

DIOXYDE DE SOUFRE 1990

La teneur de l'atmosphère en SO₂ varie de 0,03 partie par milliard (ppb en volume) à 50 ppm à proximité de sites industriels polluants. Dans les Vosges, la teneur en SO₂ est en moyenne de 10 mg.m⁻³ avec les pointes journalières à 300 mg.m⁻³ en hiver par vent de nord-est. Moyennes annuelles observées, en France, en mg.m⁻³ :

Campagne	5 à 15	Carrefour en centre ville	65 à 85
Ville	25 à 65	Zone industrielle	65 à 120

- Moyennes annuelles pour quelques villes françaises, en 1989, en mg.m⁻³ : Marseille : 28, Paris : 35, agglomération lyonnaise : 54.

Les émissions totales, dans le monde, de SO₂ sont annuellement de 150 à 200 millions de t, dont 100 à 130 millions de t dues aux émissions anthropogéniques (humaines).

Émissions naturelles : par les volcans et par les eaux côtières (par oxydation du diméthylsulfure produit par des bactéries). L'émission dans l'atmosphère par le volcan Pinatubo (Philippines), du 11 au 15 juin 1991, a été estimée à 20 millions de t de SO₂.

Émissions humaines : par l'utilisation de combustibles contenant du soufre (le soufre est oxydé en dioxyde de soufre) et lors du traitement de minerais sulfurés (galène, blende, pyrite, minerais de cuivre, nickel...). On estimait en 1978, que l'usine de traitement de minerais de cuivre et nickel de Sudbury en Ontario (Canada) rejetait environ 1 % du total des émissions naturelles et humaines, dans le monde.

Teneurs en soufre de quelques combustibles : en % pondéral.

- Charbon pauvre en S : < 1 %. Les charbons français (sauf celui de Gardanne) ou importés contiennent de 0,6 à 0,8 % de S.
- Charbon riche en S : de 2 à 5 %. 4 % pour le lignite de Gardanne (13).
- Pétrole brut moyennement riche en S (type "Arabe léger") : 2 à 2,5 %
- Essence : < 0,15 %
- Fuel domestique : < 0,3 %, < 0,2 % au 1er octobre 1994. Fuel lourd : 3 %

Quantités de SO₂ émises par les activités humaines : en 1987 en Europe :

Pays	Émissions en milliers de t	en kg/habitant	en t/km ²
Royaume-Uni	3 680	64,9	15,0
Espagne	3 162	82,1	6,2
Italie	2 504	43,9	8,3

ex Allemagne de l'Ouest	2 044	33,5	8,2
France	1 520	27,4	2,8
Belgique	488	49,8	16,0
Pays Bas	282	19,5	7,6

- Sur les 15 millions de t de SO₂ émises par l'industrie dans l'Union Européenne, la moitié provient des transformations et utilisations du pétrole.

- Émissions françaises en 1990 : 1 207 000 t, avec de 1980 à 1990 une diminution de 64 %.

Répartition des émissions : en 1990, en France.

Centrales thermiques	28,7 %	Résidentiel, tertiaire	13,6 %
Industrie, agriculture	20,1 %	Transport	12,1 %
Procédés industriels	15,0 %	Transformation de l'énergie	10,5 %

Origine du SO₂ présent en France :

France	42 à 52 %	Royaume-Uni	5 à 6 %
Allemagne	10 à 12 %	Tchécoslovaquie	4 %
Espagne	6 à 8 %	Belgique	3 %
Italie	6 à 8 %		

Rôle de SO₂ sur la santé humaine :

La présence simultanée de SO₂ et de fines particules (fumées noires) en suspension dans l'air, à des teneurs > 500 mg.m⁻³ pour chacun des polluants peut causer des troubles graves de la respiration. SO₂ joue un rôle essentiel dans la formation des smogs acides. Ceux-ci se forment par temps calme, en présence d'un anticyclone, par inversion atmosphérique : une couche d'air chaud se place au-dessus d'une couche d'air froid polluée par de la fumée, du SO₂ et du brouillard. Le smog de Londres du 4 décembre 1952 a ainsi causé la mort de 4 000 à 8 000 personnes. Le smog photochimique, du type de celui de Los Angeles, se produit par beau temps et trouve son origine dans les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azote (pollution automobile).

