

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمجد بوكرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie et environnement

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présentée et soutenue par

MAROUF Meriem

Thème

Étude physicochimique des particules diesel

BEZZAZI Boudjemaa	URMPE/FSI/UMBB/Professeur	Président
BOUZID Mohamed	INIM/ MCA Promoteur	Promoteur
KADI Belkacem	CRD/SONATRACH/ directeur de recherche	Examineur
DJADI Amina	Centre de recherche CRAPC Attachée de recherche	Examineur

Tables des matières

Liste des figures.....	I
Liste des schémas	II
Liste des tableaux	III
Liste des abréviations	IV
Résumer	V
Introduction générale.....	01

Chapitre I : particules diesels

I.1. formation des PDI	7
I.1.1 Introduction	7
I.1.2 Structure des particules diesel « PDi ».	7
I.1.3. Formation des particules primaires et processus d'accumulation des HAP.....	9
I.1.3.1 Phase Minéralisation des hydrocarbures à haute température.....	9
I.1.3.2 Phase Polymérisation.....	9
I.1.3.3 Phase Formation de la particule de suie	9
I.1.4 Les phénomènes chimiques.....	10
I.1.4.1. Mécanisme de formation des HAP	10
I.1.4.2 Croissance des anneaux aromatiques	10
I.1.4.3 Réaction de migration.....	11
I.2. Les NOx et les HOx	11
I.2.1 Le Modèle de Formation de NOx.....	12
I.2.2. Le système chimique O ₃ /NOx/COV	12
I.2.3. Les Composés Organiques Volatils (COV)	12
I.2.4 Les HOx	13
I.2.4.1 Oxydation des alcanes	13
I.2.4.2 Oxydation des alcènes	14
I.3. Les oxo-HAP et les nitro-HAP	15
I.3.1. les HAP oxygènes (O-HAP).....	16
I.3.1.1. Aspect toxicologique	16

I.3.1.2. sources des OXO-HAP.....	16
I.3.1.2.1 Ozonation	16
I.3.1.2.2 Ozonolyse de la double liaison.....	17
I.3.1.2.3 Mécanisme d'oxydation des HAP par l'ozone	17
I.3.2. Les nitro-HAP.....	18
I.3.2.1. aspects toxicologiques	20
I.4. Voies de la métabolisation	21
I. 4. 4. Voies de la métabolisation du phénanthrène.....	21
I. 4. 2. Les metabolites de naphthalene.....	22
I. 4. 3 Métabolisme de la 2-naphtylamine	23
I. 4. 1. Voies de la métabolisation du naphthalène	24
I. 5. Conclusion.....	25

Chapitre II : matériels et méthodes

II.1. Introduction	27
II.2 Microscopie électronique	27
II.3. .La granulométrie par diffraction laser	29
II.3.1 PRINCIPE	29
II.4. Le potentiel zéta	30
II.4.1 Principe	30
II.5. spectrométrie d'absorption atomique	31
II.5.1. principe	31
II.6. Spectroscopie infrarouge	32
II.6.1 Principe	33
II.7 Spectroscopie UV-visible	35
II.7.1 Intérêts & principe du spectrophotomètre	35
II.7.2 Protocole	36
II.9. Conclusion	37

Chapitre III : résultats et discussions

III. 1. Introduction	39
III.2 Microscope électronique à balayage	39
III.3. Granulométrie par diffraction laser	40

Table des matières

III.4 Potentiel Zéta	41
III.5 Absorption atomique	42
III.6 Etude par spectroscopie infrarouge	42
III.7 étude par spectroscopie UV.....	43
III.9. Conclusion.....	44
 IV. Conclusion générale	45
Référence bibliographique	VI

Résumé

Les mécanismes de la cancérogenèse induite par la pollution chimique sont d'actualité. Nombre d'hypothèses désignent la particule fondamentale de carbone comme élément déclenchant. D'autres conjectures soulignent la phase organique portée par la particule. La nature ambivalente de la particule diesel est démontrée par thermogravimétrie. Le carbone atomisé dans le moteur sous haute température constitue les sphérules de base de 10 à 80 nm d'après. La diffraction aux rayons X montre que les atomes de carbone des particules primaires forment des structures hexagonales, appelées "plaquettes" sous forme de cristallite, similaire à la structure de graphite. L'épaisseur des cristallites est d'environ 12 nm et environ 100 cristallites forment les particules primaires. L'observation des sphérules par microscopie électronique à transmission (TEM) révèle des laminassions qui sont produites par de nombreuses cristallites concentriques. Cette constatation se conjugue avec le comportement thermodynamique de la particule diesel. L'étude par granulométrie donne une gaussienne typique avec une moyenne de 8 µm de diamètre par grain. Par ailleurs, les particules comportent des charges électrostatiques. Le potentiel zéta mesurable, module le mouvement et l'impaction in vivo de ces particules nocives.

Dans l'organisme, au contact des fluides physiologiques (sucs, sève, le sang ...) les hydrocarbures, en particulier les aromatiques poly-insaturés « HAP » qui forment une partie appréciable (40 à 50 %) des particules diesel « PDi », évoluent. Ils réagissent avec les enzymes type P450. Les métabolites issus de cette réaction s'avèrent plus dommageables. La biodégradation de ces xénobiotiques aboutit à des adduits de L'ADN. Cette activité biochimique cellulaire constitue le début de l'événement oncogène.

Remerciement

- Ce travail a été effectué au Laboratoire de l'unité de recherche UR MPE dans la faculté de l'ingénierie de l'université m'hamed bouguera boumerdes, et sous la direction du professeur Monsieur **M. BOUZID** qu'il Trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation, et pour l'aide efficace qu'il m'a apportée. Ses qualités humaines et pédagogiques, sa compétence scientifique sont d'une grande part responsables de la réalisation de ce mémoire.
- J'adresse mes sincères remerciements à la direction de l'unité de recherche UR MPE
- Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont

Accepte de juger ce travail, qui se sont déplacé pour cette soutenance,

- J'adresse mes sincères remerciements à monsieur, **BEZZAZI Bodjema** professeur de URMPE/FSI/ UMBB pour avoir accepté de présider ce jury.
- Mes vifs remerciements à madame **DJADI Amina** (centre de recherche CRAPC)
- J'adresse mes remerciements à tous les membres du Laboratoire de chimie pour leurs aides.
- Mercie mes amis, mes proches, et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédiasse

- Je dédie ce modeste travail à Mes très chers parents
 - Ma chère sœur **AMINA**
- Mes chers frères **ABD ALLAH** et **ABD ERRAHMAN**
 - Ma chère tante **FATIHA**
 - Ma chère cousine **HAYAT**
- Mes copines **IMEN, AMEL ET LIZA**
 - Et toute ma famille et mes copines

Présentation de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (URMPE) de l'UMBB

Le Laboratoire des Matériaux Minéraux & Composites (LMMC) de l'UMBB a été créé par décret N°88 du 25 Juin 2000 et s'est consacré à des études et développement des matériaux par des voies expérimentales et théoriques associées. En 2005, LMMC s'est repositionné sur la base de réflexions nourries par les développements de l'ensemble de ses programmes d'activités-recherche, enseignement, projets, et de ses grands thèmes de recherche. Depuis 2010, Le LMMC a été dissous par le décret ministériel N° 95 du 25 Mars 2010 et redevenu l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement UR-MPE. Les enseignants chercheurs et les doctorants sont des personnels de l'Université M'Hamed BOUGARA Boumerdès. La recherche est développée dans un cadre global et spécifique des missions confiées par la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique.

Les objectifs de recherche scientifique et/ou de développement technologique qui seront menés au niveau de l'UR-MPE durant la période 2010 – 2012 sont triples :

- a) Développement d'une recherche de base, financée par des différents organismes et l'Etat CNEPRU, PNR et autres
- b) Développement d'une recherche finalisée, qui serait supportée par l'industrie, en s'appuyant sur les connaissances acquises grâce à la recherche de base ;
- c) Participation à la stratégie de recherche, de transfert de technologie, de collaboration internationale et de formation.

L'aboutissement de ces objectifs pourra s'articuler autour des 05 programmes suivants: Ces programmes de recherche, développés au sein de l'UR-MPE, cherchent à favoriser l'introduction et l'utilisation de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies dans différents domaines. Ils offrent aux membres de l'UR-MPE l'accès à des équipes multidisciplinaires. Ils couvrent tous les aspects de l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites, Bois et dérivés, matériaux cimentaires (BHP, poudres réactives, rhéologie...), couches minces et hétérostructures, synthèse des géopolymères, développement des techniques sol-gel, verres et céramiques depuis la matière première jusqu'au produit final: la technologie de fabrication, la modélisation et la simulation des structures et des propriétés ainsi que les aspects environnementaux, le contrôle de qualité.... Une attention particulière sera également portée sur les problèmes rencontrés par l'industrie en matière de pollution (rejets liquides, solides et gazeux), et valorisation éventuelle des sous-produits rejetés.

Listes des figures

Figure 1 : Système respiratoire modèle weibel	4
Figure2 : Distribution des particules dans le modèle Weibel.....	4
<i>Chapitre I</i>	
Figure I. 1: High Resolution Transmission Electron Microscope (HR-TEM) of carbon nanomaterial obtained from the combustion of (a) and (aa) diesel.....	7
<i>Chapitre II</i>	
Figure II.1: Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un Faisceau d'électrons et un échantillon.	26
Figure II.2 : microscope électronique à balayage	28
Figure II. 3 : principe de l'appareille MEB	28
Figure II. 4 : granulomètre par diffraction laser	29
Figure II. 5 : Le potentiel électro phorétique Zéta de la PDi	30
Figure II. 6: MALVERN ZETA SIZER 2000.....	31
Figure II. 7 : spectrophotomètre d'absorption atomique	32
Figure II. 8 : Spectrophotomètre IR	34
Figure II. 9: spectrophotomètre UV visible	37
<i>Chapitre III</i>	
Figure III. 1 : résultat de microscope électronique.....	41
Figure III. 2 : image MEB des particules de suie	41
Figure III. 3: Micrographie de suie diesel (Stanmore et al. 2001)	42
Figure III. 4 : Image d'agrégat de la particule diesel	42
Figure III. 5 : Modèle de molécules HAP impliquées dans la formation de la suie	42
Figure III. 6 : Distribution granulométrique des PDi (Gaz échappement).....	43
Figure III. 7 : Résultats de l'analyse IR.	45
Figure III. 8 : Spectre de référence.....	45
Figure III. 9 : résultat de l'analyse UV visible.....	46
Figure III. 10 : résultat d'analyse de l'UV des hétérocycles.....	46

Liste des schémas

Chapitre I

Schéma I 1: Formation de sphérules à haute température.....	8
Schéma I. 2 : polymérisation des HAP	8
Schéma I. 3 : Polymérisation des HAP	9
Schéma I. 4: Formation des PDI	9
Schéma I. 5: mécanisme de formation du benzène	10
Schéma I. 6: mécanisme de formation des HAP	10
Schéma I. 7: mécanisme de formation du benzène voie propargylique	11
Schéma I. 8 : Le réarrangement ou la réorientation	11
Schéma I. 9 : La formation du NO et O	12
Schéma I.10 : Représentation des principaux mécanismes impliqués dans la formation d’ozone troposphérique	13
Schéma I.11 : mécanisme d’oxydation du méthane	14
Schéma I.12 : mécanisme d’oxydation des alcanes	14
Schéma I.13 :oxydation des alcanes par les radicauxNO ₃	15
Schéma I.14 : mécanisme d’oxydation des alcènes	15
Schéma I.15 : réaction d’ozonolyse d’un alcène par Harries en 1903	17
Schéma I.16: Mécanisme d’oxydation des HAP par l’ozone.....	17
Schéma I. 17 : Mécanisme d’oxydation des HAP par l’ozone.....	18
Schéma I. 18 : Mécanisme d’oxydation du fluoranthène par OH le jour.....	19
Schéma I. 19: Mécanisme d’oxydation du fluoranthène par OH de nuit	19
Schéma I. 20 : Mécanisme d’oxydation du B(a)P par NO ₂	20
Schéma I. 21 : réaction du naphtalène avec le tissu graisseux	21
Schéma I. 22 : métabolites du naphtalène	22
Schéma I.23 : réaction de la 2-naphtilamine avec les protéines.....	23
Schéma I. 24 : réaction du phénanthrène avec le tissu graisseux.....	24

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification par le CIRC et l'UE de plusieurs HAP, ou préparations et secteurs d'activités émettant des HAP	2
---	---

Chapitre II

Tableau II.1: Tables de fréquence des vibrations de valences caractéristiques en IR.....	24
--	----

Chapitre III

Tableau III. 1 : résultat d'analyse de la granulométrie	43
Tableau III. 2 : Mesures du potentiel Zéta	44
Tableau III. 3: résultat de l'analyse d'absorption atomique	44

Liste des abréviations

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer.

UE : Union Européenne.

ERO: Espèce Réactive de l'Oxygène.

PDI: Particules Diesels.

COV: Composé Organique Volatiles.

ATG: Analyse Thermogravimétrique.

DSC: Calorimétrie Différentielle à Balayage.

IR: Infrarouge.

UV: Ultra-Violet.

SAA: Spectroscopie d'Absorption Atomique.

MEB: Microscope Electronique à Balayage.

Introduction générale

I. TOXICITE DES HAP

Les HAP peuvent être à l'origine d'une toxicité aiguë et surtout d'une toxicité chronique.

a. Toxicité aiguë :

Les HAP contribuent fortement à la réduction du développement de tous les organes et de plus à une pigmentation locale de la peau. L'exposition simultanée aux HAP et aux UV peut provoquer une dermatite phototoxique accompagnée de conjonctivite. Cette toxicité est très modérée et aucun cas de décès n'a été rapporté. Les HAP peuvent être à l'origine d'irritations pulmonaires et d'eczéma et de troubles de l'immunité avec en particulier une diminution des immunoglobulines G et A sériques qui a été rapportée chez des salariés travaillant dans une fonderie. [1]

b. Toxicité chronique :

Des études épidémiologiques ont montré une association entre des niveaux d'expositions professionnelles élevés aux HAP chez les salariés de certains secteurs industriels (cokerie, fonderie, utilisation de dérivés de houille...) et une augmentation des risques de cancer du poumon, de la vessie et de la peau. [2] Ces cancers figurent dans le tableau des cancers reconnus comme maladies professionnelles en France.

Des effets tératogènes et toxiques pour le fœtus ont été mis en évidence chez l'animal. Chez l'homme, des études sont actuellement en cours.

1. Classification

Les HAP ont été classés pour leur cancérogénicité par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) ainsi que par l'Union Européenne (UE) (voir Tableau 1), cette dernière classification étant la seule à avoir une valeur réglementaire en milieu du travail en France. Des préparations contenant des HAP et des secteurs d'activité sont également classés par l'UE et le CIRC. Ces classifications sont établies sur la base de données épidémiologiques et le cas échéant d'études *in vivo* sur l'animal ou *in vitro*.

a. Classification du CIRC :

Groupe 1 : L'agent ou le mélange est cancérogène pour l'homme.

Groupe 2 : 2A : L'agent ou le mélange est probablement cancérogène pour l'homme.

2B : L'agent ou le mélange est un cancérogène possible pour l'homme.

Groupe 3 : L'agent (le mélange ou le mode d'exposition) est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme.

Groupe 4 : L'agent (le mélange ou le mode d'exposition) n'est probablement pas cancérogène Pour l'homme [3]

b. Classification de l'UE

Catégorie 1: Substances et préparations que l'on sait être cancérogènes pour l'homme.

Catégorie 2: Substances et préparations pour lesquelles il existe une forte présomption que l'exposition de l'homme à de telles substances et préparations peut provoquer un cancer ou en augmenter la fréquence.

