

DIOXYDE DE SOUFRE 2012

Les teneurs moyennes de l'atmosphère en dioxyde de soufre (SO₂) observées, en France, en 2011, sont de 3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en zone industrielle et 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en zone urbaine avec un maximum de 15 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en milieu industriel et 12 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en milieu urbain. Elles étaient respectivement de 54 et 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en 2000.

Pour l'Île de France, la moyenne annuelle, en 2013, est de 1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (la valeur était de 27 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en 1991 et de 364 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en 1958).

Les émissions totales, dans le monde, de SO₂ sont estimées, en 2005, à 135 millions de t, dont 115 millions de t dues aux émissions anthropogéniques (humaines).

En 2011, les émissions des Etats-Unis sont de 5,9 millions de t. En 2013, celles de la France de 223 000 t.

Émissions naturelles : par les volcans, estimées, en moyenne, à 4 millions de t/an 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 : principalement par l'utilisation de combustibles contenant du soufre (le soufre est oxydé en dioxyde de soufre), particulièrement pour la production d'électricité et lors du traitement de minerais sulfurés (galène, blende, pyrite, minerais de cuivre, nickel...).

Teneurs en soufre de quelques combustibles : en % pondéral.

- Charbon pauvre en S : < 1 %.
- Charbon riche en S : de 2 à 5 %.
- Pétrole brut : varie de moins de 0,5 % pour les pétroles à très basse teneur (par exemple le pétrole algérien) à plus de 3 % pour les pétroles à très haute teneur.
- Fuel lourd : 3 %.
- Essence et carburant diesel : < 10 ppm (10 mg/kg), en France depuis le 1^{er} janvier 2009.
- Fuel domestique : < 0,10 %, en France, depuis le 1^{er} janvier 2008.
- Propane : < 0,005 %.

Quantités de SO₂ émises par les activités humaines : en 2012, en milliers de t et () en kg par habitant, Union européenne (2011) : 4 490 (8,9).

| | | | |
|-------------------------|---------------|-------------|------------|
| Chine (estimation 2008) | 33 000 (24,8) | Allemagne | 445 (5,3) |
| Etats-Unis, en 2011 | 5 900 (18,8) | Bosnie | 431 (93,2) |
| Inde (estimation 2008) | 6 000 (5,2) | Royaume-Uni | 427 (6,8) |
| Kazakhstan | 3 309 (188,8) | Espagne | 408 (8,7) |
| Russie | 2 870 (20,2) | Serbie | 287 (39,4) |
| Turquie | 2 739 (34,3) | Roumanie | 260 (11,9) |
| Ukraine | 1 339 (29,9) | Bulgarie | 329 (46,7) |
| Japon | 941 (7,4) | Grèce | 245 (22,8) |

| | | | |
|-------------|------------|--------|-----------|
| | | | |
| Pologne | 861 (22,2) | France | 232 (3,5) |
| Ouzbekistan | 775 (27,3) | Italie | 177 (2,9) |

Source : CITEPA / format Secten

La Chine, depuis 2005, est devenue le principal pays émetteur de dioxyde de soufre. De 2000 à 2005, ses émissions ont augmenté de 28 %.

Les émissions dues au transport maritime international sont estimées, en 2005, à 12 millions de t.

Evolution :

Après une augmentation régulière des émissions depuis la révolution industrielle, la diminution des émissions est générale depuis 1980, sauf en Chine. Dans le monde, les émissions qui sont estimées à 20 millions de t en 1900, atteignent un maximum de 131 millions de t en 1980, décroissent jusqu'à 108 millions de t, en 2000, pour remonter, sous la pression chinoise, à 116 millions de t, en 2005.

Dans l'ensemble des pays constituant actuellement l'Union européenne, à 27, les émissions sont passées de 25,4 millions de t, en 1990 à 4,5 millions de t en 2011 soit une diminution de 82 %.

En France, les émissions sont passées d'un maximum de 3 598 milliers de t, en 1973, à 1 207 milliers de t, en 1990 et 223 milliers de t en 2013.

Aux Etats-Unis, les émissions sont passées de 17,3 millions de t, en 1980, à 5,9 millions de t, en 2011.

Répartition des émissions : en 2012, en France.

| | | | |
|---|-------|------------------------------------|-------|
| Production d'électricité | 24 % | Tertiaire | 5,4 % |
| Raffinage pétrolier | 17 % | Agroalimentaire | 4,7 % |
| Chimie | 9,9 % | Transport maritime domestique | 2,8 % |
| Minéraux non métalliques et matériaux de construction | 9,2 % | Chauffage urbain | 1,9 % |
| Métallurgie des métaux ferreux | 9,1 % | Métallurgie des métaux non ferreux | 1,8 % |
| Résidentiel | 6,8 % | Construction | 1,7 % |

Source : CITEPA / format Secten

Dans l'Union européenne, en 2011, la production d'énergie représente 59 % des émissions, l'industrie, 25 %.