Les recommandations de l'O.M.S. sont les suivantes :

- Teneurs < 500 mg.m⁻³ pour SO₂ seul pendant des durées d'exposition de 10 à 15 minutes.

- Teneurs < 50 mg.m⁻³ pour SO₂ associé à des fumées noires lors d'expositions

permanentes.

En France, la valeur limite légale du taux moyen de SO₂ est de 80 à 120 mg.m⁻³ pour la valeur annuelle, selon le taux de poussières et, pour au moins 98 % des mesures, la valeur doit être inférieure à 200 mg.m⁻³. Elle est de 130 à 180 mg.m⁻³ pour la moyenne hivernale dans les mêmes conditions.

Pluies et dépôts acides :

La pluie et la neige sont naturellement acides (pH = 5,6, conséquence de la dissolution du CO₂ de l'atmosphère). Mais outre CO₂, SO₂ et les oxydes d'azote (NO, et NO₂, notés NO_x) sont également solubles dans les fines gouttelettes d'eau de la base des nuages (celle-ci est de 3 à 30 fois plus concentrée en acides que les pluies formées). Par oxydation et en présence d'eau, SO₂ donne de l'acide sulfurique, NO_x de l'acide nitrique. On considère qu'une pluie est acide lorsque son pH est inférieur à 5,6. L'acidité est en moyenne due à 65 % à SO₂, 30 % à NO_x et à un moindre degré aux acides chlorhydrique et fluorhydrique.

- Un pH de 1,69 a été atteint en 1983 dans un brouillard, en Californie.
- Le pH annuel moyen de 3,78 a été enregistré en 1967 à De Bier (Pays Bas).
- Dans de vastes régions industrielles, le pH moyen annuel des précipitations est compris entre 4 et 4,5.
- Dans les Vosges le pH est compris entre 3,6 et 4,8.

Outre leur présence dans la pluie, SO₂ et NO_x peuvent être fixés par les particules solides présentes dans l'atmosphère. On parle alors de dépôt acide.

Outre leur rôle sur l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts (voir ci-dessous), les pluies acides participent à la détérioration du calcaire des bâtiments et statues en pierre. L'acier est également attaqué avec formation de sulfate de fer soluble dans l'eau.

Rôle sur l'acidification des lacs :

Les lacs d'eau douce à soubassement rocheux très siliceux (cas fréquent au Canada et en Scandinavie) ont un faible pouvoir tampon (on parle de faible capacité de neutralisation acide). Les précipitations acides sur ces lacs peuvent entraîner une diminution du pH. Lorsque le pH devient inférieur à 5, les populations de poisson diminuent considérablement ou disparaissent. Il a été calculé qu'une eau douce contenant 1,7 mg de Ca²⁺/l, de pH 6,5, voit ses poissons disparaître lorsque la moyenne à long terme, du pH des précipitations est inférieure à 4,3.

Rôle sur le dépérissement des forêts :

Lorsque les teneurs en SO₂ de l'atmosphère sont très élevées, les arbres des forêts proches peuvent mourir. Cela a été le cas dans les Monts Métallifères, à la frontière

Allemagne de l'Est-Tchécoslovaquie : plusieurs centaines de milliers d'hectares ont été détruits par la pollution due à la combustion dans des centrales thermiques de lignite riche en soufre. En Tchécoslovaquie, les teneurs de l'air en SO₂ sont de l'ordre de 70 mg.m⁻³, en moyenne.

Dans le cas des forêts d'Allemagne et de France, SO₂, un temps incriminé, semble ne pas être la cause directe de la défoliation des arbres. Les facteurs les plus importants semblent être : les variations de climat (sécheresse, froid), la pauvreté des sols (carences en Mg²⁺, K⁺), l'action de l'ozone. L'acidité des pluies participe au dépérissement, en rendant plus fragile des arbres affaiblis par ailleurs par d'autres agressions et en entraînant les ions Mg²⁺ et K⁺ du sol ce qui peut occasionner des carences dans des sols acides.

