05/96	Peugeot 205	167
25/05/96	VW-Golf	125
20/04/96	Fourgon VW	170
03/06/96	Fourgon J5	137
25/04/96	Fourgon Fait 135	126

**TABLEAU N°9 TENEURS EN PLOMB ORGANIQUE MESURE A L'ECHAPPEMENT**

jour de prelevement	vehicules	teneur en particules $\text{mg}/\text{m}^3$	teneur en plomb mineral $\text{mg}/\text{m}^3$	% en Pb mineral dans les particules émises
20/04/96	Fourgon VW	7,48	1,97	26,3%
25/04/96	Fourgon Fait135	5,65	1,98	35%

**TABLEAU N°10 FRACTION DU Pb MINERAL CONTENU DANS LES PARTICULES DES GAZ D'ECHAPPEMENT**

Nous illustrons en figure N°9 une comparaison des teneurs de plomb organique des véhicules testés.

L'examen de ces données montre que le taux de plomb organique contenu dans les gaz d'échappement est plus au moins homogène (de 125 à 170 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La teneur la plus élevée est observée dans le cas de véhicule VW Fourgon dont le moteur est dans un mauvais état, dégageant de forte suie. Le mauvais réglage de moteur induit un excès de consommation d'essence avec une mauvaise combustion.

Dans une telle situation une forte quantité de plomb tetraethyle échappe à la combustion. Dans le cas de véhicule Peugeot la teneur est aussi assez élevée, c'est en fait le seul véhicule qui a été testé à un régime de ralenti. A ce régime les températures sont basses et la combustion est aussi incomplète.

Ainsi pour une essence à 0,4 g Pb / l, le taux moyen de Pb organique s'élève à environ 140 $\mu\text{g Pb}/\text{m}^3$ . Dans la littérature on signale pour le plomb tetraethyle dans les échappements au ralenti une fourchette allant de 50 à 1000  $\mu\text{g Pb}/\text{m}^3$ , sans toute fois mentionner la teneur en plomb de l'essence[1].

Dans le cas de plomb minéral retenu sur les particules notre investigation a montré que le prélèvement n'est pas quantitatif. Trois raisons peuvent être avancées:

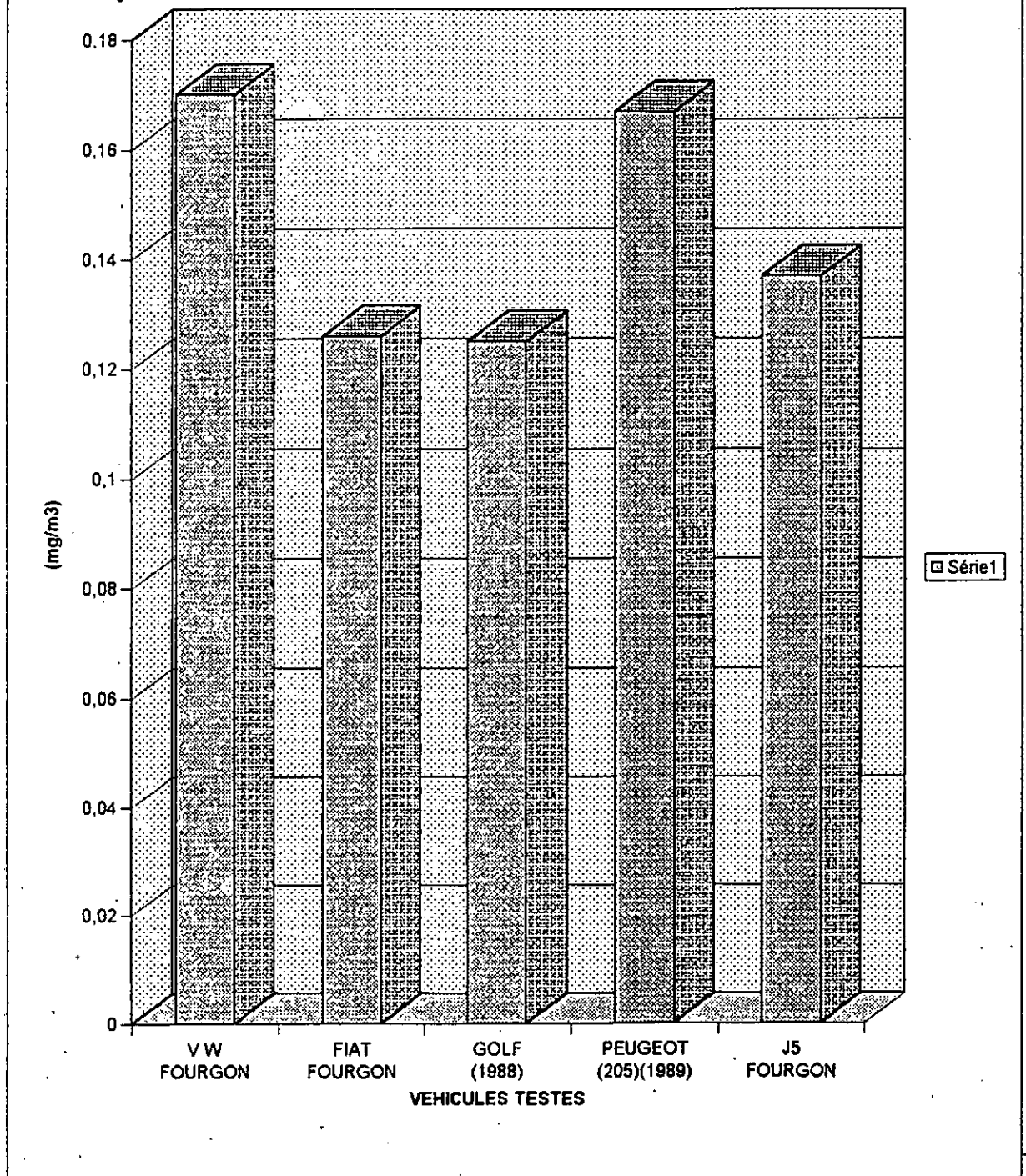
- Les particules fines émises sont en partie adsorbées et retenues par les parois internes du tuyau d'échappement.