Catégorie 3: Substances et préparations préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles sont insuffisantes pour classer ces substances et préparations dans la catégorie 2[4]

Tableau 1 : Classification par le CIRC et l'UE de plusieurs HAP, ou préparations et secteurs d'activités émettant des HAP

	CIRC	UE
HAP		
Benzo[a]anthracène	2B	2
Benzo[a]pyrène	1	2
Benzo[e]pyrène	2B	2
Dibenzo[a,h]anthracène	2A	2
Benzo[b]fluoranthène	2B	2
Benzo[j]fluoranthène	2B	2
Benzo[k]fluoranthène	2B	2
Chrysène	2B	2
Indéno[1,2,3,c,d]pyrène	2B	ne
Naphtalène	2B	ne
Suies	1	
Gazéification du charbon	1	1
Emissions diesel	2A	2
Emissions essence	2B	

2. Génotoxicité et cancérogénicité

L'ADN est une macromolécule biologique, support de l'hérédité, dont l'intégrité est indispensable à la survie des cellules. Suite à la bio activation des HAP, des métabolites sont formés et sont capables de modifier l'intégrité de l'ADN soit de manière directe en se liant à

l'ADN et en modifiant sa structure, soit indirectement en modifiant l'efficacité des systèmes de réparation de l'ADN ou en produisant des espèces réactives de l'oxygène (ERO) réagissant avec l'ADN. Différents marqueurs de génotoxicité sont couramment suivis chez les poissons adultes. On peut citer par exemple la formation d'adduits à l'ADN, les aberrations chromosomiques, l'apparition de mutants, de micronoyaux et d'échange de chromatide sœurs. Cependant les études portant sur les stades embryonnaires et larvaires sont rares.

Les adduits à l'ADN sont le résultat d'une attaque d'un composé électrophile sur une base de l'ADN. Une liaison covalente se forme alors. Les adduits formés par les HAP sont volumineux et peuvent conduire à une substitution de base et donc à des mutations. Par exemple les métabolites du benzo[*a*]pyrène (BaP), les BaP-diolépoxydes, sont des molécules très électrophiles qui se fixent à l'ADN et forment des adduits, mutation et cancers. Après exposition de larves de salmonidés à des sédiments naturels fortement contaminés en HAP, (Barbee et al. 2008) ont observé une induction significative des adduits à l'ADN chez les individus. Les cassures de brins d'ADN peuvent résulter d'une réparation incomplète des adduits. Ces cassures peuvent à la fois provoquer des effets aneugènes et clastogènes

. Un effet aneugène se rapporte à une anomalie du nombre de chromosome aussi appelé aneuploïdie. Il résulte d'un dysfonctionnement du fuseau mitotique.

Lors de lésions clastogènes, une cassure apparaît dans le chromosome formant un chromosome séparé qui, après division cellulaire, sera maintenu dans le cytoplasme de l'une des deux cellules filles formant ainsi un micronoyau.

Les molécules électrophiles et les radicaux libres peuvent également attaquer la structure de l'ADN en provoquant des cassures simples et double brins (liées aux ruptures des liaisons phospho-diester entre les bases) ainsi que des sites alkali-labiles (intermédiaire dans le système de réparation par excision de base). [3] [4]

I. Impact des Particules Diesels PDi sur le système respiratoire

Les Particules diesels PDi ont des effets systémiques sur la santé. Il s'avère hautement cancérigène [5]. Il est important d'appréhender le comportement des PDi dans le poumon. En effet, l'aérosol d'une ville contient essentiellement des particules carbonées fines et ultrafines issues des processus de combustion d'énergie fossile (trafic automobile, chauffage activités industrielles [6]. Deux grands types de classification sont utilisés dans la littérature selon la taille. Les particules fines PM 10 et PM 2,5 sont définies comme l'ensemble des particules

dont la taille est inférieure à 10 et 2,5 micromètres, respectivement [7]. Elle détermine la capacité de la particule à se mouvoir le long du circuit respiratoire (Figure 2) [8].

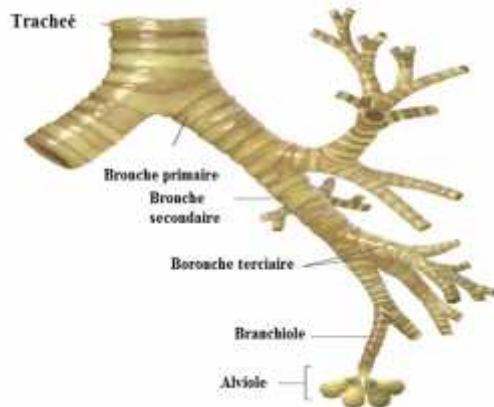


Fig. 1 Système respiratoire modèle weibel

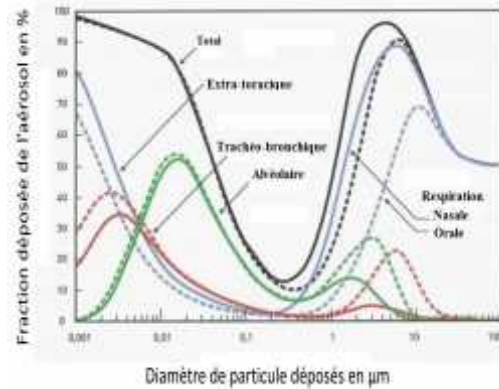


Fig. 2 Distribution des particules dans le modèle Weibel

Par ailleurs Il est admis que les grosses particules ($d > 5 \mu\text{m}$) s'arrêtent dans la région nasopharyngée et les particules de 1 à $5 \mu\text{m}$ dans la région trachéobronchiale. Les particules fines, inférieures à $1 \mu\text{m}$, peuvent atteindre les régions bronchiolaire et alvéolaire et y persister [9]. Les particules Diesel (PDi) représentent jusqu'à 80 % des émissions particulières liées au trafic routier. Leur composition est complexe. Elles sont constituées de particules carbonées élémentaires (10 à 100 nm) sur lesquelles s'adsorbe un grand nombre de composés organiques, Parmi lesquels des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des quinones, des composés hétérocycliques, des aldéhydes, les bactéries, champignons, spores, Les gaz NO_x , SO_2 , CO [10]. La concentration en particules dans l'air est aussi une donnée importante pour déterminer la nocivité d'une atmosphère [11]. Par ailleurs, le poumon humain est un système biologique hyper actif. La morphologie et la physiologie se montrent fort bien complexes. En effet, le parcours de l'air est une succession de 23 générations de bifurcations à deux branches (en moyenne 17 millions de bifurcations). Les dernières sont couvertes de structures alvéolaires (trois cent million d'alvéoles). La surface d'échange de gaz avoisine les 175 m^2 lubrifié par le surfactant physiologique [12]. Les bronches et bronchioles se divisent en deux bronches filles qui diffèrent par la taille et l'angulation. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature [13]. Ils portent sur l'évolution de l'aérosol (air – particules) dans l'espace pulmonaire statique: modèle Weibel en général (Figure 1).

La toxicité potentielle portée sur les effets mutagènes et cancérogènes des PDI. La nuisance a été prouvée mais certains mécanismes de mutagenèse sont encore à éclaircir. Les études épidémiologiques soulignent des carcinomes pulmonaires et de la vessie au sein des populations professionnellement exposée [14]. Plus récemment, les émissions des moteurs (plus particulièrement diesel) ont été impliquées en tant que facteur aggravant des affections

respiratoires telles que l'asthme ou dans l'accident cardio-vasculaire chez des sujets à risque [15].

Le rôle nocif probable des émissions particulaires et gazeuses des moteurs à combustion ainsi que l'augmentation non négligeable de ces émissions en milieu urbain ont amené à la réalisation de nombreux travaux. Certaines études se sont focalisées :

- 1) sur la nature physico-chimique de ces émissions et sur les conséquences biomécaniques qu'elles impliquent ;
- 2) sur l'influence de ces émanations dans la physio pathogénie des affections tumorales ou inflammatoires.

La toxicité des émissions des moteurs diesel est liée à leur phase inorganique et à leur phase organique, source de composés volatils se diffusons dans les voies aériennes pulmonaires. La structure et le comportement à l'échelle méso - scopique influe sur de nombreuses propriétés du matériau : mécaniques, optiques, électriques, thermiques, physico-chimiques, écoulement, ... Caractérisé par : la forme des particules, leur distribution en taille, la densité de particules, leur arrangement structural, la forme des domaines (pores, ...), les fractions volumiques Φ_1 , Φ_2 , la surface spécifique, l'arrangement structural des phases ...

Chapitre 1 :

Particules diesels

I.1. Formation des PDI

I. 1. 1. Introduction

Le potentiel cancérogène des gaz d'échappement des moteurs Diesel fait l'objet d'une préoccupation croissante [16] La crainte est fondée sur des études épidémiologiques. L'étude menée par le *National Cancer Institute / National Institute for Occupational Safety and Health* des Etats-Unis, rapporte le risque accru de décès par le cancer du poumon chez les travailleurs exposés.[17] Les PDI sont formés en grande majorité par la pyrolyse (décomposition thermique) et la pyrosynthèse (recombinaison en produits nouveaux) lors de la combustion incomplète des matières organiques. [18] La combustion induit la formation du carbone atomique d'autres particules sont formées : CO, CO₂, NO_x, SO₂, les HAP. L'oxydation des produits organiques génère des aldéhydes cétones, phénols, alcools et acides organiques. Les NO_x réagissent avec les HAP pour conduire aux Nitro-HAP. Devant ces processus chimiques dont l'impact sur la santé et l'environnement est démontré.

I. 1. 2. Structure des particules diesel « PDI ».

La suie est formée de particules plus petites ou sphérules [19]; la taille des sphérules varie entre 10 et 80 nm de diamètre [20].

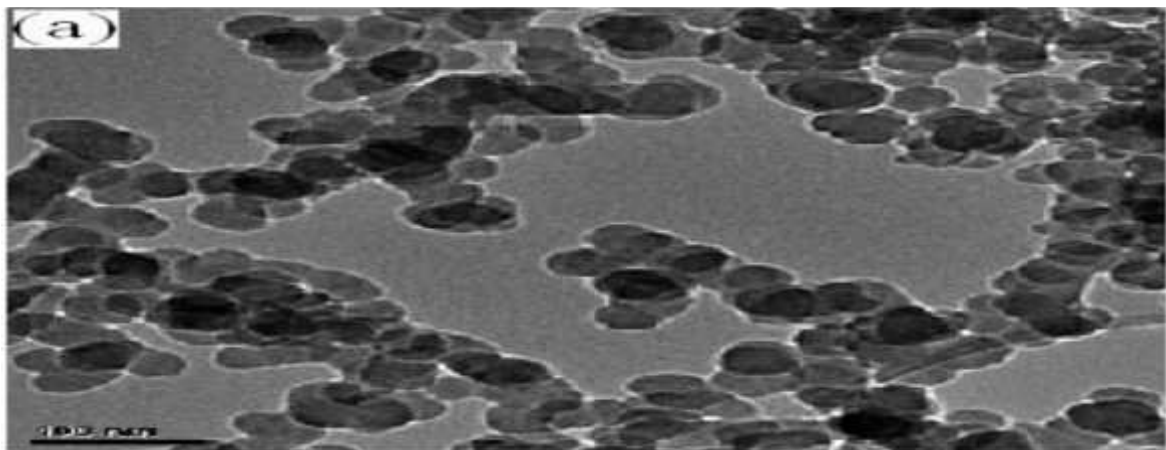


Figure I. 1: Image de PDI obtenue par la microscopie électronique à transmission à haute résolution.

I. 1. 3. Formation des particules primaires et processus d'accumulation des HAP.**I. 1. 3. 1. Phase Minéralisation des hydrocarbures à haute température**

Les rayons X révèlent une structure hexagonale d'atome de carbone. La superposition des structures forme des cristallites. [21]

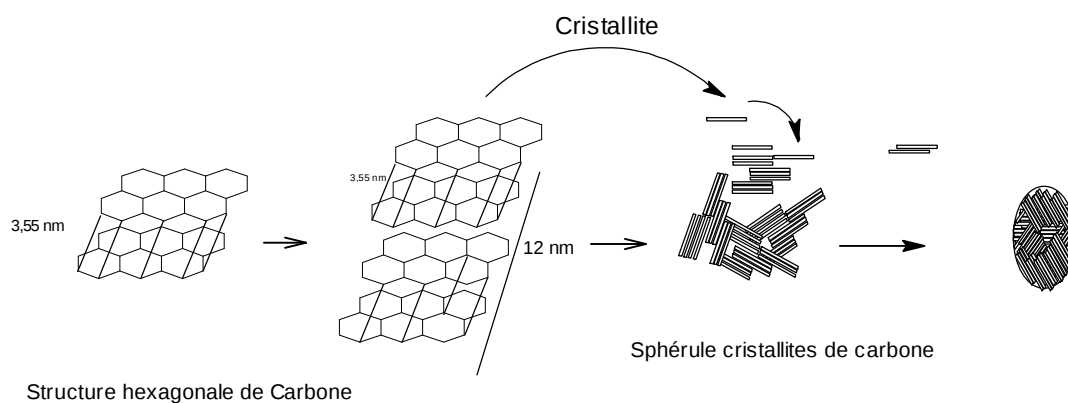


Schéma I 1: Formation de sphérules à haute température

I. 1. 3. 2 Phase Polymérisation

Les études théoriques des modèles des composés poly aromatiques à mis en évidence le tissage polymérique de ces systèmes.

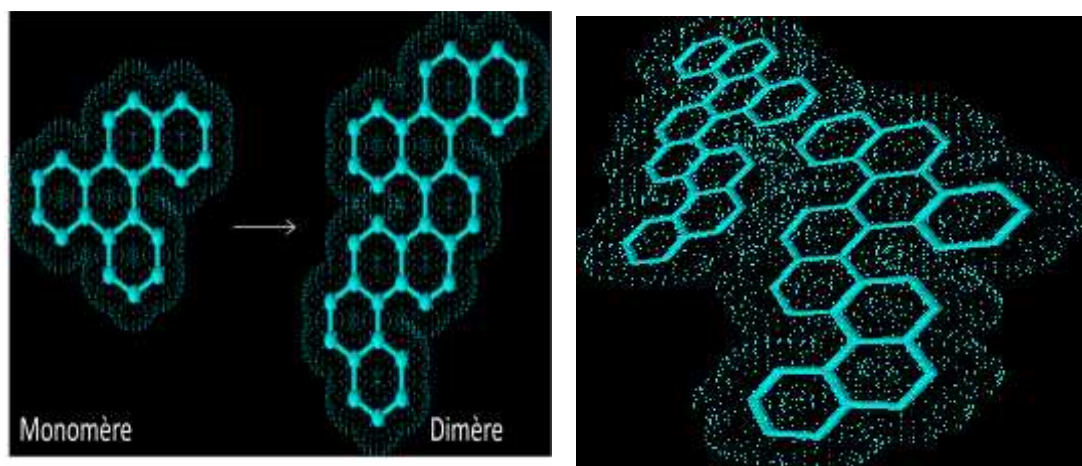
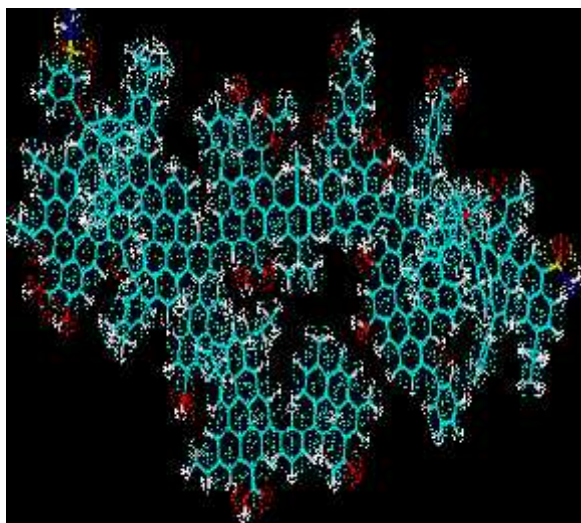
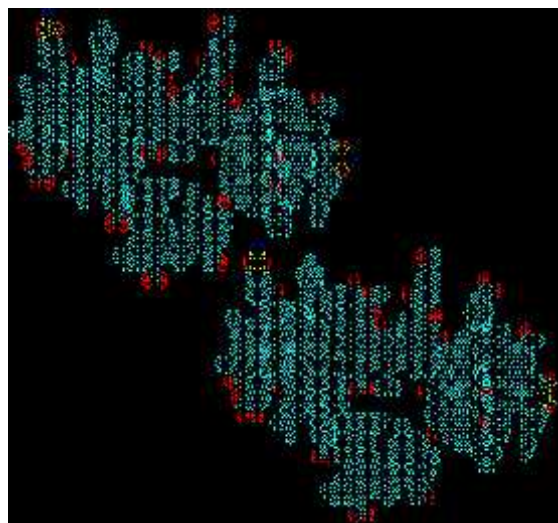