Moyens de lutte contre les émissions de SO₂ :

- Diminution de la teneur en soufre des combustibles.
- Fixation du SO₂ formé, dès la combustion, en injectant dans le foyer de combustion du calcaire ou de la chaux. La technique du lit fluidisé permet, en limitant la température de combustion à 850°C, d'atteindre des rendements de désulfuration de l'ordre de 90 %.

Exemple de la centrale thermique de Gardanne (13) :

Le lignite utilisé contient : 51 % de C, 4 % de S, 32 % de cendres (constituées à 47 % de CaO). La tranche 5 de la centrale thermique des Charbonnages de France de 600 MWe, mise en service en 1985, fonctionne en pointe (moins de 2 500 h/an).

Naturellement, le rapport molaire Ca/S est de 2,2. Par ajout de CaCO₃, au charbon pulvérisé et de chaux par injection au dessus de la flamme, un rapport molaire de 3 est atteint, qui permet un rendement de désulfuration de 60 %. La réduction des émissions de SO₂ est ainsi de 32 800 t/an. L'utilisation d'une combustion en lit fluidisé circulant, a permis à Pechiney, également à Gardanne, d'atteindre un taux de désulfuration de 90 % avec le même lignite. La réduction des émissions de SO₂ est dans ce cas de 11 340 t/an.

- Désulfuration des fumées produites lors de la combustion par lavage humide à l'aide de calcaire ou de chaux, ou de solutions ammoniacales.
- Autres traitements des fumées, avec formation de H₂SO₄ qui peut être récupéré : par oxydation catalytique (en présence de O₂ et H₂O, procédé Sulfacid) ou par oxydation à l'aide de H₂O₂ (procédé Peracidox).

Le dioxyde de soufre en vinification :

En général, tous les vins sont traités à l'aide de dioxyde de soufre en cours de vinification puis pour leur conservation. SO₂ est antiseptique et réducteur.

- Il empêche le développement de micro-organismes (levures, bactéries) et évite ainsi

diverses fermentations indésirables telles que, par exemple, la fermentation acétique.
- Il préserve les composants du vin de l'oxydation, en particulier celle de polyphénols et d'éléments de l'arôme. Il prévient la madérisation.

Au pH du vin (entre 2,8 et 3,6), en solution, SO₂ est principalement sous forme d'ion hydrogénosulfite HSO₃⁻ selon l'équilibre :



C'est principalement SO₂ "libre" qui possède des propriétés antiseptiques.

Pour un vin de pH 2,8, 10 % du SO₂ n'est pas ionisé en HSO₃⁻. A pH 3,8 seulement 1 % du SO₂ reste "libre". Par ailleurs, une partie du SO₂ introduit réagit avec divers constituants du vin (éthanol, sucres...). Les vins blancs doux (par exemple le Sauterne), riches en sucre, doivent être traités par des quantités plus importantes de SO₂.

Doses de SO₂ utilisées : en mg de SO₂/l de vin.

- Vins rouges : 5 à 20.
- Vins blancs secs: 20 à 40.
- Vins blancs doux : 60 à 100.

Des doses trop fortes donnent l'odeur piquante et irritante du SO₂ et neutralisent le bouquet du vin. Des doses trop faibles ne protègent pas le vin du développement de levures.

Formes d'introduction du SO₂ :

- Gazeuse à partir de bouteilles de SO₂ liquide, sous pression (3 atm à 20°C).
- En solution aqueuse de SO₂ : 50 à 80 g de SO₂/l de solution.
- En solution aqueuse concentrée d'hydrogénosulfite de potassium (KHSO₃).
- A l'aide de pyrosulfite (ou métabisulfite) de potassium solide (K₂S₂O₅).
- Par combustion de plaques de soufre, vieille technique du méchage des fûts en bois.

Évolution : tendance à la diminution de la teneur des vins en SO₂ afin de préserver au mieux le bouquet, en améliorant les conditions d'hygiène lors de la vinification afin de protéger les installations et le matériel de contaminations par des micro-organismes.