- Les particules fines se fixent dans la ligne d'échantillonnage. Cette fixation et adhérence sont facilitées par la présence de la vapeur d'eau qui condense déjà dans les tuyaux d'échappement (50 - 60°C).

- Comme le prélèvement ne se fait pas dans des conditions d'isocinétisme, il y a une partie des particules qui échappe au prélèvement.

Si les quantités absolues prélevées sont trop faibles, les fractions massiques des composés contenus dans les particules devraient, par contre, être conservées.

FIG N°9: COMPARAISON DES TENEURS DU PLOMB ORGANIQUE DES VEHICULES TESTES



La littérature avance comme teneur de plomb minéral dans les gaz d'échappement de 25 à 30 mg/m<sup>3</sup> de gaz [4] pour une essence à 0,5 g de plomb tetraethyle. on peut considérer une émission arbitraire de 20mgPb/m<sup>3</sup>. de gaz pour une essence à 0,4g de Pb tetraethyle.

Dans notre cas les résultats donnés dans le tableau N°10 indiquent une teneur en plomb minéral de l'ordre de 2mg/m<sup>3</sup> soit le 1/10 des teneurs réelles. Les raisons de ce faible recouvrement ont été citées auparavant.

Le rapport plomb minéral sur particules totales s'élève ainsi dans notre étude à 26 - 35 % selon la nature de véhicule. C'est un taux qui correspond bien aux fractions massiques mentionnées dans la bibliographie. En effet dans une étude portant sur une douzaine de véhicules alimentés à l'essence à 0,4g/l on a déterminé une fraction massique de plomb minéral de 25 +/- 9 % [17]. Le reste des particules est constitué de carbone élémentaire et organique à raison de 31 +/- 13 % et de bromures à raison 21 +/- 8 %. Ainsi connaissant le taux de particules émis on peut facilement avoir une estimation des teneurs plombifères sans procéder au dosage qui peut être coûteux et fastidieux.

### VII.2.3.TENEUR ATMOSPHERIQUE EN PLOMB A PROXIMITE DES TUYAUX D'ECHAPPEMENT: -

Dans le cas des deux véhicules Fourgon nous avons étudié les teneurs atmosphériques en Pb organique et minéral à une distance de 1m et 2,5m de l'extrémité du tuyau d'échappement et à un niveau de 0,5m à partir du sol.

Les volumes d'air prélevé s'élèvent à hauteur de 600 à 800 l.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau N° 11, nous rapportons dans ce tableau. Les teneurs mesurées avant à l'intérieur du tuyau d'échappement (distance=0).

Nous illustrons en figure n° 10 la distribution du plomb organique dans l'air ambiant par rapport au plomb total. Tel que mesuré à une distance de 1m.

