

LES OXYDES D'AZOTE (NO_x)

Qu'appelle-t-on NO_x ? Où, quand et comment se forme-t-il ? Quels sont ses dangers ? Les émissions de NO₂ sont-elles réglementées ? Comment peut-on s'en débarrasser ? Quel est le seuil d'alerte d'une pollution au NO₂ ? Voici quelques éléments de réponses.

Qu'appelle-t-on NO_x ?

No_x est le terme générique qui désigne tantôt le monoxyde d'azote (NO), gaz incolore, tantôt le dioxyde d'azote (NO₂), gaz de couleur rouge. En réalité, peu importe l'appellation puisque le monoxyde d'azote (NO) formé dans les moteurs d'automobiles ou ailleurs n'a qu'une existence éphémère, il se transforme instantanément en dioxyde d'azote (NO₂) au contact de l'air.

NO₂ est le symbole chimique de la molécule de *dioxyde d'azote*. Cette molécule est constituée d'un atome d'azote (symbole chimique N) et de deux atomes d'oxygène (symbole chimique O), d'où son nom.

Quelles sont les dangers du NO₂ ?

Il existe au moins quatre solides raisons de considérer le NO₂ comme un polluant redoutable :

- le NO₂ est un gaz toxique irritant et un suffocant puissant qui présente un réel danger pour la population.
- le NO₂ est un gaz à effet de serre au pouvoir de réchauffement par unité de masse très supérieur à celui du dioxyde de carbone (CO₂).
- le NO₂ est un précurseur de l'ozone (O₃), lui même irritant puissant qui se forme spontanément dans l'air en présence de NO-NO₂ par mutation de l'oxygène atmosphérique (O₂).
- le NO₂ n'est pas biodégradable ; une fois dans l'atmosphère et en présence de vapeur d'eau, il peut se transformer en acide nitrique (HNO₃) à l'origine des pluies acides qui rongent le béton et la végétation.

Quel est le seuil de pollution au NO₂ ?

La qualité de l'air dans les grandes villes est devenue une préoccupation constante. En Île-de-France (1^{ère} région de France avec 11 millions d'habitants) cette qualité est contrôlée en permanence par une cinquantaine de capteurs, dont une dizaine dans Paris intra-muros.

Ces capteurs mesurent la concentration dans l'air des principaux polluants tels que le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone (O₃), le dioxyde de soufre (SO₂) et les particules (PM).

Il existe deux niveaux de pollution au dioxyde d'azote : un seuil de recommandation, à partir d'un taux de concentration de 200 micro grammes (2×10^{-7} kg) de NO₂ par mètre cube d'air ; un seuil d'alerte, fixé à 400 micro grammes (4×10^{-7} kg) de NO₂ par mètre cube d'air.

À noter que le seuil de recommandation correspond à la présence d'un seul gramme de NO₂ dans un volume équivalent à celui d'un immeuble de 5 étages !...

La recommandation entraîne un abaissement systématique de 20 km/h des limitations de vitesse applicables en dehors des agglomérations.

L'alerte au dioxyde d'azote entraîne un abaissement de 30 km/h des limitations de vitesse applicables en dehors des agglomérations et, si ça ne suffit pas, des restrictions de circulation ou même carrément des interdictions totales peuvent être imposées en cas de pollution persistante.

Quel est le seuil de pollution à l'ozone ?

Comme pour le dioxyde d'azote, il existe deux niveaux de pollution à l'ozone : un seuil de recommandation à partir d'un taux de concentration de 180 micro grammes ($1,8 \times 10^{-7}$ kg) de O₃ par mètre cube d'air ; un seuil d'alerte, fixé à 360 micro grammes ($3,6 \times 10^{-7}$ kg) de O₃ par mètre cube d'air.

Étant donnée la corrélation entre émissions de NO-NO₂ et présence de O₃ dans l'atmosphère, le seuil d'alerte à l'ozone est généralement atteint le premier, d'où le nombre de pollutions à l'ozone alors qu'il s'agit, le plus souvent, de pollutions causées par la présence de monoxyde d'azote.

Recommandation ou alerte à l'ozone entraînent les mêmes mesures que celles prévues pour le dioxyde d'azote.

Comment se forme le NO-NO₂ rejeté par les moteurs d'automobiles ?

Le secteur des transports est responsable de plus de la moitié des émissions totales de NO-NO₂ dans l'atmosphère. En effet, celui-ci se forme lors de la combustion d'un carburant quelconque dans des conditions de pression et de température élevées, par réaction des composants de l'air que sont l'oxygène (O₂) et l'azote (N₂).