Schéma I. 2 : polymérisation des HAP



Polymère

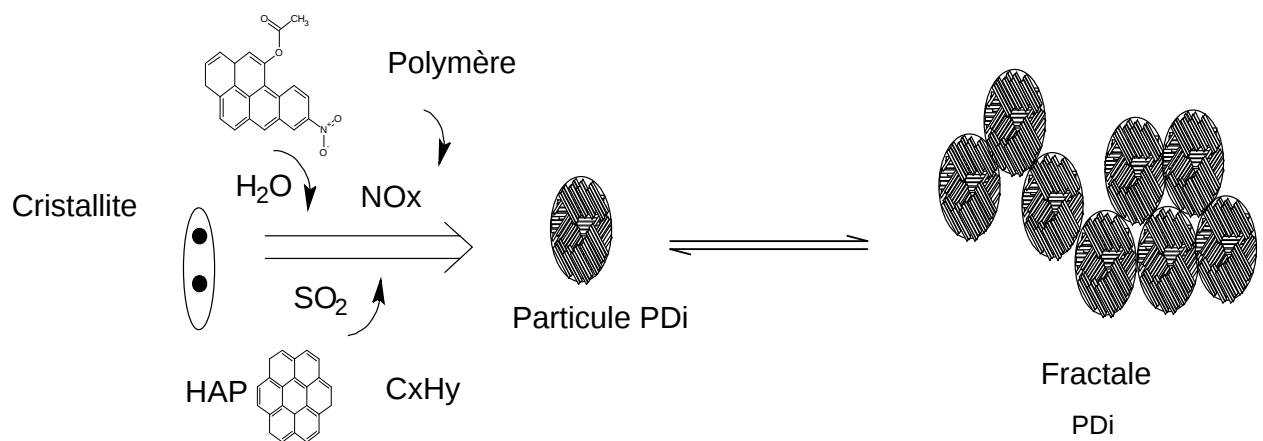


condensation de polymères

Schéma I. 3 : Polymérisation des HAP

I. 1. 3. 3. Phase Formation de la particule de suie

Bien des détails dans les étapes de formation des HAP et de la formation des suies soient encore peu connus, il y a un consensus quant à l'approche globale des étapes impliquées: [22]



Polymères et cristallites forment la particule

Les particules forment des fractales

Schéma I. 4: Formation des PDI

I. 1. 4. Les phénomènes chimiques

I. 1. 4. 1. Mécanisme de formation des HAP

L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme de formation des HAP est la formation du premier noyau aromatique: le benzène (C_6H_6). Les structures saturées présentes dans les carburants peuvent, aux hautes températures régnant dans les flammes, donner lieu à des réactions de déshydrogénation conduisant à la formation de radicaux vinyles qui eux-mêmes pourront se transformer en acétylène, après déshydrogénation. Selon le **schéma I.5**, l'addition de molécules d'acétylène pour former des chaînes acétyléniques à 6 atomes de carbone aboutissent à la cyclisation pour former le radical phényle qui se stabilise ensuite en benzène par addition d'hydrogène

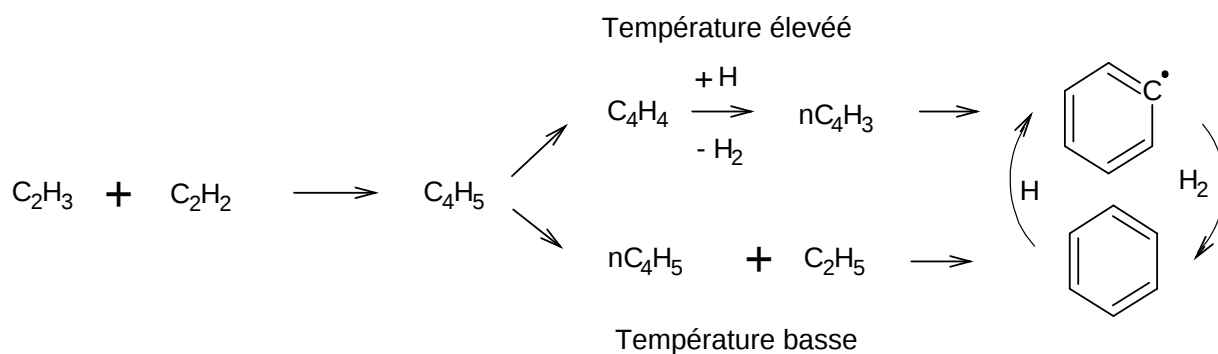


Schéma I. 5: mécanisme de formation du benzène

I. 1. 4. 2. Croissance des anneaux aromatiques

Une fois formé, des cycles aromatiques augmentent par un procédé en deux étapes séquentielles: H-abstraction qui active les molécules aromatiques, et l'addition d'acétylène qui se propage à la croissance moléculaire et la cyclisation des HAP (Schéma I.8).

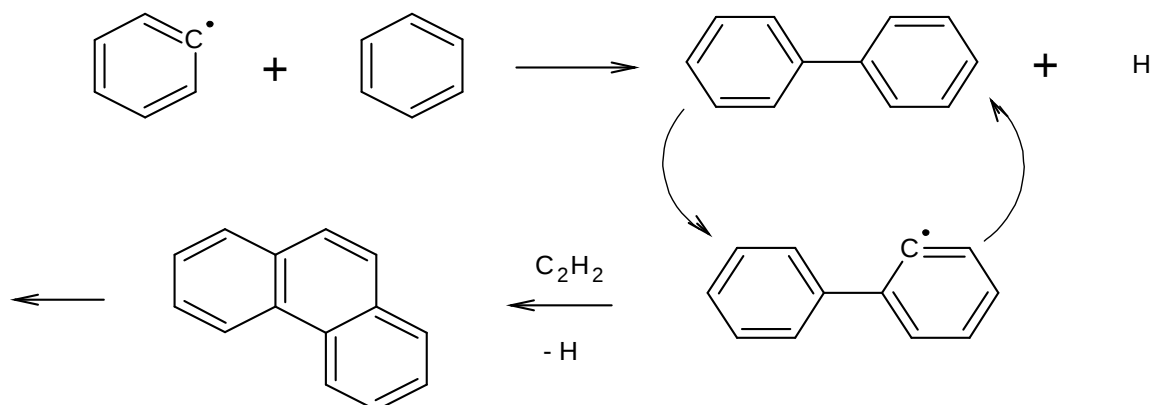


Schéma I. 6: mécanisme de formation des HAP

- Le benzène est formé par la combinaison des radicaux propargyle produisant du benzène ou un groupe phényle Schéma I. 7.

Remarque : a suggéré que le benzène est formé par la combinaison des radicaux propargyle produisant du benzène ou un groupe phényle Schéma I.7.

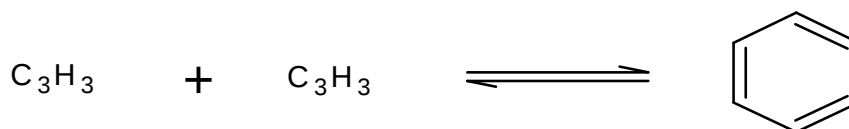


Schéma I. 7: mécanisme de formation du benzène voie propargylique

I. 1. 4. 3. Réaction de migration :

Une nouvelle version théorique rapporte la voie des cycles à cinq carbones

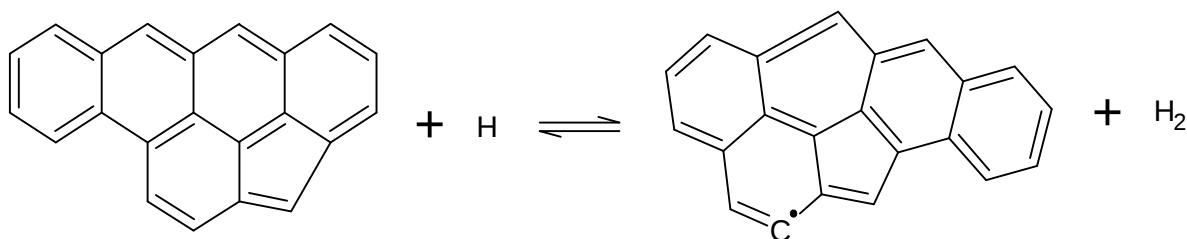


Schéma I. 8 : Le réarrangement ou la réorientation

I. 2. Les NO_x et les HO_x

I. 2. 1. Le Modèle de Formation de NO_x

Le mécanisme de "NO thermique" désigne la réaction entre le N₂ de l'air et les molécules O₂ et OH que l'on trouve en forte concentration dans les produits de combustion. La dissociation de la molécule N₂ n'est significative qu'au delà de 1600 K.

Sous la dénomination d'oxydes d'azote (NO_x) sont regroupés le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Les NO_x dits thermiques qui sont dus à l'oxydation à haute température de l'azote par l'oxygène, tous deux présents dans l'air. La proportion de NO₂ représente généralement 10 à 20 pour cent de la totalité des émissions d'oxydes d'azote. Le NO produit pendant la combustion résulte de l'oxydation de l'azote Atmosphérique suivant le mécanisme de production mis en évidence par [23]. Il est accepté généralement que les principales réactions qui gouvernent la formation de NO est 0

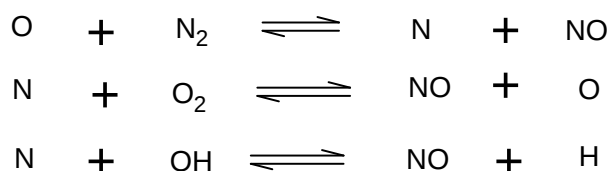


Schéma I.9 : réaction de formation du NO et O

I. 2. 2. Le système chimique O₃/NO_x/COV

L'ozone est étudié à l'échelle locale où sa présence en concentration élevée dans les basses couches de la troposphère est nocive pour la santé humaine (notamment par irritation des voies aériennes supérieures). [24]

L'ozone n'est pas directement émis mais produit chimiquement dans l'atmosphère (espèce secondaire). C'est une espèce relativement stable. son temps de vie chimique est de l'ordre de une à quelques semaines; il est de quelques mois en situation hivernale aux latitudes moyennes [25]. L'oxydation photochimique des composés organiques volatils (et du CO) en présence d'oxydes d'azote (NO_x) est une source majeure d'ozone, aussi bien aux échelles locale et régionale que globale. Ces deux familles de composés constituent donc les précurseurs chimiques de l'ozone.

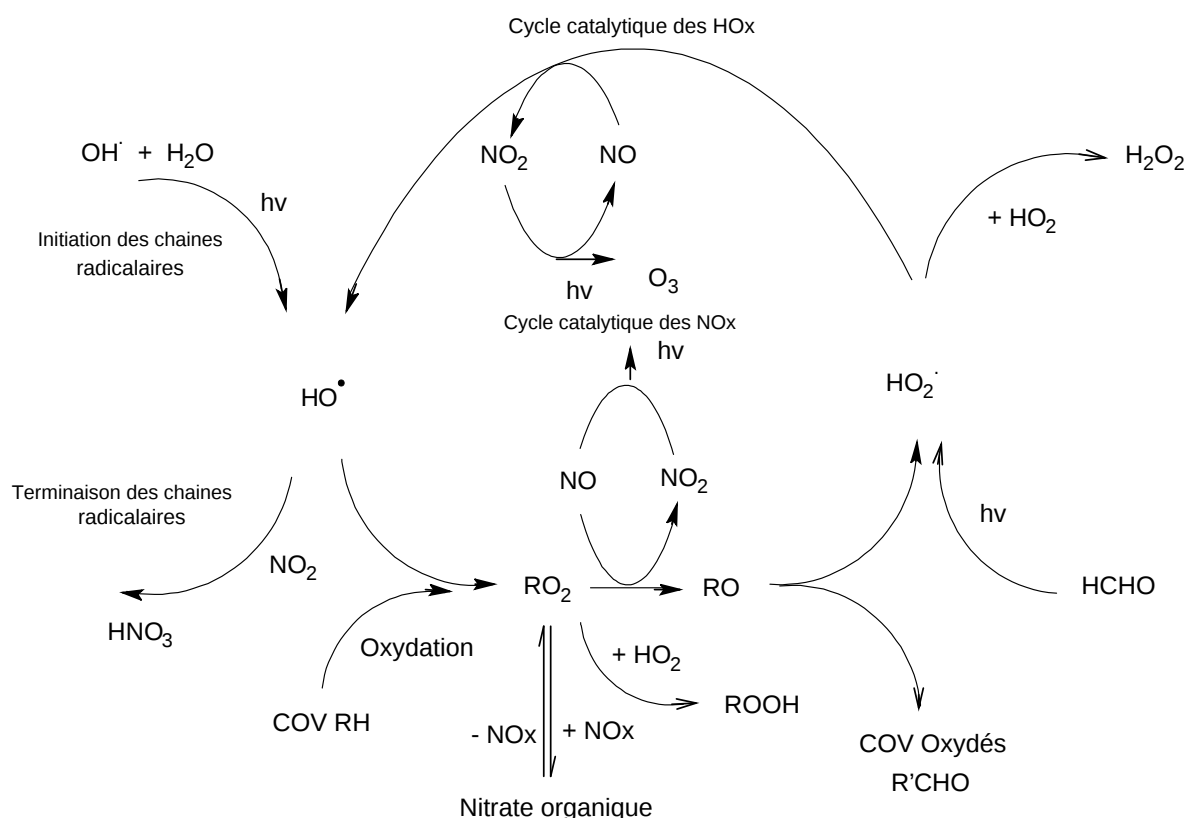


Schéma I. 10 : Représentation des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique

I. 2. 3. Les Composés Organiques Volatils (COV)

Cette famille regroupe en fait une très grande diversité de composés (typiquement plusieurs centaines d'espèces). Les COV sont principalement des hydrocarbures d'origine primaire, liés aux activités biogéniques et anthropogéniques, et en proportion évidemment dépendante du milieu considéré. A l'échelle globale, $\approx 90\%$ des hydrocarbures émis dans la troposphère provient de sources naturelles.[26] leur temps de vie très variable, allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives à plusieurs années pour les COV les moins réactifs. Leurs concentrations varient typiquement de l'ordre de quelques dizaines de ppb (rapport de mélange exprimé en équivalent atome de carbone) en milieu éloigné de sources intenses d'émission à plusieurs centaines de ppb en milieu urbain.[27]

I. 2. 4. Les HOx

Cette famille regroupe les radicaux OH , HO_2 et l'ensemble des radicaux peroxydes organiques (RO_2). Le radical OH est l'oxydant majeur de l'atmosphère et contrôle directement le temps de vie des COV et des NO_x . Les radicaux peroxydes (HO_2 , RO_2) assurent la conversion de NO en NO_2 et sont donc responsables de la production d'ozone.

Les HOx constituent en pratique le moteur chimique : il s'agit d'espèces extrêmement réactives (tout particulièrement OH), présentes en quantité d'ultra trace et associées à des temps de vie de l'ordre de la seconde. Ces espèces sont imbriquées dans un cycle d'inter conversion, et donnent naissance à des mécanismes d'oxydation radicalaire en chaîne longue.

I. 2. 4. 1. Oxydation des alcanes

Le plus simple des alcanes (un carbone) est le méthane. C'est un gaz à effet de serre qui réagit très lentement avec OH. son mécanisme d'oxydation étant simple, il permet de décrire de manière simple le modèle conceptuel de l'oxydation des autres alcanes plus réactifs.