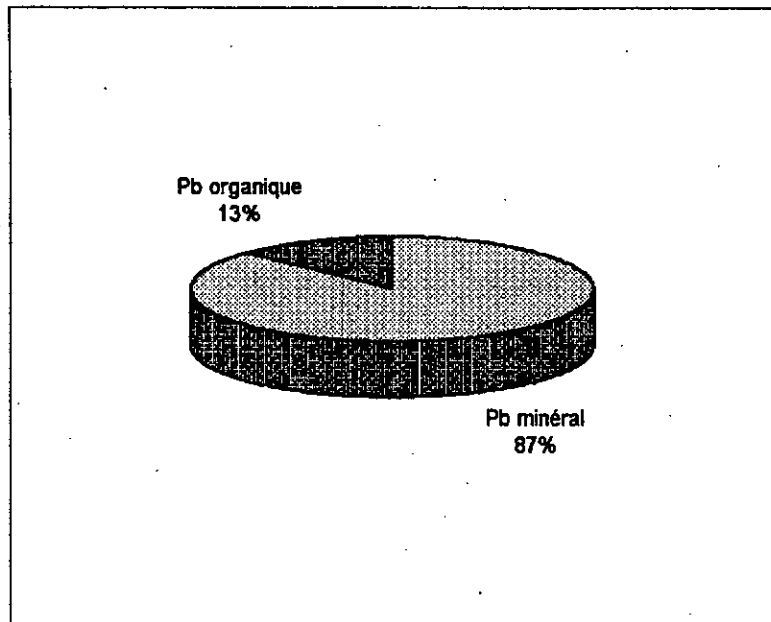


TABLEAU N°11 TENEURS EN PLOMB A DIFFERENTES DISTANCES

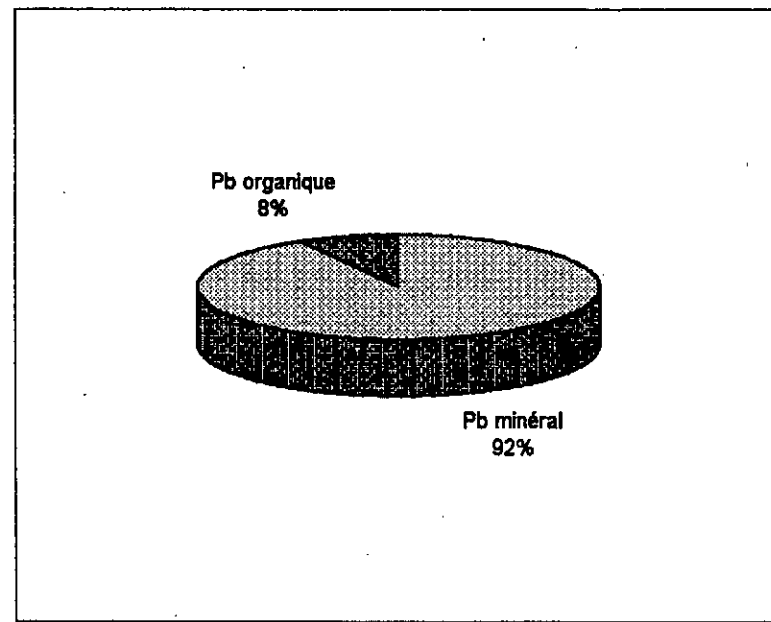
vehicule	distance au tuyau d'échappement	plomb organique $\mu\text{g}/\text{m}^3$	plomb mineral $\mu\text{g}/\text{m}^3$	plomb total $\mu\text{g}/\text{m}^3$	% plomb organique
VW-Fourgon	à 0 m	170*	1970 <sup>++</sup>	--	--
	à 1 m	2	13,5	15,5	12,9
	à 2,5 m	non detectable	5,8	5,8	0
Fourgon J5	à 0 m	137*	1070 <sup>++</sup>	--	--
	à 1 m	1,8	22,1	23,9	8,1
	à 2,5 m	non detectable	2,1	2,1	0

\* : teneurs dans les gaz d'échappement

+ : les teneurs réelles sont au moins 10 fois plus élevées



a)



b)

**FIGURE N°10: Distribution du plomb organique mesur dans l'air ambiant à une distance de 1 mètre du tuyau d'échappement**  
 a) Fourgon V W      b) Fourgon J5

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la dilution. Ainsi le plomb organique qui se trouvait à  $170 \mu\text{g} / \text{m}^3$  de gaz passe à une distance de 1 m à un taux de  $2 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ; à 2,5 m ce polluant n'est plus détectable.

Le plomb minéral persiste à des teneurs très élevées : 13,5 à 22,1  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  d'air à 1m derrière le véhicule et 2,1 à 5,8  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  d'air à 2,5 m derrière les véhicules.

Ces teneurs ambiantes sont plus élevées que toutes les normes. Nous rappelant à ce titre qu'en milieu urbain à Alger le plomb minéral reste en général en dessous de  $1 \mu\text{g} / \text{m}^3$ .