Aux Etats-Unis, en 2011, 71 % des émissions provient de la production d'électricité, principalement à partir de charbon. Les autres activités industrielles comptent pour 10 %.

En Chine, 85 % des émissions provient de la combustion de charbon, 9 % des activités industrielles, 3 % du raffinage pétrolier, 1 % de la combustion de biomasse.

Rôle industriel du dioxyde de soufre :

Le dioxyde de soufre est principalement un produit intermédiaire dans l'élaboration de l'[acide sulfurique](#) (voir ce chapitre). Il est obtenu par combustion du [soufre](#), en présence d'air ou récupéré lors du grillage de divers sulfures métalliques tels que ceux de [zinc](#), [plomb](#), [cuivre](#), [nickel](#)... (voir les chapitres correspondant à ces différents métaux).

Il intervient dans le procédé Claus de traitement du [gaz naturel](#) (voir le chapitre [soufre](#)).

Il est aussi utilisé comme désinfectant et antiseptique, en particulier dans l'alimentation (voir en fin de chapitre son utilisation en viticulture).

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 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 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) qui produisent de l'ozone.

La pollution par le dioxyde de soufre, outre des troubles de respiration, peut entraîner des risques cardio-vasculaires pour des personnes fragiles. Une étude du réseau national de santé publique réalisée entre 1987 et 1990 en région parisienne et publiée en février 1996 indique, pour cette région, 54 décès prématurés par maladies respiratoires et 344 par maladies cardio-vasculaires dus à la pollution par le dioxyde de soufre.

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

- Teneurs < 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour des durées d'exposition maximales de 10 minutes.
- Teneurs < 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pendant des durées de 24 heures.

En France, la valeur limite légale du taux moyen de SO₂ est de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la valeur annuelle, de 350 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la valeur horaire plus de 24 heures par an et de 125 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la valeur journalière à ne pas dépasser plus de 3 jours/an. Le seuil d'information est situé à 300 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, le seuil d'alerte à 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ plus de 3 heures consécutives.

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). SO₂ est acide en solution aqueuse et, de plus, par oxydation il donne de l'[acide sulfurique](#), NO_x donne de l'[acide nitrique](#). On considère qu'une pluie

est acide lorsque son pH est inférieur à 5,6.

En 1980, en France, l'acidité était, en moyenne, due à 53 % à SO₂, 23 % aux NO_x, 25 % à l'[ammoniac](#) et à un moindre degré aux [acides chlorhydrique](#) et [fluorhydrique](#). Ces dernières années, en France métropolitaine, avec la diminution de la pollution par SO₂, la part de ce dernier n'est plus, en 2012, que de 11 % avec 31 % pour les oxydes d'azote et 58 % pour l'ammoniac. L'acidité des pluies est comptée en équivalent acide (Aeq), avec 1 g d'Aeq correspondant à 32 g de SO₂, 46 g de NO_x ou 17 g de NH₃. Entre 1980 et 2013, en France métropolitaine la valeur de l'Aeq est passée de 186 kt à 69 kt.

- 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).

Outre leur présence dans la pluie, SO₂, NH₄⁺ 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-République tchèque : 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.

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 %.

- Désulfuration des fumées produites lors de la combustion par lavage humide à l'aide de calcaire ou de chaux, ou de solutions ammoniacales (voir le chapitre [sulfate de calcium](#)).
- 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).

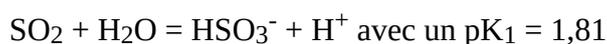
Le traitement de désulfuration des gaz de combustion est, en général, associé à une filtration qui élimine en grande partie les poussières émises. Les conséquences de ces traitements ne peuvent qu'être bénéfiques pour la santé humaine. Toutefois, la diminution importante des émissions de poussières (en général basiques) qui neutralisent l'acidité du SO₂ nécessite une élimination d'autant plus importante des émissions de SO₂ pour que celles-ci soient sans effet sur l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts. Par ailleurs, le SO₂ présent dans l'atmosphère, fixé ou non sur des poussières, a un effet bénéfique sur les cultures, en particulier sur des sols très calcaires. Les retombées atmosphériques, comptées en SO₃, ont chuté, en France, de 91 à 23 kg/ha entre 1973 et 1996 ce qui a entraîné des carences en élément soufre, pour la culture du blé, dans des régions très calcaires.

Le dioxyde de soufre en vinification :

En général, 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 Sauternes), 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 caractéristique 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.