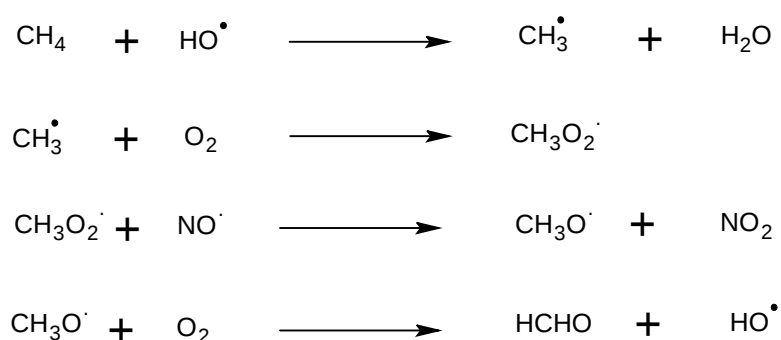


Schéma I. 11 : mécanisme d'oxydation du méthane

Les alcanes plus complexes, suivent des schémas d'oxydation semblables. Notons RH un alcane (donc, R = CH₃ pour le méthane)

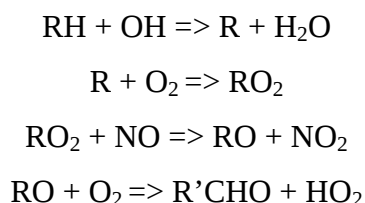
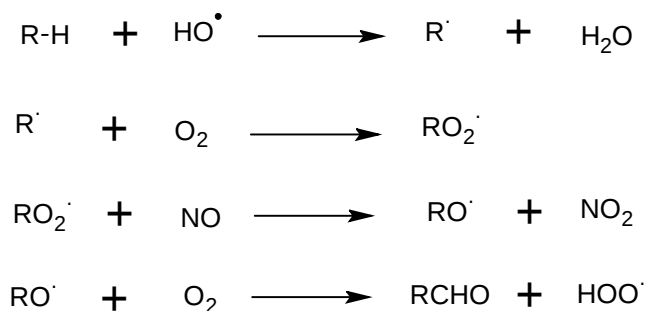


Schéma I. 12 : mécanisme d'oxydation des alcanes

où R' comporte un carbone de moins que R

Les alcanes peuvent aussi être oxydés par les radicaux NO₃. Le schéma réactionnel est semblable à celui de l'oxydation par OH, car le radical NO₃ arrache aussi un atome d'hydrogène de l'alcane pour se stabiliser en formant l'acide nitrique, HNO₃.

Schéma I.13 : Oxydation des alcane par les radicaux NO_3 **I. 2. 4. 2 Oxydation des alcènes**

L'oxydation des alcènes diffère de celle des alcanes en raison de leur liaison double carbone-carbone qui est un site d'attaque plus propice non seulement pour les radicaux (OH et NO_3), mais aussi pour l'ozone. Par conséquent, au lieu d'arracher un atome d'hydrogène de la molécule organique, les radicaux (et l'ozone) vont s'attacher à l'un des carbones de la liaison double. On a donc pour OH le schéma réactif suivant en prenant l'exemple le plus simple qui est l'éthylène (deux carbones, aussi appelé éthène)

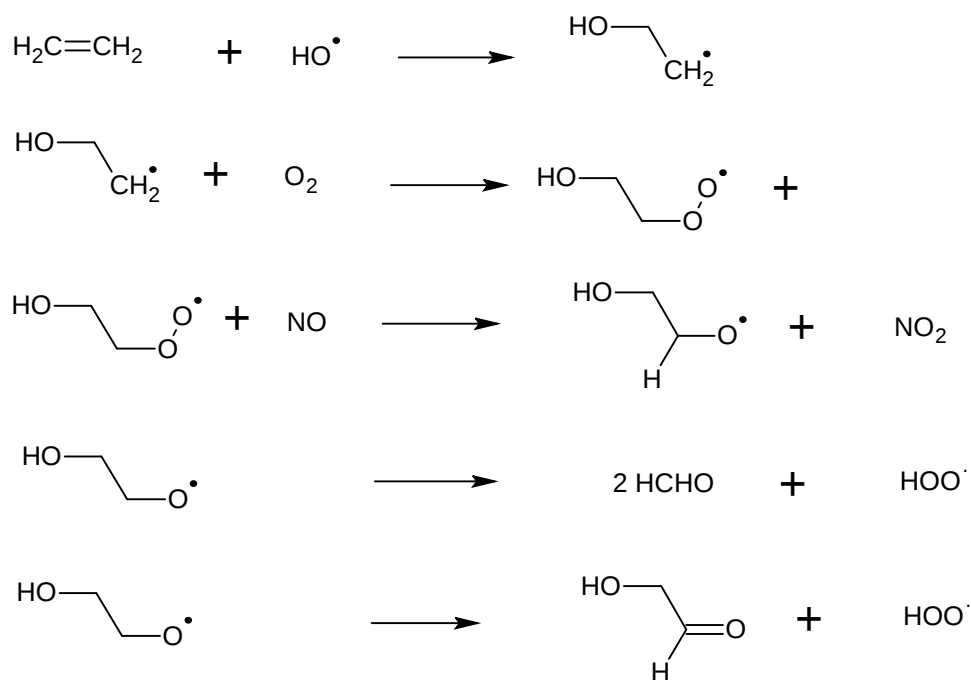


Schéma I.14 : mécanisme d'oxydation des alcènes

I. 3. Les oxo-HAP et les nitro-HAP

I. 3. 1. Les HAP Oxygènes (O-HAP)

Les O-HAP secondaires sont formés dans l'atmosphère à partir des HAP par :

La famille des dérivés oxygénés des HAP (O-HAP) regroupe à la fois des composés de type cétone *que* de type hydroxylé (OH-PAH). Ils peuvent avoir une origine primaire ou secondaire. Les O-HAP primaires sont notamment émis par les processus de combustion véhiculaires, résidentiels (dont la combustion du bois) mais aussi par les activités d'incinération de déchets et de production de charbon de bois. [28]

I. 3. 1. 1. ASPECTS TOXICOLOGIQUES

Les O-HAP sont des composés toxiques en raison de leurs propriétés mutagènes dites directes car ils ne nécessitent pas d'activation enzymatique préalable pour exprimer leur potentiel mutagène. Les O-HAP de type cétone sont ceux qui semblent le plus mutagène / sdfgret sont donc ceux qui ont été le plus étudiés. [29]

I. 3. 1. 2. SOURCES DES O-HAP

I. 3. 1. 2. 1. Ozonation

Les produits issus de ces réactions d'ozonolyse peuvent être des ozonides primaires et secondaires, des radicaux libres (Criegee, hydroxyles, alkyles, hydroperoxydes, alkoxydes), des hydroperoxydes, des peroxydes d'hydrogène, des peroxy-hémiacétals, des époxydes, des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, etc.), des cétones (acétone, etc.), des acides (acide formique, etc.), des composés polyfonctionnels ou bien encore des aérosols organiques secondaires. [30]

I. 3. 1. 2. 2. Ozonolyse de la double liaison

La réaction d'ozonolyse a été découverte par Harries en 1903. Elle a été largement utilisée pour localiser la position des doubles liaisons des composés éthyléniques dans les molécules organiques. Une ozonolyse est la réaction d'un alcène avec une molécule d'ozone.

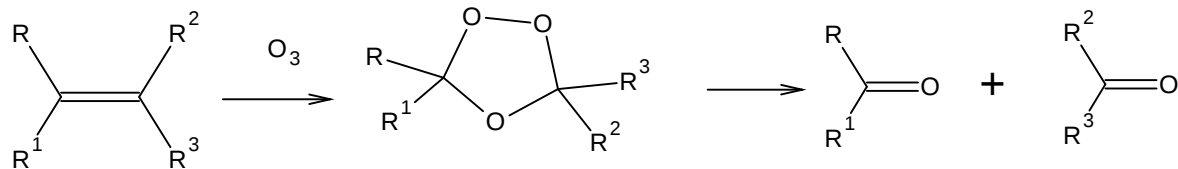


Schéma I.15 : réaction d'ozonolyse d'un alcène par Harries en 1903

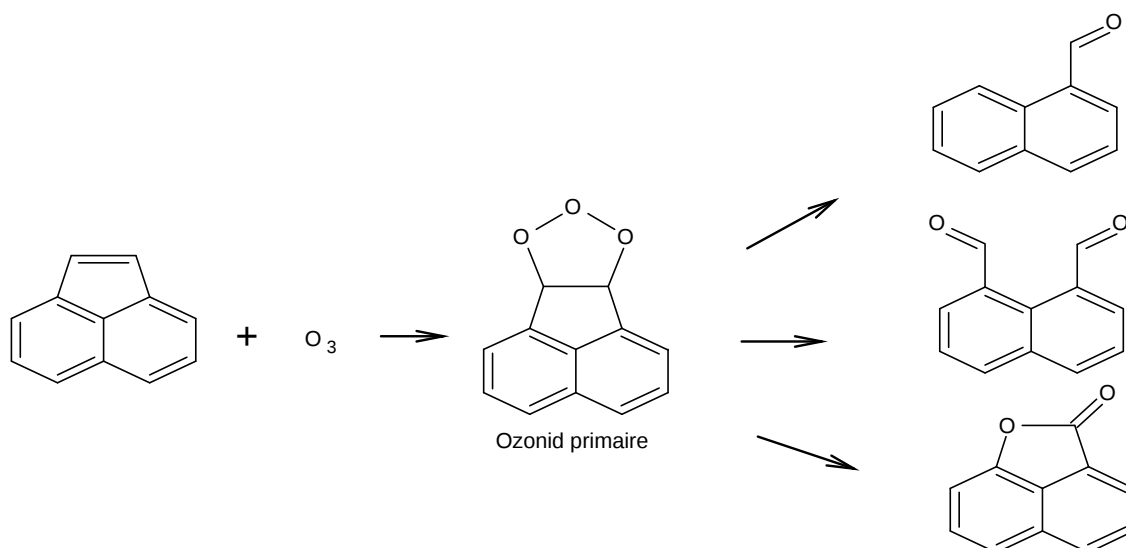
I. 3. 1. 2. 3. Mécanisme d'oxydation des HAP par l'ozone [31]

Schéma I. 16 Mécanisme d'oxydation des HAP par l'ozone

- Les HAP oxygénés (O-HAP) ont également été beaucoup moins étudiés que les HAP. Ils sont formés d'un HAP sur lequel un groupement oxygéné (aldéhyde, cétone, hydroxyle, acide carboxylique...) a été fixé.

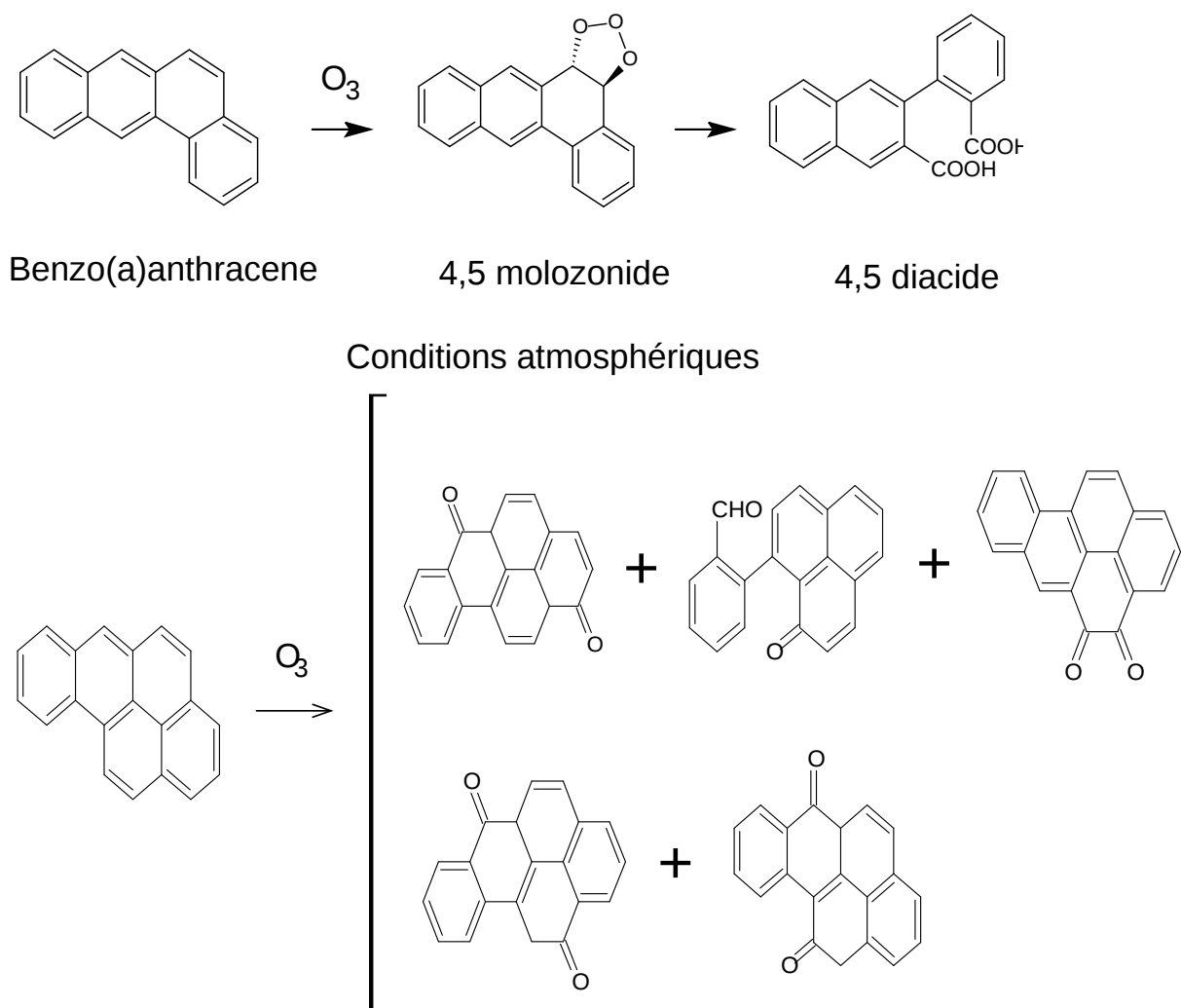


Schéma I. 17 : Mécanisme d'oxydation des HAP par l'ozone

I. 3. 2. LES NITRO-HAP.

Les Nitro-HAP primaires sont formés directement pendant la combustion par un processus de nitration électrophile des HAP en présence de NO_2 . Ainsi, tout comme les HAP, les Nitro-HAP sont présents dans les émissions véhiculaires (principalement diesel) [32]

Les Nitro-HAP secondaires sont formés in situ dans l'atmosphère par réaction avec les oxydants atmosphériques (OH , NO_2 , NO_3 , N_2O_5). Ils peuvent à la fois être formés en phase gazeuse et en phase hétérogène (gaz/particule). Les processus de formation des Nitro-HAP sont différents selon que les réactions se produisent en phase homogène gazeuse [33].