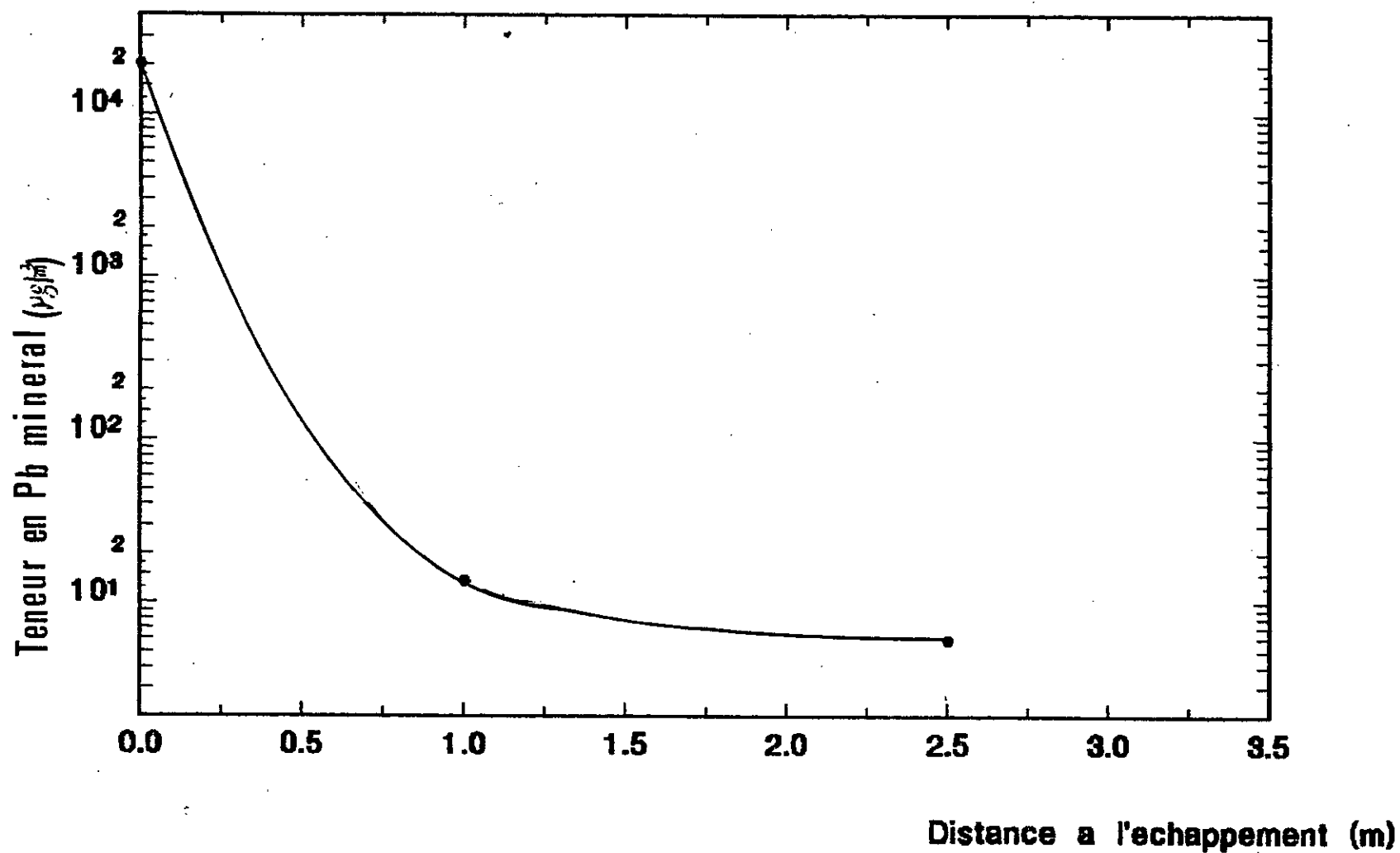
Ces teneurs mesurées derrière les véhicules sont en fait du même ordre de grandeur que celles mesurées au niveau de la station d'essence NAPHTAL. Même le pourcentage en plomb organique y correspond.

Les différences observées entre les deux véhicules testés sont dues à état du moteur mais aussi aux conditions atmosphériques prévalantes.

En effet le temps pluvieux lors du prélèvement sur Fourgon VW a entraîné un certain lavage du plomb particulaire, le plomb organique est par contre insoluble.

Pour le PEUGEOT J5 le vent fort a dispersé plus rapidement les vapeurs du plomb organique que les fines particules du plomb minéral.

Enfin l'étude montre l'ampleur de la pollution par le plomb auquel sont exposés les automobilistes en route et surtout durant les embouteillages, ainsi que les piétons et revendeurs installés le long des trottoirs.



**Figure 11: Representation Graphique des teneurs en Pb en fonction de la distance a l'echapement (Vehicule VW-Fourgon)**

*CONCLUSION*

## CONCLUSION:

Dans le cadre de cette étude consacré à l'évaluation de la pollution de l'atmosphère par le plomb organique générée par le trafic routier, nous nous sommes intéressés aux deux aspects suivants:

-Evaluation du plomb atmosphérique (organique et minéral) au niveau d'une station service de distribution d'essence Naftal.

-Etude du plomb à l'échappement sur divers véhicules et dans l'air ambiant à quelques mètres de l'émission par les tuyaux d'échappements.

Les résultats obtenus montrent que la station service de distribution d'essence est à l'origine d'une forte pollution par le plomb organique et minéral émis surtout par évaporation lors, des opérations de remplissage de l'essence. On y mesure à 5m des pompes un niveau moyen de plomb total de  $6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  d'air dont 13,4% de Pb tetramethyle.

En ce site le Pb règne à des teneurs qui sont 6 fois plus élevées que la recommandation OMS ( $0,5$  à  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Dans le volet relatif à étude du Pb dans les gaz d'échappement nous avons pu déterminer le taux de Pb organique qui varie selon la nature des véhicules étudiés de  $125$  à  $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de gaz.