Les quantités de NO-NO₂ émises sont très variables, elles dépendent de nombreux facteurs : le style de conduite bien sûr, mais surtout le type de véhicule, sa motorisation, les conditions de circulation et les conditions atmosphériques.

On admet que les moteurs diesel rejettent en moyenne 4 fois plus de monoxyde ou dioxyde d'azote que les moteurs à essence de même catégorie, à cause de l'important volume d'air introduit dans les cylindres à l'admission (suralimentation) et du fort taux de compression inhérent à ce type de motorisation.

On a constaté également que, quelles que soient les motorisations, ces rejets augmentent sensiblement en circulation urbaine, notamment dans les embouteillages, et plus particulièrement aux périodes de grosse chaleur ou de fort ensoleillement.

Les émissions de NO₂ sont-elles réglementées ?

Les premières réglementations anti-pollution édictées en France datent de 1972 et ne concernaient que les émissions de monoxyde de carbone (CO) mesurées au ralenti. Depuis, les normes anti-pollution évoluent régulièrement en fonction des exigences de l'environnement et des progrès technologiques des moteurs, elles s'appliquent désormais à tous les pays européens (normes EURO).

Contrairement à la législation américaine qui ne tient pas compte de la motorisation, la norme EURO applicable aux voitures fait la distinction entre essence et diesel, particulièrement en matière d'émissions de NO₂ :

voitures particulières	EURO IV (2005)	EURO V (2009)	EURO VI (2014)
essence	0,06 g/km	0,06 g/km	0,06 g/km
diesel	0,25 g/km	0,18 g/km	0,08 g/km

© association adilca reproduction interdite

La norme EURO applicable aux véhicules industriels tient compte de l'énergie produite, ceci afin de ne pas pénaliser les gros camions :

véhicules industriels (camions, cars, bus...)	EURO IV (2005)	EURO V (2009)	EURO VI (2014)
	3,5 g/kWh	2 g/kWh	0,4 g/kWh

© association adilca reproduction interdite

Comment interpréter cette norme ? Un camion maxi-code moderne^(*) qui circule à 90 km/h sur une route horizontale doit développer une puissance d'environ 115 kW et donc produire une énergie d'environ 115 kWh^(**) pour parcourir 90 kilomètres.

Dans de telles conditions, l'émission maximale tolérée de 2,55 grammes de NO₂ par kilomètre, a été abaissée à 0,51 gramme de NO₂ par kilomètre en 2014, soit tout de même de quoi polluer un volume équivalent à celui d'un immeuble de 5 étages en moins de 2 kilomètres et en moins de 2 minutes. Mais il s'agit là de la limite admissible, on espère que les meilleurs feront mieux...

Comment peut-on se débarrasser du NO₂ ?

Le NO₂ n'étant pas biodégradable, il faut en supprimer la source ou, quand ce n'est pas possible, travailler à le réduire, au sens chimique du terme.

Il n'existe actuellement que deux technologies capables de réduire les quantités de d'oxydes d'azote émises par les moteurs :

- la vanne EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), technique primitive qui consiste à réintroduire les gaz d'échappement à l'admission afin de réduire le dioxyde d'azote grâce à la combustion d'un excès de carburant. Ce procédé repose sur les affinités entre l'oxygène du polluant (O_2 de la molécule NO_2) et l'hydrogène du carburant (H de la molécule HC). La réaction produit du dioxyde de carbone (CO_2), de la vapeur d'eau (H_2O), de l'azote gazeux (N_2) et du carbone (C) sous forme de particules.

- la technologie SCR (*Selective Catalyst Reduction*), technique actuellement la plus aboutie qui consiste à réduire le dioxyde d'azote présent dans les gaz d'échappement grâce à une réaction chimique opérée dans un catalyseur. Ce procédé repose sur les affinités entre l'oxygène du polluant (O_2 de la molécule NO_2) et l'hydrogène de l'additif (H_3 de la molécule NH_3). Le catalyseur a pour fonction d'abaisser le seuil d'énergie nécessaire à la réaction.

Outre son coût de fabrication nettement plus élevé, cette technologie présente l'inconvénient de devoir fonctionner avec un additif à base d'ammoniac (NH_3) stocké dans un réservoir indépendant. Pour des raisons de commodité et de sécurité, cet additif n'est pas de l'ammoniac pur mais une préparation diluée à base d'urée [$(NH_2)_2CO$] commercialisée sous le nom d'AdBlue® en Europe, sous l'acronyme DEF (*Diesel Exhaust Fluid*) aux Etats-Unis.