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Nitro-HAP) sont des dérivés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les HAP sont présents dans l'environnement sous

forme de mélange avec HAP mères et des centaines d'autres composés organiques. NitroPAHs sont habituellement présents en petites quantités (de 2 ordres de grandeur) que les HAP. Ils se forment à partir des HAP Parents selon au moins deux processus :

✓ Nitration electrophyle au cours de la combustion dans l'atmosphère :

- Le jour par addition de radicaux hydroxyles sur les HAP, suivie d'une réaction avec NO_2 et de la perte d'une molécule d'eau.
- La nuit, par addition de radicaux nitrates sur la HAP suivie d'une réaction avec les NO_2 avec élimination de l'acide nitrique [34]

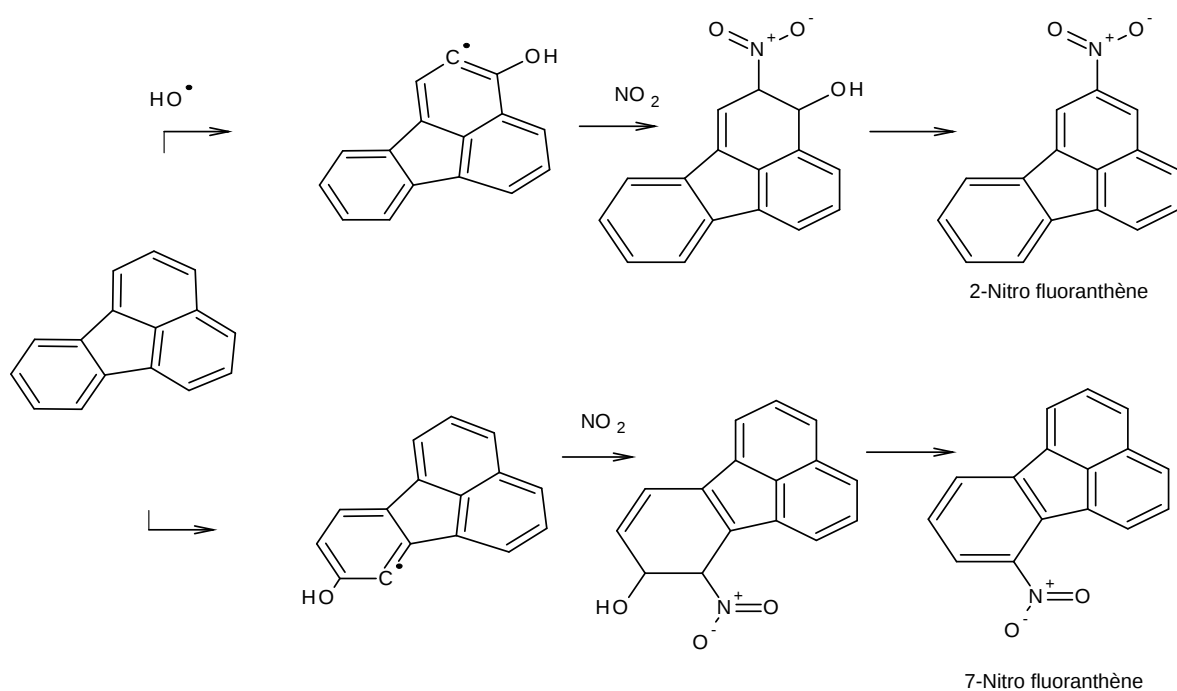


Schéma I. 18: Mécanisme d'oxydation du fluoranthène par OH le jour

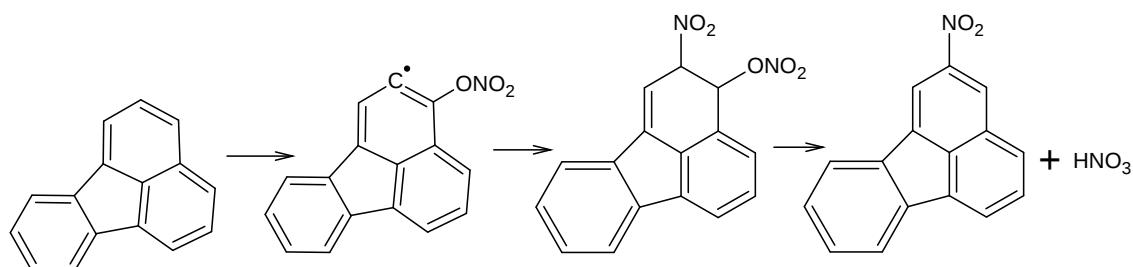
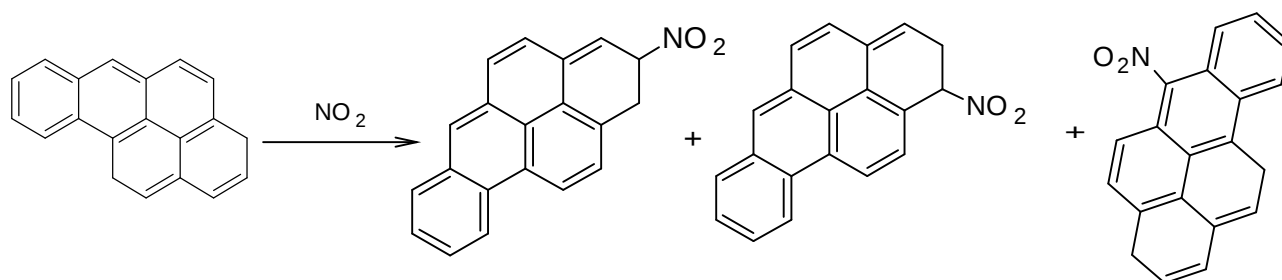


Schéma I. 19: Mécanisme d'oxydation du fluoranthène par OH de nuit

Mécanisme d'oxydation du b(a)p par NO_2 Schéma I. 20 : Mécanisme d'oxydation du B(a)P par NO_2

Les HAP nitrés (Nitro-HAP) sont issues des composés HAP parent par addition d'un NO_2 . L'ajout de NO_2 se fait par nitration électrophile au cours de processus de combustion [35]. La formation des N-HAP dans l'atmosphère par réactions en phase gazeuse ou hétérogènes via différents processus. Le jour, la formation des Nitro-HAP se déroule par ajout de radicaux (OH) hydroxyles suivie de l'addition de NO_2 et l'élimination d'une molécule d'eau. La nuit, la réaction est initiée par le radical nitrate, suivi de l'addition de NO_2 et la perte d'acide nitrique (HNO_3).

les particules NO_x (gazeux) réagissent avec les HAP adsorbés sur des particules en présence d'acide nitrique. Ces réactions en l'absence d'acide nitrique ont longtemps été décrites comme négligeables [36]. Cependant, des études ont récemment montré que la nitration du pyrène et du benzo[a]pyrène adsorbés sur des particules de silice pouvait conduire à la formation de Nitro-HAP, en présence de NO_2 seul [37].

- La photo-dégradation: dégradation de certains polluants sous l'action des rayons U.V.

I. 3. 2. 1. ASPECTS TOXICOLOGIQUES

les Nitro-HAP présentent un potentiel mutagène et cancérigène plus important que leurs HAP [38]. Contrairement aux HAP, les dérivés nitrés ne nécessitent pas d'activation enzymatique pour induire une réaction *in vivo*.

Dans l'état actuel des connaissances scientifiques, aucun Nitro-HAP n'est reconnu par l'IARC comme un cancérigène certain pour l'homme, cependant, récemment, l'IARC a revu le classement de plusieurs de ces composés comme des substances cancérigènes probables (2A) et possibles (2B) (IARC, 2013) (Tableau 1). Il est important de noter qu'une

substance classée en 2A signifie que les effets sont certains chez l'animal mais qu'il n'y a pas assez de données disponibles pour affirmer la survenue chez l'homme.

I. 4. Voies de la métabolisation

I. 4. 1. Voies de la métabolisation du naphthalène

Le naphthalène se distribue dans les tissus graisseux et sa présence a été détectée dans le lait maternel [39]

Le métabolisme du naphthalène a été étudié *in vitro* et *in vivo* chez l'animal. La première phase, catalysée par les mono-oxygénases à cytochrome P450, est une oxydation produisant un époxyde électrophile intermédiaire. Cette phase se déroule dans le foie mais aussi dans d'autres tissus comme les yeux ou le poumon. Elle est suivie soit d'une hydratation et d'une réduction qui aboutit à la formation de naphthoquinones, soit d'un réarrangement en naphhtols qui sont conjugués ou hydratés en naphtho quinones, soit d'une conjugaison avec le glutathion et la cystéine en dérivés mercapturiques.

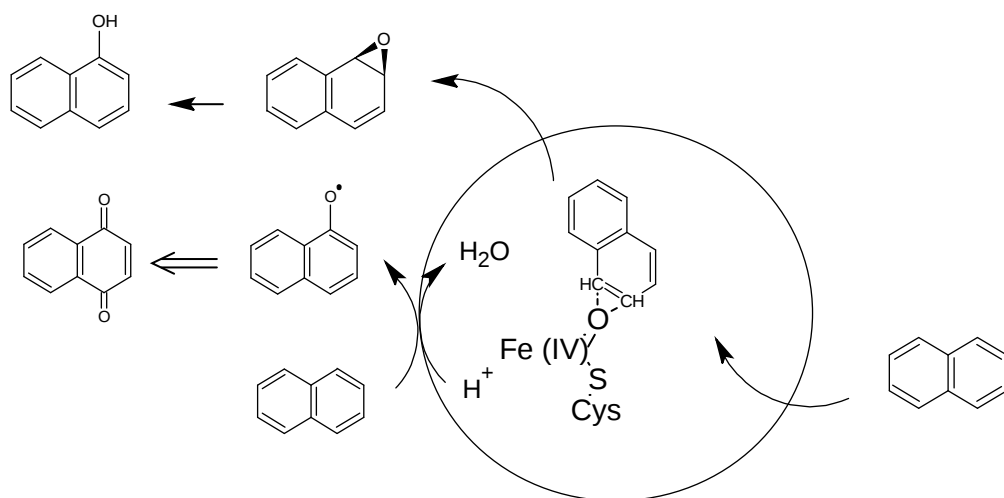


Schéma I. 21 : réaction du naphthalène dans le tissu graisseux

Les individus déficients en glucose-6-phosphate déshydrogénase constituent une population sensible tout comme les enfants. Il semble que la toxicité du naphthalène soit liée à la formation de quinones par la voie du 1- naphhtol. Les tissus peuvent avoir une sensibilité variable aux métabolites du naphthalène [40]. La majorité du naphthalène absorbé semble être éliminée sous forme de divers métabolites dans les urines.

I. 4. 2. Les métabolites de naphthalène:

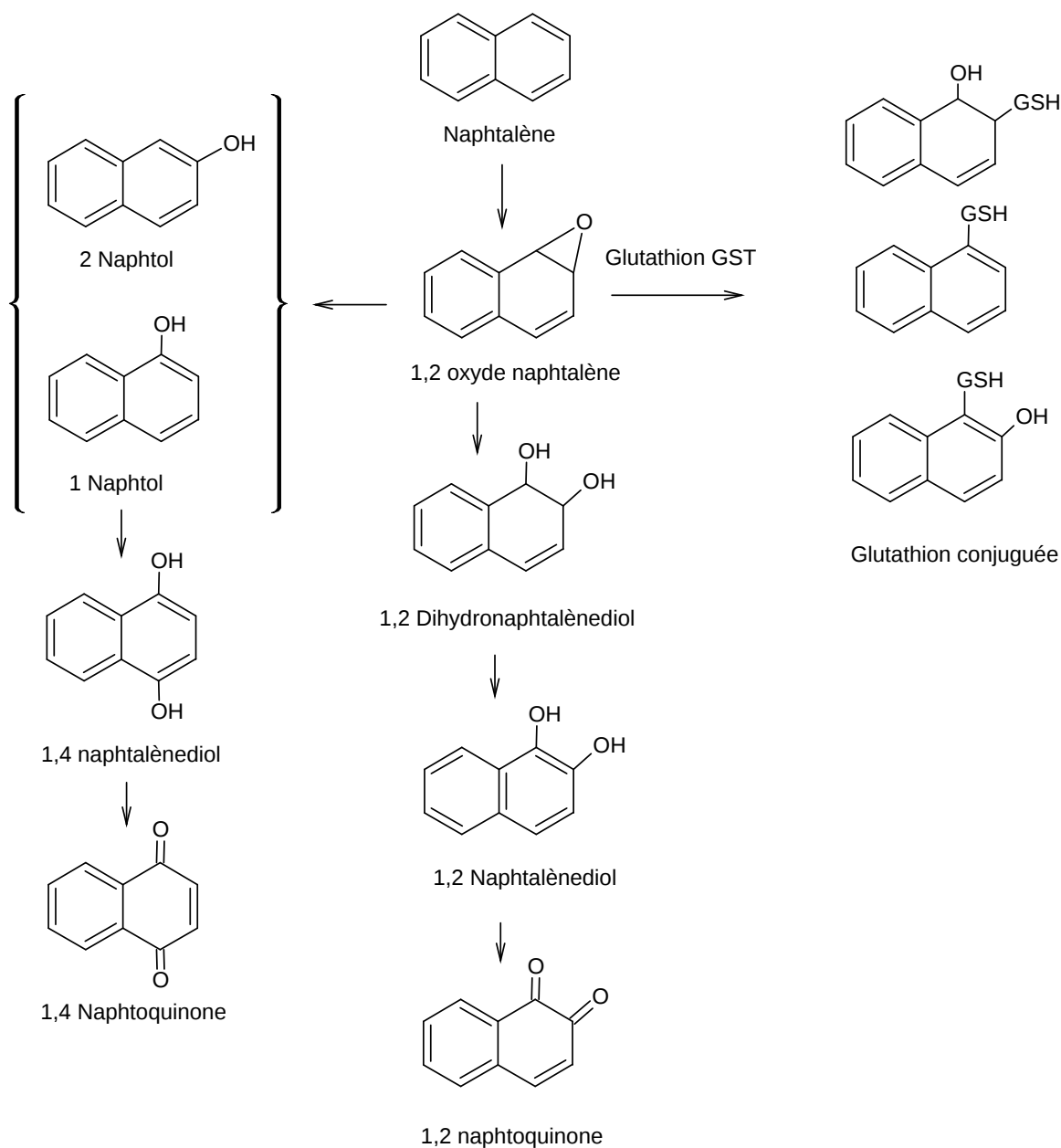
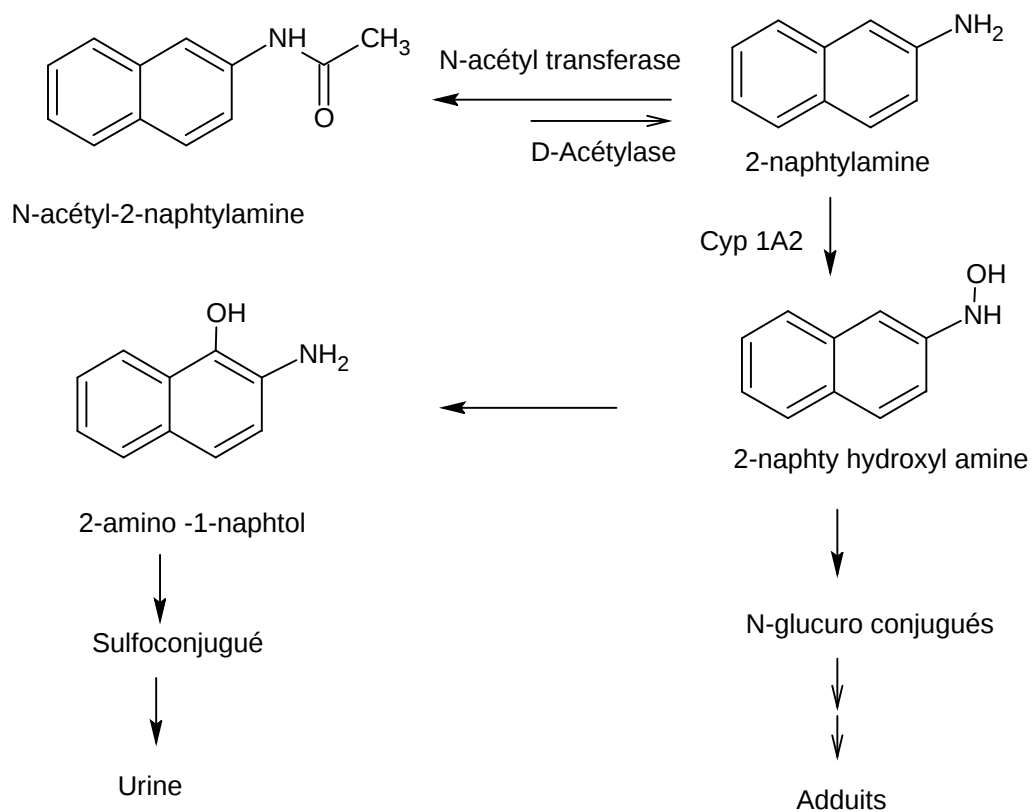


Schéma I. 22: métabolites du naphthalène

L'époxydation microsomiale représente la principale des biotransformations des alcènes. L'époxyde ainsi formé est instable (forte tension de cycle), il évolue en alcool (la réaction peut être facilitée par une enzyme: l'époxyde hydrolase [EH] cytotologique), est conjugué au glutathion (spontanément ou par catalyse par les glutathion transférases [GSH-t] cytotologique ou microsomiales) ou se fixe de façon covalente aux sites nucléophiles de la cellule (azote de la lysine, thiols des protéines, azote en position 7 de la guanine).