L'étude de Pb minéral n'a pas donné de résultats exploitables pour des raisons liées aux difficultés d'obtenir un échantillonnage représentatif.

Dans les particules émises dans les gaz d'échappement nous avons mis en évidence la présence du Pb minéral à un taux variant selon la nature du véhicule de 26 à 35 %.

Ceci permet, connaissant la masse de particules prélevées d'avoir une estimation sur le facteur d'émission unitaire du Pb particulaire.

A des distances allant de 1 à 2,5 m du tuyau d'échappement nous avons détecté des teneurs importantes de Pb organiques et des niveaux très excessifs de Pb minéral. Le pourcentage du Pb organique est du même ordre de grandeur que celui mesuré à la station Naftal.

Enfin étude montre globalement l'ampleur de la pollution plombifère en certains sites spécifiques; aux abords des stations d'essence, aux bords des trottoirs ainsi que sur les routes en situation d'embouteillage, les personnes sont exposés à une teneur atmosphérique en Pb qui largement <sup>supérieure aux</sup> normes.

Au vu de ces résultats, la principale recommandation qui s'impose consiste à introduire et à généralisé l'utilisation de l'essence exempt de Pb toute en continuant à développé la bicarburant G.P.L. / essence ou mieux encore le G.P.L. tout seul. A ce jour ce carburant qui a fait ses preuves sur le terrain n'a pas été promu au rang qu'il mérite.

*CHAPITRE IX*

ANNEXE

## IX. MODE OPERATOIRE

### IX-1. REACTIFS UTILISES :

- Solution 100 u Pb<sup>++</sup>/ml : pour la préparation de cette solution, nous avons dissoudre une quantité de 0,158 mg à partir du Pb NO<sub>3</sub> dans 1 l de HNO<sub>3</sub> à 0,2 % v/v.

- Solution dithizone : Nous avons procédé à la dissolution de 50 mg de diphenyl thiocarbazonne dans 1 l de chloroforme, tout en assurant la solution préparée soit à l'abrit de la lumière, protégée par du papier aluminium.

#### - Solution Sulfite-Cyanure:

Pour cela nous avons procédé à la dissolution de 250 g de Sulfite de Sodium anhydre (Na<sub>2</sub> SO<sub>3</sub>) et 25 g de Cyanure potassium KCN dans 1800 ml d'eau distillée .

Ensuite nous avons lavé la solution dans une ampoule afin d'éliminer le plomb contenu dans l'eau et les réactifs chimiques; par un ajout d'un volume bien déterminé (5 ml) de la solution de dithizone.

Nous obtenons ainsi une solution biphasique la phase organique de coloration vert foncée est éliminée et le dithizone qui reste dans la phase aqueuse d'une coloration verte claire est lavé successivement (2 à 3 fois) par une solution de chloroforme jusqu'à la disparition totale de cette couleur.

Ensuite nous avons dilué cette solution jusqu'à 2 l avec de l'eau distillée .

#### - Citrate d'Ammonium 46 % :

Nous avons dissout 46 g de citrate d'ammonium( ) dans 100 ml d'eau distillée.

De la même manière nous avons procédé au lavage de cette solution.

#### - Solution Tompan:

Nous avons pris 400 ml de la solution Sulfite - Cyanure, 20 ml de la solution Citrate d'ammonium 46 %, 350 ml d'ammoniaque et 320 ml d'eau distillée.



(Le Citrate sert à solubiliser les cations; le Cyanure sert à complexer les cations gênants; Le Sulfite sert à maintenir le système réducteur (par exemple réduire d'Iode en excès). Et stabilise la dithizone qui est détruite par les oxydants ).

Pour s'assurer que le pH reste tompan (pH = 9) nous avons utilisé le papier pH.

## IX 2.SPECTRE DES ABSORBANCES :

Pour mesurer les absorbances nous avons utilisé l'appareil (HILTON ROY)  
Spectronic 1201

Pour cela nous avons préparé l'ampoule un mélange de 50 ml d'eau distillée lavée, 20 ml de solution ammoniacal tompan et 25 ml de dithizone.

Nous avons assuré une agitation vigoureuse jusqu'à l'équilibre une légère turbidité est éliminée par plus d'agitations, nous avons laissé ensuite reposer le mélange préparé pendant 30 mn.

Et toujours dans la même procédure nous avons récupéré la phase chloroforme et procédé à la mesure des absorbances sur un intervalle de longueur d'onde s'étalant de 400 - 600 nm, ceux sont la les valeurs du blanc.

Nous avons protégé l'ampoule de la lumière, y ajouté un aliquote contenant environ 100 ug  $Pb^{++}$ , et nous avons agité jusqu'à ce que le  $Pb^{++}$  forme la dithizonate de coloration rouge dans la phase chloroforme.