L'additif est injecté directement dans la ligne d'échappement, en amont du catalyseur. La réaction réduit le dioxyde d'azote (NO_2) en dioxyde de carbone (CO_2), azote gazeux (N_2) et vapeur d'eau (H_2O) inoffensifs^(***). Pour traiter 1 gramme de dioxyde d'azote, il faut 1,3 gramme d'additif pur. La réaction produit environ 1 gramme de dioxyde de carbone (CO_2), 0,9 gramme d'azote gazeux (N_2) et 0,8 gramme de vapeur d'eau (H_2O).

Produire du dioxyde de carbone pour se débarrasser du dioxyde d'azote, n'est-ce pas un paradoxe ? La dangerosité du dioxyde d'azote étant avérée, cela signifie surtout qu'entre deux maux, mieux vaut choisir le moindre. Les amateurs de diesel devront s'y faire : avec l'abaissement des seuils imposés, la technologie SCR, un temps réservée aux camions, s'impose depuis 2014 à toutes les voitures neuves destinées au marché européen.

(*) *Caractéristiques du camion : maître-couple 10 m² ; Cx 0,9 ; ensemble monté sur 12 pneumatiques supportant chacun une charge moyenne de 3,3 tonnes et générant une résistance au roulement de 25 N/t.*

(**) *Le kilowattheure (symbole kWh) est une unité d'énergie : 1 kWh = 3,6 MJ.*

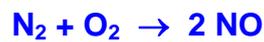
(***) *Le dioxyde de carbone n'est pas toxique, mais c'est un gaz à effet de serre (voir dossier ADILCA "dioxyde de carbone"). L'azote gazeux, appelé également diazote (afin de le distinguer de l'élément azote), est le composant majoritaire de l'air ambiant (76 % en masse).*

QUELQUES RÉACTIONS CHIMIQUES

Masse molaire des principaux éléments (g.mol⁻¹) :

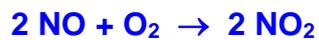
hydrogène (H) : 1
carbone (C) : 12
azote (N) : 14
oxygène (O) : 16

Formation de monoxyde d'azote :



N_2 : diazote
 O_2 : dioxygène
 NO : monoxyde d'azote

Formation de dioxyde d'azote :



NO : monoxyde d'azote
 O_2 : dioxygène
 NO_2 : dioxyde d'azote

Formation d'ozone :



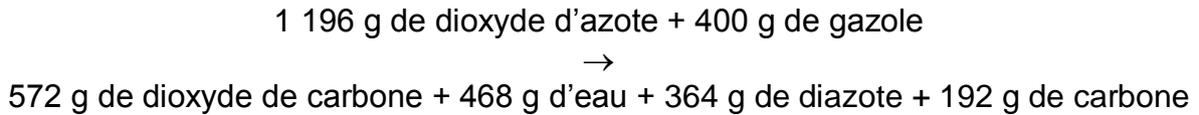
O_2 : dioxygène
 O_3 : ozone

Réduction du dioxyde d'azote par excès de carburant :



NO_2 : dioxyde d'azote
 $\text{C}_{7,25}\text{H}_{13}$: gazole
 CO_2 : dioxyde de carbone
 H_2O : eau
 N_2 : diazote
 C : carbone

En reprenant la masse molaire de chaque élément présent dans la réaction, on obtient les proportions suivantes :



Réduction du dioxyde d'azote par l'ammoniac :



NO₂ : dioxyde d'azote

NH₃ : ammoniac

H₂O : eau

N₂ : diazote

En reprenant la masse molaire de chaque élément présent dans la réaction, on obtient les proportions suivantes :



Réduction du dioxyde d'azote par l'AdBlue[®] :



NO₂ : dioxyde d'azote

(NH₂)₂CO : AdBlue[®]

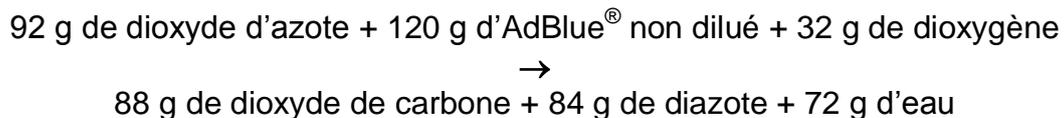
O₂ : dioxygène

CO₂ : dioxyde de carbone

N₂ : diazote

H₂O : eau

En reprenant la masse molaire de chaque élément présent dans la réaction, on obtient les proportions suivantes :



ASSOCIATION ADILCA www.adilca.com * * *