I. 4. 3 Métabolisme de la 2-naphtylamine



Cyp 1A2 Mono oxygénase cytochrome

Schéma I.23 : réaction de la 2-naphtylamine avec les protéine

I. 4. 4. Voies de la métabolisation du phénanthrène

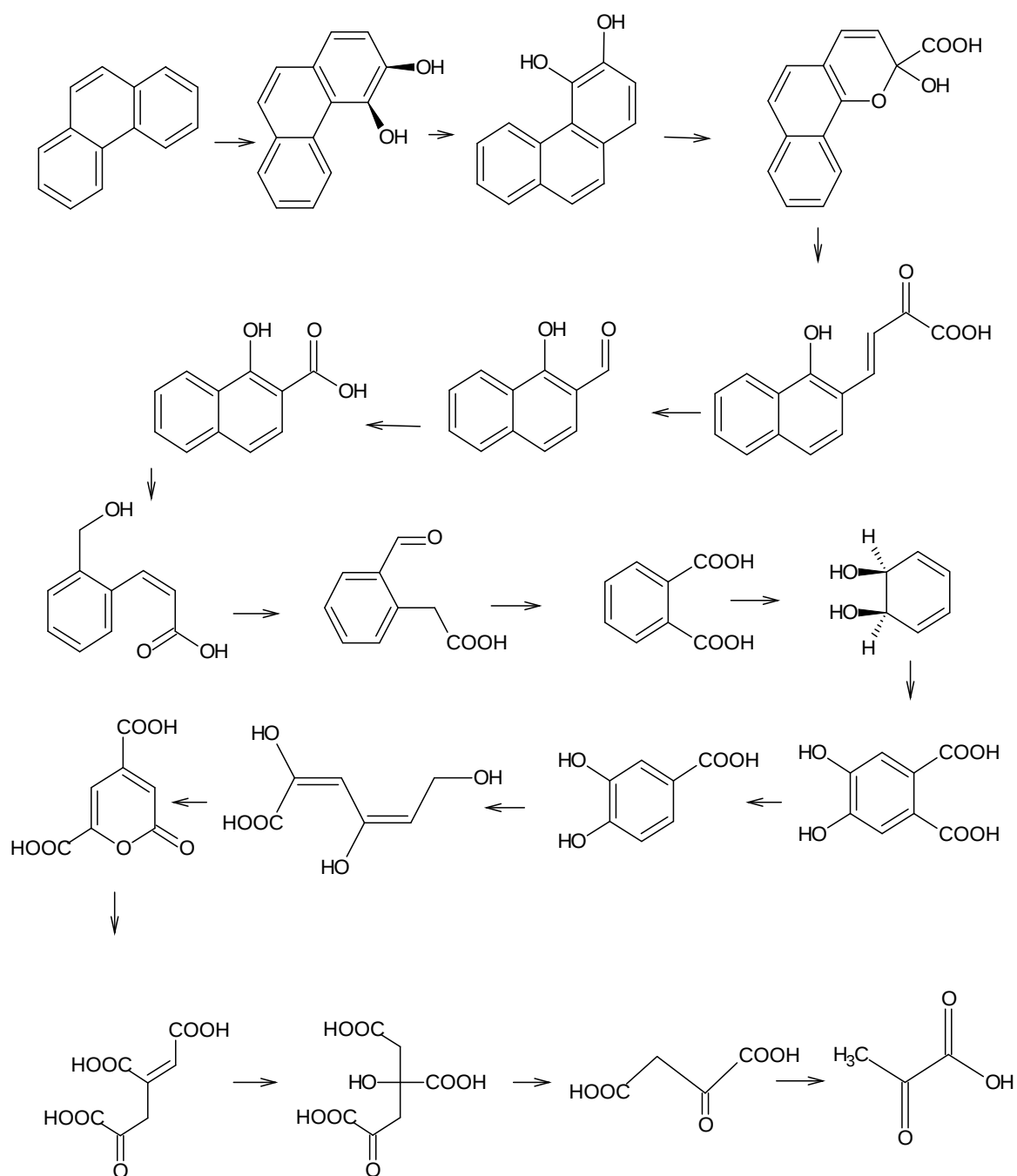


Schéma I.24 : réaction du phénanthrène avec le tissu graisseux

Conclusion

Chapitre 2 :

Matériels et méthodes

II. 1 Introduction

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des particules diesels. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes;

II. 2. Microscopie électronique à balayage [41, 42] :

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon. La figure II.7 illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

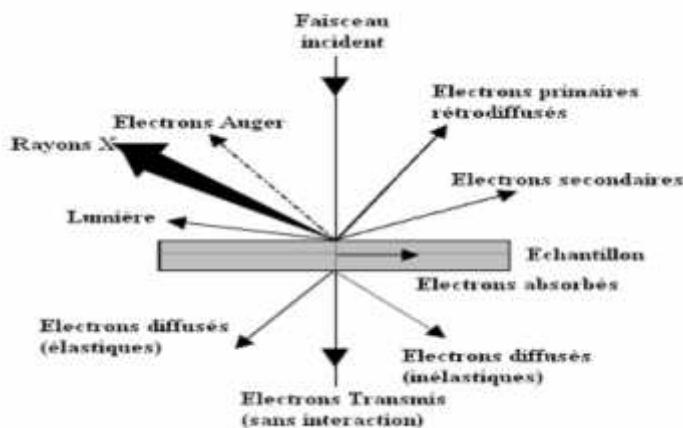


Figure II.1 : Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un Faisceau d'électrons et un échantillon.



Figure II. 2 : microscope électronique a balayage

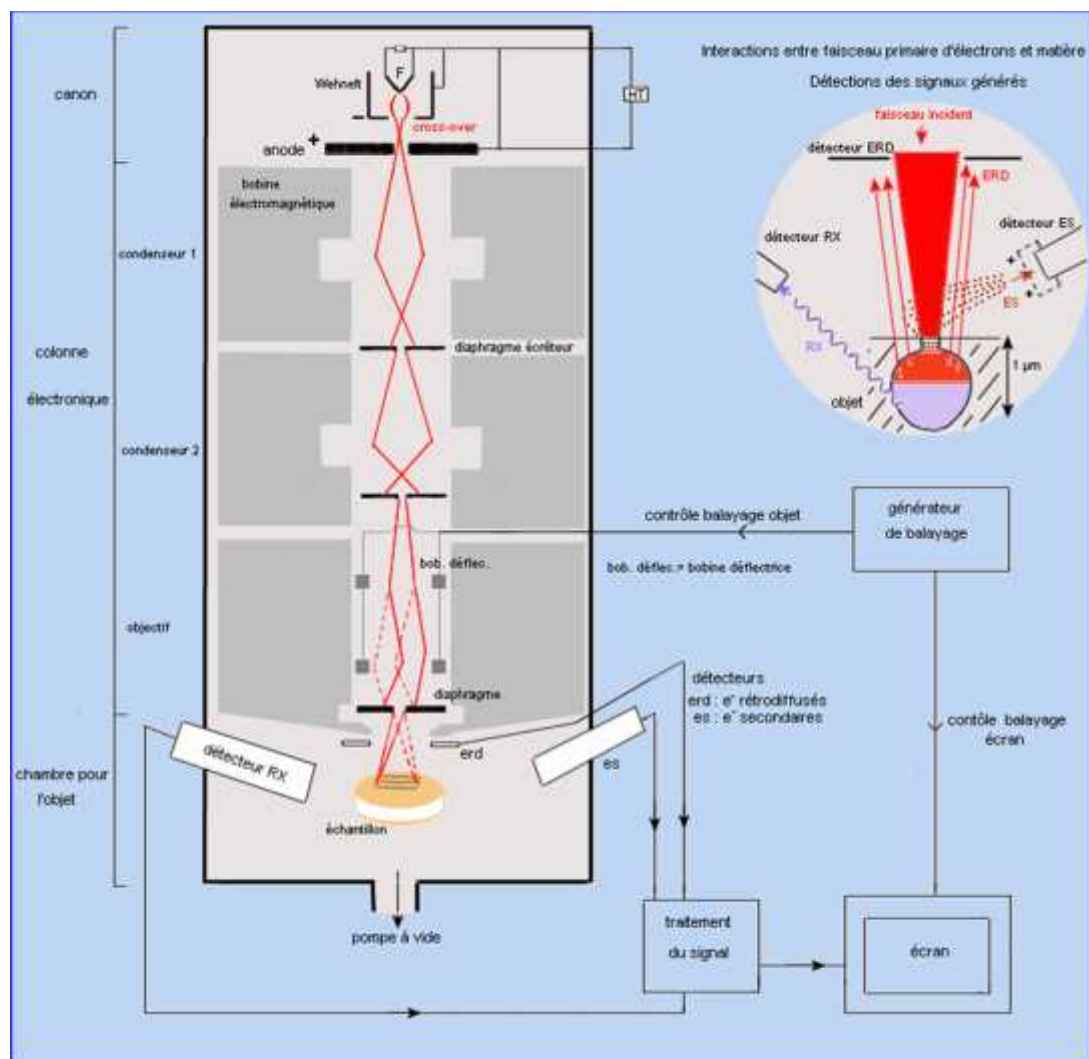


Figure II. 3 : principe de l'appareil MEB

II. 3. La granulométrie par diffraction laser [43] :

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraîne en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire.

II. 3. 1. Principe

Basé sur le principe de la direction de la lumière, les grains en suspension dans l'eau diffractent une lumière émise par un faisceau laser. La taille des particules modifie la répartition spatiale de la lumière qui est enregistrée par des photos. La proportion de chaque classe dimensionnelle est alors déterminée. Cette méthode, très précise, est toutefois limitée par la longueur d'onde du faisceau laser et par la transparence des grains. Il est nécessaire que les grains soient suffisamment opaques et d'une taille supérieure à celle de la longueur d'onde de la lumière. Si on prend en compte la diffusion et la réflexion de la lumière par les grains, les mesures de taille de grain nettement plus faible peuvent être réalisées. Les plus récents granulomètres par diffraction laser utilisent ce principe.



Figure II. 4 : granulomètre par diffraction laser

II. 4. Le potentiel zéta [44] :

Toute particule, en contact, avec un liquide, acquiert une couche électrique double (electrical double layer). Le potentiel Zeta nous donne des informations sur cette charge électrique et par la suite sur la stabilité des colloïdes en suspension ou en émulsion par exemple. Sous l'effet du champ électrique créée par deux électrodes (+) et (-), ces particules vont migrer dans une direction ou dans l'autre. C'est l'électrophorèse.

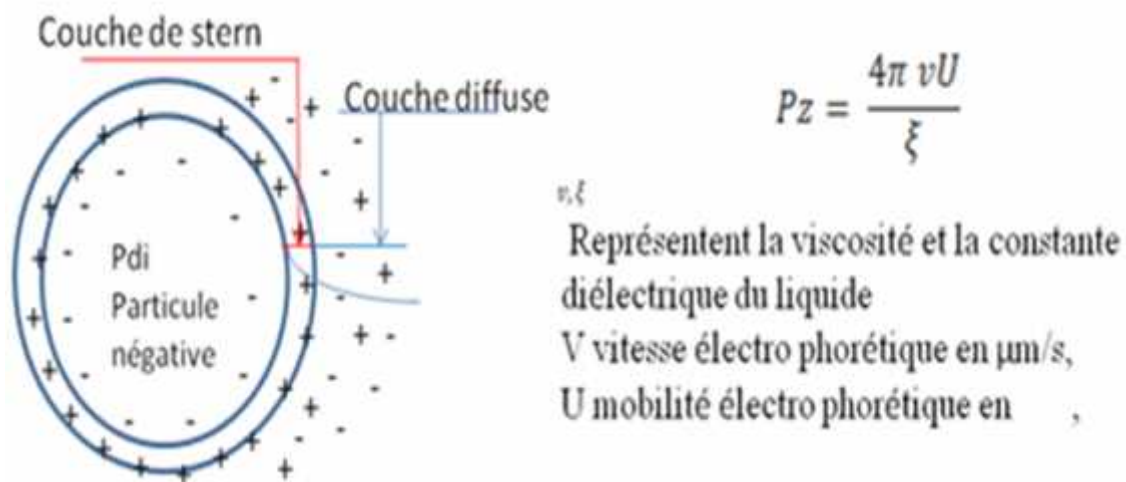


Figure II. 5 : Le potentiel électro phorétique Zéta de la PDi

II. 4. 1. Principe

Zeta Mètre est un appareil de micro électrophorèse. Nous mesurons la vitesse de déplacement des particules (V_e) dans un liquide immobile sous l'action d'un champ électrique E . On déduit une mobilité électro phorétique ($U = V_e/E$). Le potentiel Zéta est calculé à partir des valeurs de mobilité en utilisant l'équation de Helmholtz Smoluchowski.

Le mouvement des particules provoqué par le champ électrique appliqué est mesuré par diffusion de la lumière. Les particules sont éclairées par une lumière laser et diffusent donc la lumière. La fréquence de la lumière diffusée dépend de la vitesse des particules du fait du décalage par effet doppler. Ceci explique que cette technique soit également électrophorèse laser doppler



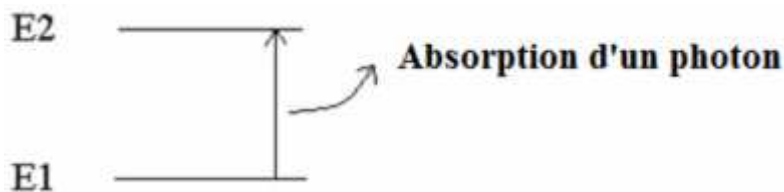
Figure II. 6: MALVERN ZETA SIZER 2000

II. 5. Spectrométrie d'absorption atomique [45]

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

II. 5. 1. PRINCIPE [46] :

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.



Figure II. 7 : spectrophotomètre d'absorption atomique

II. 6. Spectroscopie infrarouge [47] :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm² (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique.

II. 6. 1. PRINCIPE [48]

pour le calcul des bandes fondamentales, ne peut rendre compte de ces bandes harmoniques, car dans ce modèle seules les transitions $\Delta v = \pm 1$ sont autorisées. En pratique les vibrations moléculaires sont plus ou moins anharmoniques (voir, par exemple, le potentiel de Morse, chapitre 7). La position de ces bandes harmoniques est généralement légèrement inférieure à un multiple entier de la fréquence fondamentale en raison de l'anharmonicité de la surface de potentiel

D'autres bandes supplémentaires apparaissent : les bandes de combinaison, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration. Elles donnent lieu à une absorption dans le proche infrarouge. Au cours de ces transitions, un photon excite deux ou plusieurs vibrations quelconques simultanément et, ce faisant, augmente le nombre quantique de chaque mode. Le photon d'énergie adéquate induira une transition à une fréquence approximativement égale à la somme des fréquences des transitions. Pour la même raison que dans le cas des bandes harmoniques, les bandes de combinaison sont généralement d'énergie un peu plus basse que celles résultant de la simple somme des bandes fondamentales de la molécule.

On parle enfin de bandes chaudes lorsque le niveau de départ n'est pas le niveau fondamental. Les intensités des bandes chaudes sont régies, en première approximation, par la statistique de Boltzmann (King, 1965).