De la même manière nous avons mesuré les absorbances entre 400 - 600 nm et retranché en suite les valeurs du blanc pour tracer en fin le spectre d'absorbance illustré dans la figure (12) et déterminée en suite le  $\lambda_{max}$  d'absorption.

## IX.3.COURBE D'ETALONNAGE:

Après l'obtention de la longueur d'onde maximal  $\lambda_{max} = 520nm$ . Nous avons préparé une série de solutions à différentes concentration:

50ug  $Pb^{2+}$  /ml

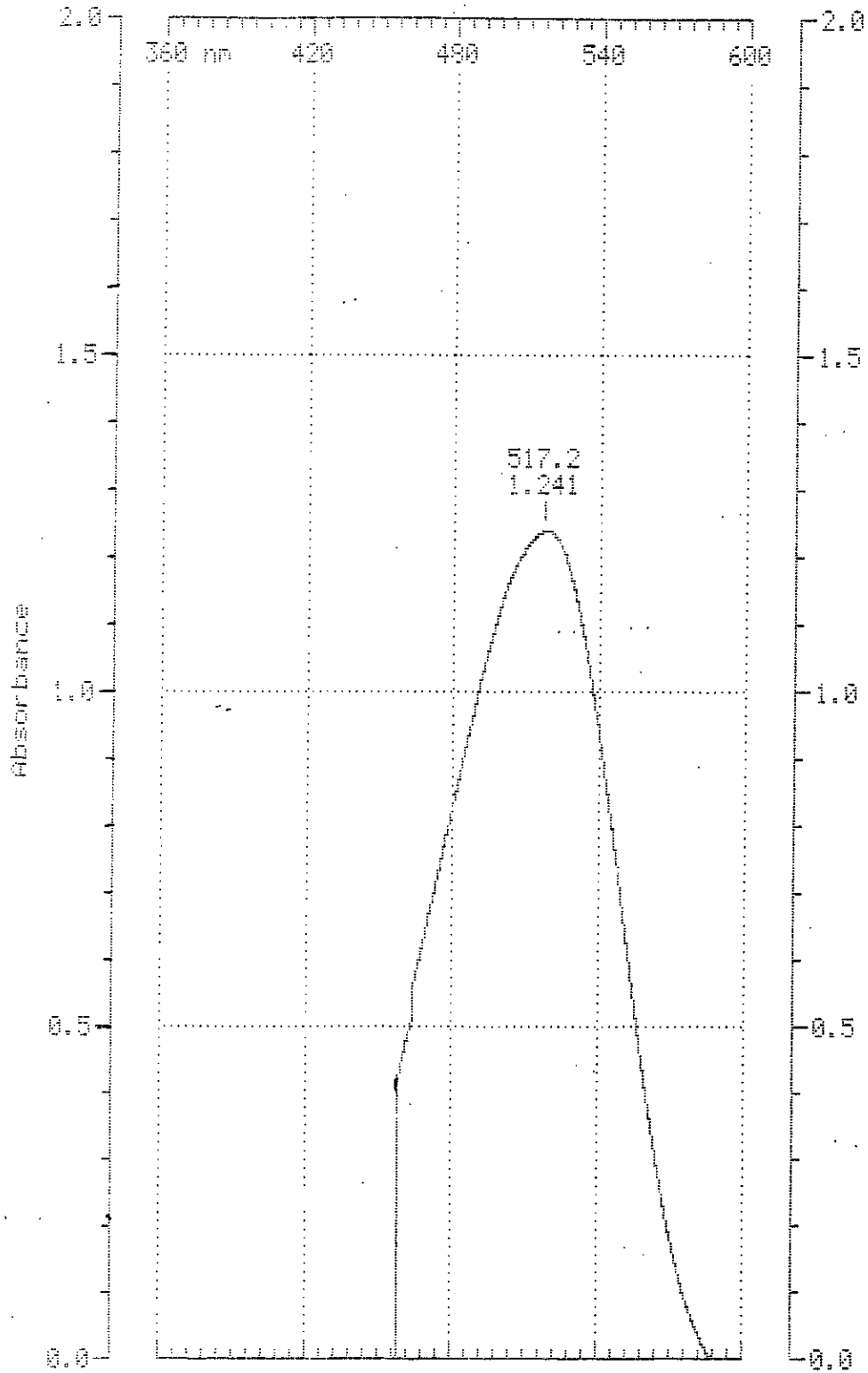
10ug  $Pb^{2+}$  /ml

2,5ug  $Pb^{2+}$  /ml

et nous avons procédé de la même manière a savoir; mesure du blanc suivi de celle de l'échantillon et en fin retranché pour avoir l'absorbance dans les mêmes conditions précédemment [ 8] [16].

-La courbe d'étalonnage est illustrée dans la figure N°

**FIGURE N°12: SPECTRE D'ABSORBANCE**



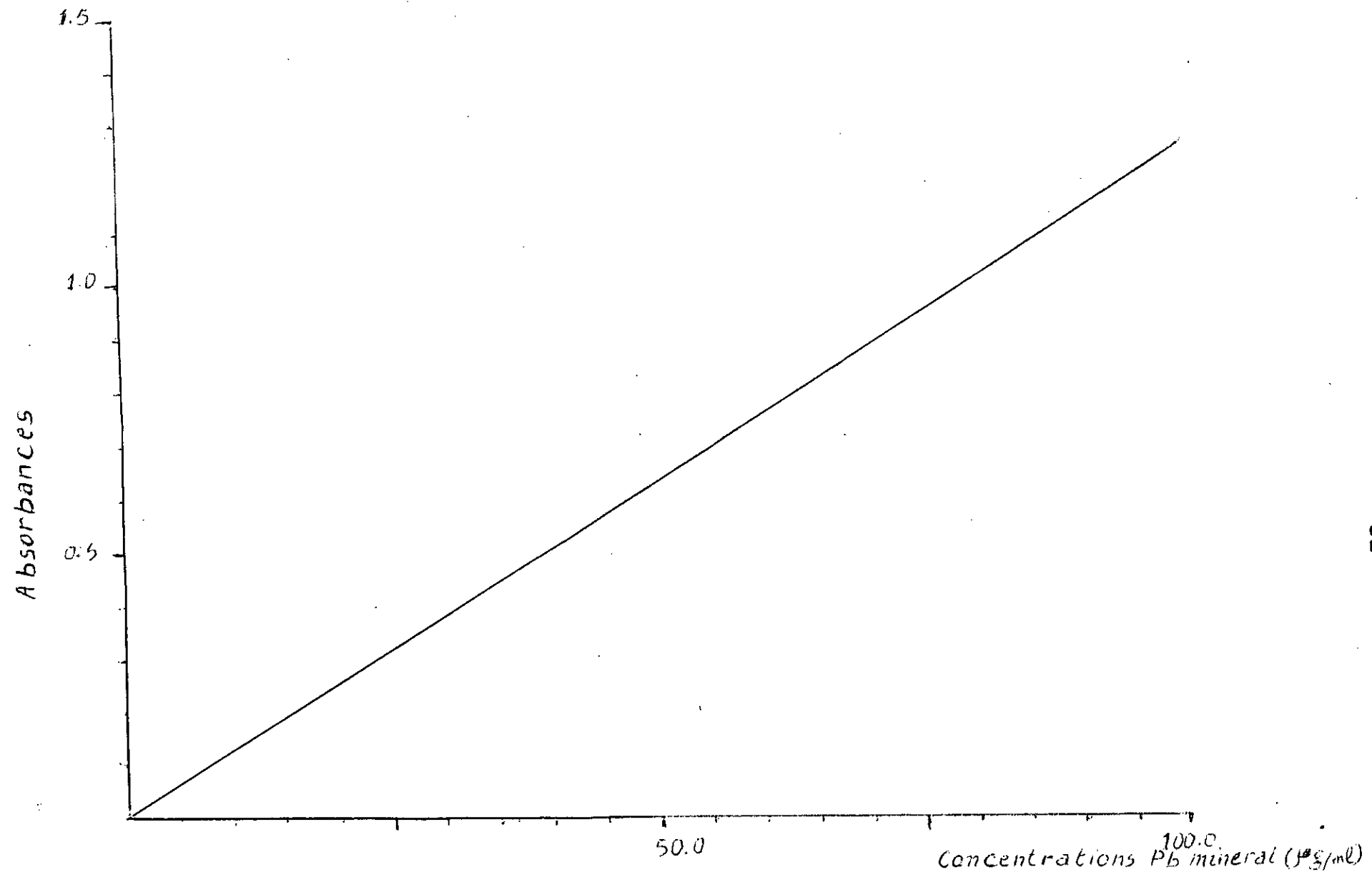


FIGURE N°1 COURBE D'ETALLONAGE

#### IX.4.DOSAGE DU PLOMB ORGANIQUE PAR LA METHODE A LA DITHIZONE

Dans une ampoule de 250ml. (Pyrex), nous avons versé successivement 20 ml d'une solution KI 25% ET 50ml de la solution ammoniacal tompan avec une bonne agitation [ 8].

Nous avons ajouté dans l'ampoule la totalité du volume d l'échantillon utilisé pour le pegeage du plomb (100ml d'iode)[V.2 ].

protégé ensuite l'ampoule de la lumière, après une bonne agitation y ajouté 20ml d'une solution chloroformique de dithizone, agité toujours vigoureusement pendant 1mn et en fin laissé décanter et reposer pendant 1 heure.

En suite nous avons déterminé l'absorption de la phase chloroformique contenant le dithizonate de plomb de couleur rouge dans le spectrophotomètre en utilisant la longueur d'onde de 520nm, après avoir retranché les valeurs du blanc mesuré de la même manière à la différence d'utilisée un échantillon de 100ml d'iode sans prélèvement [4] [ 8] [16].

Les teneurs révélées [VII] sont reproduites dans la courbe d'étalonnage.