Il faut noter que l'intensité des bandes harmoniques ainsi que celle des bandes de combinaison sont en général faibles par rapport à celle des bandes fondamentales, puisque

leur intensité provient uniquement du caractère anharmonique des fonctions d'onde vibrationnelles.



Figure II. 8 : spectrophotomètre IR

Tableau II. 1. Tables de fréquence des vibrations de valences caractéristiques en IR

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i> CH _x <i>déformation</i>	2950-2850 1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i> C=C <i>stretching</i> Aromatique substitué (CH) Aromatique <i>bending</i>	3050-3000 1600-1500 1900-1700 800-750
Alcool	OH <i>stretching</i> C-O <i>stretching</i> OH <i>déformation</i>	3400 (large) 1050-1250 (1 ^{aire} <2 ^{aire} <3 ^{aire} <Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O C=O <i>stretching</i>	2800-2650 1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène) C=O <i>stretching</i> C-O OH <i>déformation</i>	3200-2500 (large) 1725-1700 1440-1395, 1320-1210 950-900
Sel de l'acide	COO- <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650

	COO- <i>stretching</i> symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	NH déformation	1650-1550 (1 ^{aire} >2 ^{aire} >Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 ^{aire} <2 ^{aire} <Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 ^{aire} <2 ^{aire})
Nitrile	C_N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

II. 7. Spectroscopie UV-visible [49]

II. 7. 1 Intérêts & principe du spectrophotomètre

La spectroscopie UV-visible peut être mise à profit pour deux applications principales :

- la caractérisation d'une matière absorbant dans ce domaine de longueur d'onde ; on détermine l'absorbance de la matière (liquide en général) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement imposé et on trace un spectre qui est caractéristique de la substance et peut donc servir à son identification ;
- la détermination de concentration d'espèces absorbantes en solution ; on met à profit la loi de Beer-Lambert qui relie absorbance et concentration d'une espèce à une longueur d'onde fixée, souvent celle du maximum d'absorbance (déterminé à l'aide d'un spectre). On procède en général à l'aide d'une gamme étalon.

Dans notre travail on s'intéresse à la première application.

On utilise un spectrophotomètre, dispositif muni d'une lampe éclairant une large gamme de longueurs d'onde. Le faisceau passe à travers un système dispersif (prisme ou réseau par exemple) dont l'orientation permet de sélectionner la longueur d'onde qui traversera effectivement l'échantillon.

On mesure l'intensité sortant de l'échantillon I et on la compare à celle entrant dans l'échantillon I_0 . On définit ainsi l'absorbance (ou densité optique) :

$$A = \log (I_0/I)$$

II. 7. 2 Protocole

Dans tous les cas, on réalise un spectre, soit qu'il soit intéressant en-soi, soit qu'il permette d'identifier la longueur d'onde du maximum d'absorbance. Pour s'affranchir des absorptions du solvant et d'éventuelles autres substances du milieu, on réalise un blanc, *i.e.* le spectre de la solution sans la d'intérêt. Ce blanc est ensuite soustrait (automatiquement) au spectre de la solution complète pour n'obtenir que le spectre de la substance d'intérêt.

Les solutions sont placées dans des cuves placées sur le chemin du rayon lumineux dans le spectrophotomètre. Attention, elles ne doivent pas absorber le rayonnement : si on travaille dans l'UV, on utilisera des cuves en quartz, pas en plastique. En toute rigueur, il faut utiliser la même cuve pour le blanc et pour la mesure. Une fois la cuve en place, on effectue le balayage en longueur d'onde (sur le blanc, puis sur l'échantillon d'intérêt) : le protocole est à adapter en fonction de l'appareil. Il ne faut pas laisser de trace de doigt sur les faces de la cuve qui seront traversées par le faisceau !

Une fois la longueur d'onde du maximum d'absorbance déterminée, on peut réaliser une gamme étalon : il s'agit d'un graphique reportant l'absorbance en fonction de la concentration de l'espèce absorbante. Ce graphe permet par la suite de déterminer des concentrations par une mesure d'absorbance d'une solution quelconque.

La gamme étalon se réalise à l'aide de solutions de concentrations connues (réalisée avec précision, avec de la verrerie jaugée). Après avoir effectué un blanc à la longueur d'onde choisie, on mesure l'absorbance de la série de solution en appliquant les mêmes précautions que précédemment.

La seule différence vient du fait qu'on ne fait plus varier la longueur d'onde.



Figure II. 9 : spectrophotomètre UV visible

II. 9. Conclusion

A la fin de ce chapitre nous sommes familiarisés les différents équipements de caractérisation physico-chimique et leurs principes de fonctionnement, chacune de ces méthodes nous a donné une information.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

III. 1. Introduction

Le moteur Diesel convertit l'énergie chimique (c'est-à-dire le carburant, le gazole) en énergie mécanique. Le gazole est un mélange d'hydrocarbures qui lors d'une combustion idéale ne doit produire que du CO_2 et de l' H_2O . En réalité, on observe la formation d'autres produits gazeux ou solides. Ceci est lié d'une part à la présence d'impuretés contenues dans les hydrocarbures (telles que les composés soufrés) et d'autre part à la complexité des réactions chimiques mises en jeu lors de la combustion. L'analyse des textures par microscopie électronique, l'analyse spectrale et l'analyse thermique permettent la qualification et la quantification des composés structurant la particule diesel.

III. 2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La micrographie MEB d'un échantillon de particules de suie diesels à 50 μm , considéré comme nanomatériaux de carbone obtenu par thermolyse est présentée dans Figure III.1. La morphologie de la surface du dépôt de carbone obtenue apparait comme étant non uniforme. Nous observons des grains de carbone nano sphériques de forme variable. Les sphérules se rejoignent pour former des ondelettes. La moyenne des particules est inférieure ou égale à 0,3 μm .

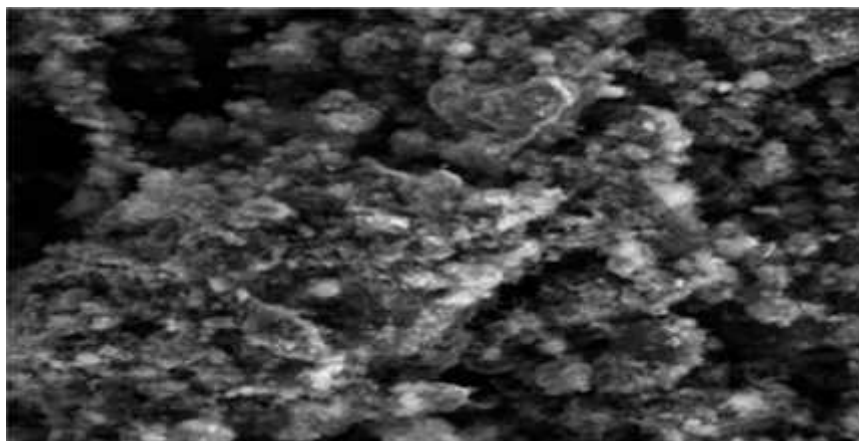


Figure III .1 :Microscopie Electronique à Balayage (MEB) Des particules PDi 50 μm

L'image MEB des particules de suie à 50 μm révèle un aspect topographique similaire à celui rapporté par la littérature Figure. [I.1] :

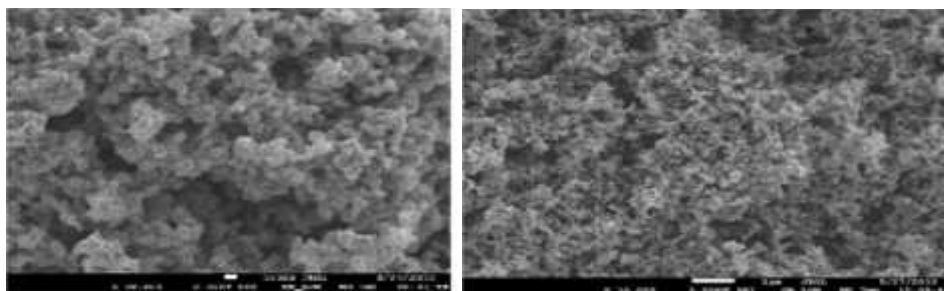


Figure III. 2 : image MEB des particules de suie [52]

L'équipe de Stanmore B. R a publié la micrographie de la suie diesel. On distingue clairement des agglomérats sous forme de fractale.

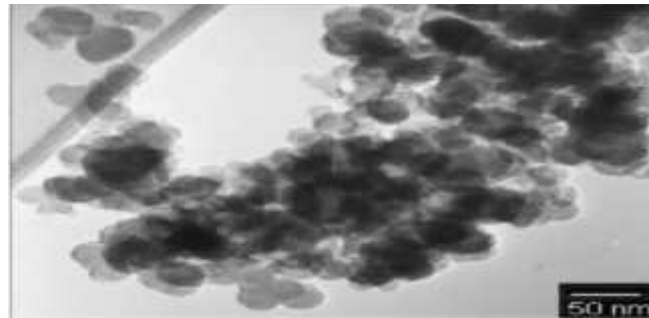


Figure III. 3: Micrographie de suie diesel [53]

Par contre l'équipe d'Edwart K.Y présente le modèle de formation de la suie de combustion. Le cluster de 1nm est étudié par TEM Fig :

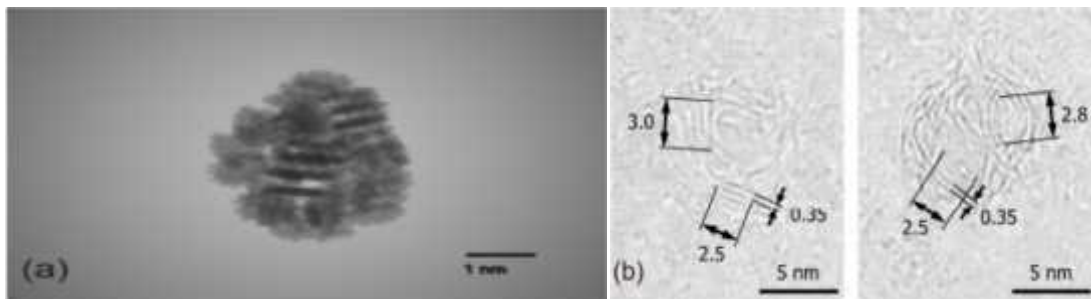


Figure III. 4 : Image d'agrégat de la particule diesel

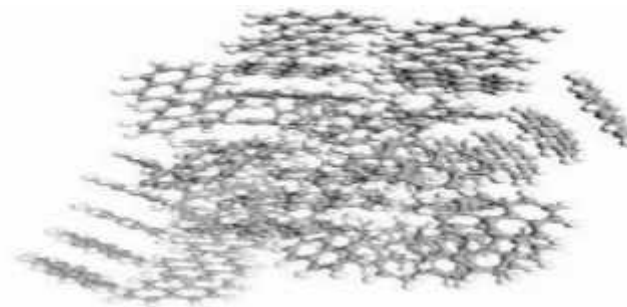


Figure III. 5 : Modèle de molécules HAP impliquées dans la formation de la suie

L'image au microscope électronique suggère la présence de HAP importants Figure: III.5 cette proposition est soutenue par des études théoriques.[54]

III. 3. La granulométrie à diffraction laser des PDI

L'analyse granulométrique laser des grains PDI sous les conditions normales de température et de pression avec un taux d'humidité de 80 %, montre une gaussienne homogène qui commence à 0,1 μ m. La courbe montre un caractère bimodal bien marqué avec la majorité des particules situées dans deux répartitions, la première qui est d'un léger accroissement de 0.1 μ m jusqu'à 2.5 μ m et la deuxième qui commence à 2.5 μ m, culmine à 8 μ m pour finir au

maximum de 20 μ m en un seul tenant. Une quantité nulle de particule réside au-delà de 20 μ m. Ainsi les particules diesels fines sont d'un grand nombre en phase d'accumulation (< 0.1 μ m) et d'agrégation (>1 μ m), alors que les nanoparticules en phase de nucléation (< 50nm) restent difficiles à mesurer puisque elles sont faibles en taille et en masse.

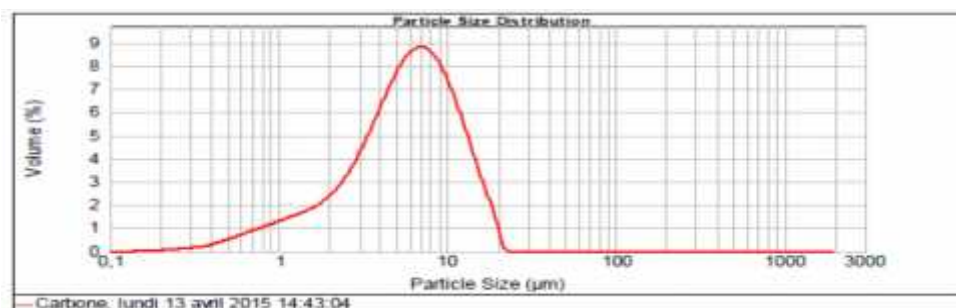


Figure III. 6 : Distribution granulométrique des PDi (Gaz échappement)

La granulométrie à diffraction laser de la poudre PDi révèle une surface spécifique de 1,85 m²/g. ce contact au m² est à la base des réactions d'oxydation des composés hydrocarbonée.

Result Analysis Report			
Sample Name: Carbone	SOP Name:	Measured: lundi 13 avril 2015 14:43:04	
Sample Source & type:	Measured by: Immc	Analysed: lundi 13 avril 2015 14:43:05	
Sample bulk lot ref: 13/04/015	Result Source: Measurement		
Particle Name: DEFAULT	Accessory Name: Sotrocco 2000 (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle Rt: 1,520	Absorption: 1	Size range: 0,020 to 2000,000 μ m	Obscuration: 7,93 %
Dispersant Name: Dry dispersion	Dispersant Rt: 1,000	Weighted Residual: 0,393 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0,0008 %Vol	Span : 1,904	Uniformity: 0,576	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1,85 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 3,247 μ m	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 6,583 μ m	
d(0.1): 1,559 μ m	d(0.5): 5,827 μ m	d(0.9): 12,656 μ m	

III. 4. Le Potentiel Zeta

La mesure montre une charge globale négative de la particule (Tableau). La vitesse constante à laquelle se déplacent les particules dépend de la force du champ électrique E, de la constante diélectrique e, de la viscosité e de la phase continue, ici l'eau, du milieu et du potentiel zêta. On constate par ailleurs, que la mobilité de la particule est proportionnelle à sa charge en solution infiniment diluée.

KCounts	Zeta (mV)	StDev	Mob ($\mu\text{mcm/Vs}$)	pH	Title
1865.0	-17.4	24.3	-1.364	4.00	PDi
1851.6	-12.187	63.7	-0.957	4.00	PDi
1939.7	-12.720	19.7	-0.999	4.00	PDi
2000.2	-13.955	19.4	-1.096	4.00	PDi
2011.7	-17.4	62.1	-1.370	4.00	PDI

Tableau III. 1 : Mesures du potentiel Zéta

III. 5. Absorption atomique : recherche des métaux lourds

La spectroscopie atomique d'absorption a été utilisée pour la détermination quantitative des ions métalliques présents dans les particules diesel Pdi. La SAA a été mise à des longueurs d'ondes spécifiques pour mesurer la concentration du Cadmium, Mercure, Nickel et le Plomb. Les résultats présentés dans le tableau indiquent une concentration moyenne en Plomb et Nickel mais aucune existence des éléments Cadmium et Mercure.

Pdi	Cd	Hg	Ni	Pb
mg/l	0.000	0.000	0.2168	0.1182

Tableau III. 2 : Résultats de la SAA

La présence du métal Nickel « Ni » s'explique par l'usure du moteur utilisé pour la production des PDI. Par contre la présence du Plomb ne peut être justifiée que par la contamination de l'air. Ce pendant la contamination demeure légère en éléments traces métalliques.