## IX-5. DOSAGE DU PLOMB MINERAL PAR LA METHODE DE LA DITHIZONE

### IX.5.1. Reactifs utilisés

En plus des réactifs utilisés dans le dosage du plomb organique, nous avons utilisés de l'acide chlorhydrique HCl concentré à 35% et de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>.

-Mélange d'acide chloronitrique:

Nous avons mélangé un volume de HNO<sub>3</sub> (50ml) et deux volumes de HCl (100ml).

### IX.5.2. MINERALISATION ET DOSAGE

Après avoir procédé à la filtration de l'ensemble des particules renfermant le plomb particulaire dans le filtre [VII.2], nous avons mis le filtre dans une fiole conique de 100ml, et nous avons ajouté 10ml de mélange d'acide.

Le tout est relié à un réfrigérant à reflux en maintenant la température de la plaque chauffante à 100°C, le chauffage de la solution est poursuivi pendant 2heures; après évaporation partielle, on y ajoute 10 ml d'eau distillé et en reprend la minéralisation sans le réfrigérant pendant quelques minutes.

Après refroidissement, le minéralisât est filtré, neutralisé puis dilué avec de l'eau distillée à un volume de 100ml.

Dans une ampoule à décompter nous avons additionner l'échantillon minéraliser à un mélange complexant de 50ml de la solution ammoniacale tampon et de 20ml de la solution chloroformique de dithizone (50mg/l), dans le but de procéder au dosage. Après avoir agiter vigoureusement pendant une minute pour avoir l'équilibre, nous avons laissé décompter une heure, et déterminer ainsi l'absorption de la couche chloroforme contenant le dithizonate de plomb dans le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$  qui n'est pas pratiquement absorber par la solution de dithizone non complexée.

Un filtre vierge servant de blanc subira la même procédure de traitement, nous avons ensuite comparé avec une gamme de teintes obtenues précédemment des quantités croissantes de plomb de 2,5ug Pb<sup>++</sup> à 50ug Pb<sup>++</sup> [4][10][3][16].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: O.M.S « plomb hygiène » World Health organization, Geneva 1977
- [2]: R.LEYGONIE « les métaux lourds dans l'air : sources émissions, mesures, effets », poll.atmos, juillet-septembre 1993, pp 63-98.
- [3]: J.D.BUTLER « Air pollution chemistry » Academic press LONDON(1979).
- [4]: P.CHOVIN « Physico-chimie et Physico-pathologie des polluants atmosphériques » PARIS(1973).
- [5]: J.C.GUIBET « Carburants et Moteurs » volumes 1,2; Publication de l'institut français du pétrole, édition technique PARIS(1987).
- [6]: R.KERBACHI « Cours de pollution atmosphérique », 5ème année, ENP, Alger, 1996.
- [7]: J.P.OLIVIER, J.P.VIDAL et R.STROEBEL, « Surveillance du plomb particulaire atmosphérique », poll.atmos, janvier-mars 1990, pp 31-37.
- [8]: HARRISON, R.H.PERRY, R. and SLATER, D.H, « An adsorption technique for the determination of organic lead in street air », Atmos. Environ; 8, pp1187-1994,(1974).
- [9]: A.VIALA et F.GOUEZO, « action, sur la santé de l'homme, des métaux lourds (Pb, Cd, V, Hg) en suspension aérienne aux faibles concentrations, octobre-décembre 1988, pp 389-393.
- [10]: SNYDER, L.J and HENDERSON, S.R, « Rapid Spectrophotometric determination of triethyl lead and inorganic lead ions, and application to the determination of tetraorganolead compounds » Anal, Chem 33.1961 pp1172-1180.
- [11]: MOSS, R. and BROWETT, E.V, « Determination of tetraethyl lead vapour and inorganic lead dust in air » Analyst 91, 1966, pp428-438.
- [12]: PERDUE, L.J; R.THOMPSON, R.J and BON FIELD, B.A « Determination of tetraalkyl lead vapour and inorganic lead dust in air » Analyst 91(1966)
- [13]: A.P.ALTSHULLER and I.R.COHEN « A new field method for the determination of organolead compounds in air. Analytical Chemistry, vol 33, n°9, august 1961. pp1175-1580.
- [14]: J.F.FOSTER, G.H.BEATLY, and J.E.HOWES « The precision and accuracy of the measurement of lead in the atmosphere using the colorimetric dithizone procedure » Interlaboratory cooperative study. pp05-54.(CIRHYD).
- [15]: ACHTOUAN, « contribution à l'étude des particules totales en suspension » juin 1996, ENP.

[16]: J.RODIER, « L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduelles, eau de mer », DUNOD, PARIS, 1984.

[17]: D.J.WILLIAMS, J.W.MILNE, D.B.ROBERTS et M.C.KIMBERLE, « particulate emission from "in-use" motor vehicles .1.spark Ignition vehicles, Atmos.Environ. vol 23, n°12 pp 2639-2645 (1989).