III. 6. Etude par spectroscopie IR

L'étude du spectre infra rouge de particule de suie Figure III.7; permet de repérer principalement deux domaines correspondants aux groupement fonctionnels les plus importants comparativement au spectre de référence Figure III.8; Le spectre IR montre des signaux que sur la région $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ qui contient les bandes de vibration longitudinale des principaux groupements C-H, O-H, C=O, N-H, ... Le pic 3445 cm^{-1} est attribué au groupement « - O-H », le pic 2922 cm^{-1} est attribué au groupement « C-H ». On observe souvent des bandes plus ou moins larges en raison de l'existence de liaison hydrogène. au voisinage de 1550 cm^{-1} vraisemblablement c'est les C = C qui s'expriment. La particule de suie est de part sa structure complexe, ce pendant l'infra rouge demeure lisible et constitue une empreinte fiable.

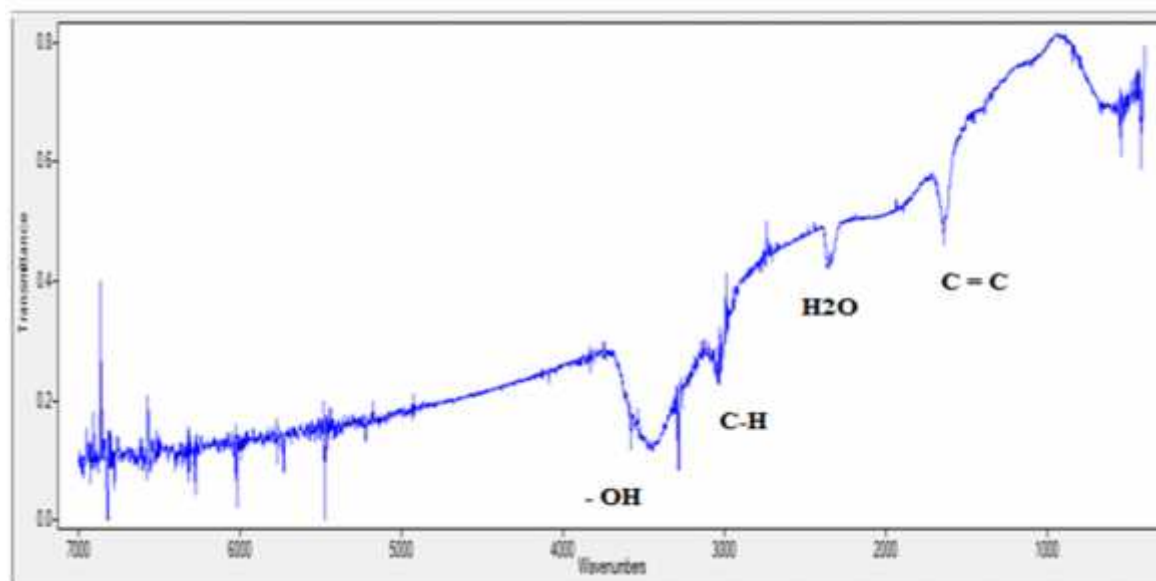


Figure III. 7 : résultat d'analyse IR

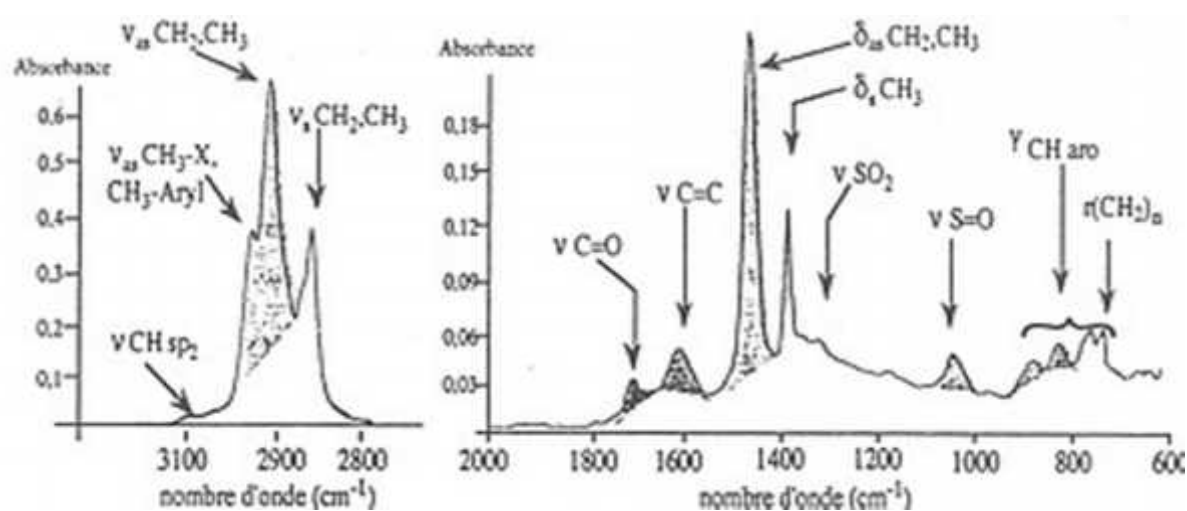


Figure III. 8 : Spectre de référence

III. 7. Etude par spectroscopie UV-Visible

En solution infiniment diluée dans le pentane spectroscopique, la particule diesel se dissout en partie. Cette forme de relargage de nombreuses molécules donne un spectre en dents de scie Figure III.9

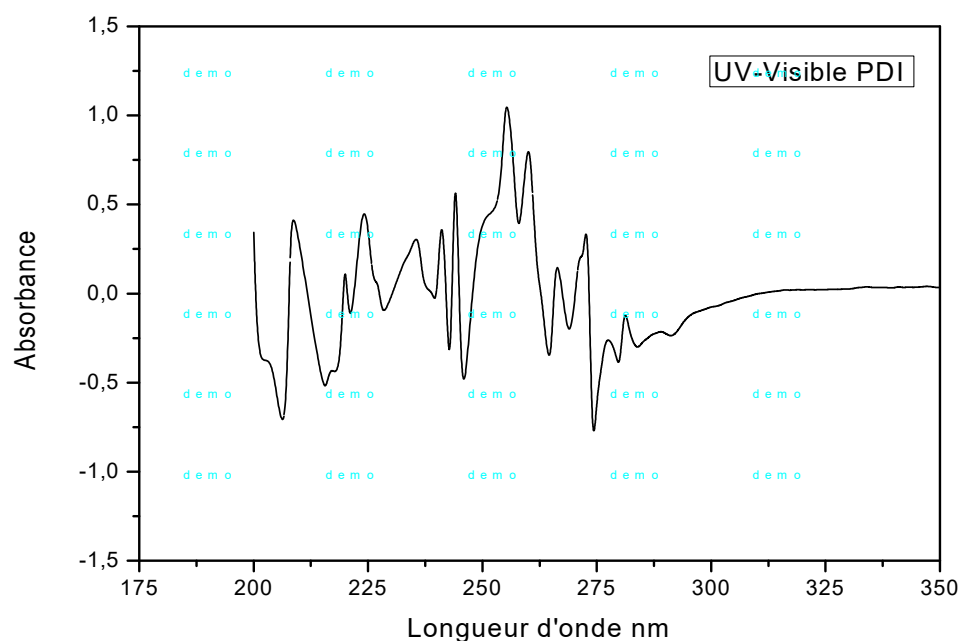


Figure III.9 : Spectre UV – Visible particule diesel

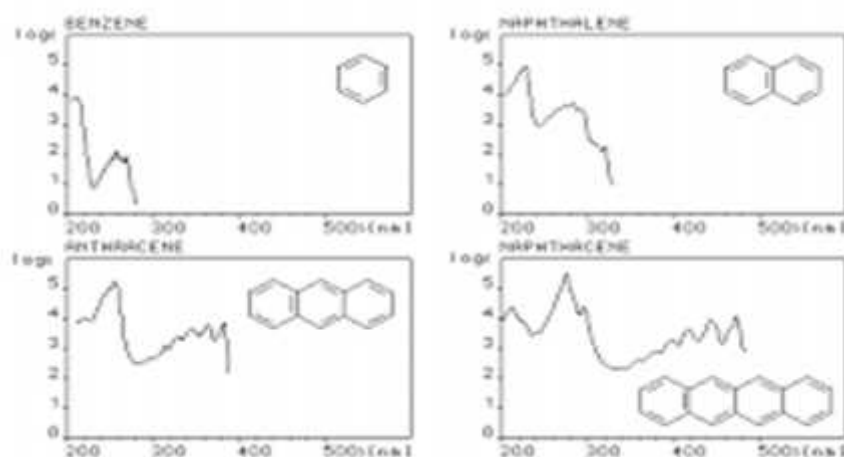


Figure III. 10 : résultat d'analyse de l'UV des hétérocycles aromatique poly cyclique.

III. 9. Conclusion

La toxicité des émissions des moteurs liée à la combustion des hydrocarbures est d'autant plus complexe que les produits qui les composent sont multiples et les propriétés électrostatiques sont invasives.

Référence bibliographique

[1]: Szczeklik A, Szczeklik J, Galuszka Z, Musial J, Kolarzyk E, Targosz D. Humoral immunosuppression in men exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and related carcinogens in polluted environments. *Environmental health perspectives* 1994 Mar;102(3):302-4.

[2]: Bosetti C, Boffetta P, La Vecchia C. Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review to 2005. *Ann Oncol* 2007 Mar;18(3):431-46.

[3]: Morin B, Filatreau J, Vicquelin L, Barjhoux I, Guinel S, Leray-Forget J, Cachot J (2011): Detection of DNA damage in yolk-sac larvae of the Japanese Medaka, *Oryzias latipes*, by the comet assay. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 2235-2242.

[4]: Kosmehl T, Hallare AV, Reifferscheid G, Manz W, Braunbeck T, Hollert H (2006): A novel contact assay for testing genotoxicity of chemicals and whole sediments in zebrafish embryos. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2097-2106

[5]: Kurt Straif, Les gaz d'échappement des moteurs diesel cancérogènes, Centre international de recherche sur le cancer, Communiqué de presse N° 213, 12 Juin (2012).

[6]: M. Lipsett, MD, S. Campelman, Occupational exposure to diesel exhaust and lung cancer: meta analyses ; *American Journal of Public Health* 1009, 89 (7) (1999).

[7]: Air quality criteria for particulate matter, U.S. Environmental agency, Washington, U.S. EPA (2004).

[8]: Z. Zhang, C. Kleinstreuer, J.F Donohue, C.S Kim, Comparison of micro and noninvasive particle depositions in human upper airway model, *J Aerosol Sci* 36 (2005) 211-233.

[9]: S. Host et al., Exposition à la pollution atmosphérique de proximité liée au trafic : Quelles méthodes pour quels risques sanitaires ? *Revue d'épidémiologie et de santé publique* 60 (2012)321-330.

[10]: G. Oberdorster, E. Oberdorster, & J. Oberdorster, Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *EnvironCinq, Health Perspect* 113 (2005) 823-839.

[11]: L. Rushton, The problem With diesel, Editoriels, *JNCL* 104 (11) (2012).

[12]: J. Murray, Revue générale, *INT J TBERC LUNG DIS* 14 (4) (2010) 391-396.

[13]: M. Hussein, P. Madl, A. Khan, Lung deposition prediction of airborne particles and the emergence of contemporary diseases Part-I, *The Health* 2 (2) (2011) 51-59.

- [14]: D. Lafon, Toxicité des émissions des moteurs diesel et des moteurs essence, *Rapport INERIS* (1993).
- [15]: S. S Salvi, A. Frew, et al., Is diesel exhaust a cause for increasing allergies, *Clinical and Experimental Allergy* 29(1) (1999) 4-8.
- [16]: International Agency for Research on Cancer (IARC), Diesel engine exhaust carcinogenic press release N° 213. June 12, 2012 – Lyon, France.
- [17]: Freddie Bray, Ahmedin Jemal, Nathan Grey, Jacques Ferlay, David Forman, Global cancer transitions according to the Human Development Index (2008–2030): a population-based study. *The Lancet Oncology*; volume 13 NO. P790-801, August 2012.
- [18]: Michael D. Attfield, Patricia L. Schleiff, Jay H. Lubin, Aaron Blair, Patricia A. Stewart, Roel Vermeulen, Joseph B. Coble, and Debra T. Silverman ; The Diesel Exhaust in Miners Study: A Cohort Mortality Study With Emphasis on Lung Cancer ; *JNCI J Natl Cancer Inst* (2012) 104 (11).
- [19]: Richard A. Dobbins ⁽⁶⁾; Haran Subramaniasivam; Soot Precursor Particles in Flames - Springer Division of Engineering, Brown University, Providence, RI, 02912, USA ... 1994
- [20]: Walker et al 1966
- [21]: Glassman DM¹, Crow RM., *J Forensic Sci.* 1996 Jan; 41(1):152-4. Standardization model for describing the extent of burn injury to human remains. [22]: H. Richter, J.B. Howard*, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction, *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000).
- [23]: **(33) J. B. Heywood.** Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill book CO, Singapore, **1988**
- [31]: Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J. et Yarwood G., The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, 2002.
- [33]: (Pitts et al., 1985a ; Arey et al., 1986 ; Atkinson et al., 1987 ; Arey et al., 1989 ; Zielinska et al., 1989a ; Atkinson et al., 1990 ; Lane et Tang, 1995 ; Bunce et al., 1997 ; Sasaki et al., 1997.
- [34]: Atkinson R & Arey J (1994) Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ Health Perspect*, **102** (Suppl 4): 117–126
- [41]: J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris. Dunod.(1997)
- [42]: J. Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).

- [43]: J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des céramiques » forceram. Hermès (1992).264.
- [44] : E. Fournier, MC Gill «Coagulation, Flocculation et Sédimentation, Filtration», university and EPFL, Mars(2008)
- [45]: S.Wang «fabrication and characterization of periodically-poled KTP and Rb-doped KTP for applications in the visible and UV», these de Doctorate, Royal Institute of Technology Stockholm Sweden, (2005).
- Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173.
- [46]: Minéraux Industriels France, 3 rue Alfred Roll, 75849 Paris Cedex 17
- [47] : H.W. Dudley, F. Lon, 'Spectroscopic Methods in Organic chemistry', Mc Graw-Hill Book company, London, 1980
- [48] : w.w.w.fsr.ac.ma/cours/chimie/zaydoun/master0708/chapitreIII.pdf.
- [49]: A.G.Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
- [50]: Ntaote David Shooto and Ezekiel Dixon Dikio, Synthesis and characterization of diesel, Kerosene and candle Wax Soot's, Int. J. Electrochem. Sci., 7(2012) 4335 – 4344
- [51]: Stanmore B.R, Brilhac J.F., Gilot P., The oxidation of soot-experiments, mechanisms and models, Carbone, 2001, Vol. 39, n° 15, P. 2247 – 2268
- [54]: Edwart K.Y et call, Modelling soot formation : Model of particule formation, Preprint: Cambridge Centre for Computational chemistry engineering ISSN 1473 – 4273. Realized 7 October 2013.

Conclusion générale

La pollution de l'air demeure pernicieuse, élaboré un modèle pertinent comme outil de prédiction est notre objectif à terme. Comprendre le comportement des particules PDi dans l'arbre bronchique, sur le plan mécanistique, cinétique de la réactivité physico chimique et biologique permet de dégager des paramètres pour éventuellement modéliser le comportement des PDi au niveau des poumons. Les études scanographiques in vivo et in vitro sur la base d'études physico chimiques et de modèle de laboratoire, permettent d'asseoir plus les observations de la littérature. Elles permettent aussi d'attirer l'attention sur des faits nouveaux comme « PDi jonction » dans les bronches, bronchioles et alvéoles. Les phénomènes mis en jeu peuvent être d'ordre électrostatique ou chimique. Ainsi, ces événements contribuent et aggravent le cortège de la **broncho-pneumopathie chronique obstructive (BPCO)**. L'objectif à terme est d'obtenir des outils de prédiction valables et d'apporter un éclaircissement complémentaire à ce que l'on obtient via les expériences in vivo ou in vitro.