

L'AZOTE

D. CLAUSS, H. PIERRE, J. GRISILLON

L'azote est un élément central dans les études biogéochimiques, climatiques et écologiques. Il existe à l'état naturel dans la matière organique, dans les protéines et l'ADN notamment, ainsi que sous forme inorganique dans l'atmosphère et dans les sols sous formes ionique et gazeuse. Parmi les molécules azotées inorganiques, NO et NO₂, regroupées sous le nom de « NO_x », sont des composés présents dans l'atmosphère et liés aux activités humaines, aujourd'hui surveillés du fait de leur toxicité. Les interactions entre les réservoirs d'azote sont représentées par le cycle de l'azote, qui est aujourd'hui perturbé par les activités humaines. Des recherches sont activement menées pour réduire la production de NO_x et les impacts de l'Homme sur le cycle de l'azote.

1. INTRODUCTION

L'azote est un des éléments les plus représentés sur Terre. Il représente 78% des gaz qui constituent l'atmosphère, et se retrouve en grande quantité dans les être vivant (15% du poids des protéines de chaque être vivant). Cet élément se retrouve également dans de très nombreux domaines de la chimie actuelle (agriculture, industrie, explosifs...).

L'azote se situe sur la 5^e colonne de la 2^e période du tableau périodique (Figure 1).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

Fig. 1 Position de l'azote dans le tableau périodique.

C'est le premier élément de la famille des pnictogènes. Son numéro atomique vaut 7 et sa masse

atomique est égale à 14,0067 g·mol⁻¹. Il possède 16 isotopes connus ayant des nombres de masse variant de 10 à 25. Parmi ces 16 isotopes, deux sont remarquables car ils sont stables et présents dans la nature : ¹⁴N et ¹⁵N, le premier représentant la quasi-totalité de l'azote présent (99,64 %).¹

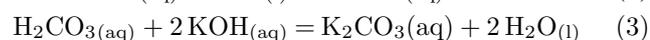
Dans l'industrie chimique, l'azote est au cœur de la production d'engrais. Les premiers procédés ayant abouti à la production de ces engrais azotés sont décrits dans la Section 2. La découverte du diazote, constituant majoritaire de l'air, est également décrite dans cette partie. L'azote est également présent dans les sols (géosphère), les eaux (hydrosphère), l'atmosphère et la biosphère. Toutes les interactions entre ces différents réservoirs sont synthétisées dans le cycle de l'azote. Ce cycle est décrit plus en détail dans la Section 3. Dans ce cycle, on peut voir la part importante de l'azote dans la synthèse de protéines par tous les êtres vivants. En effet l'azote est un élément du vivant, comme on peut le voir dans la Section 4. Le cycle de l'azote est d'autant plus important à étudier aujourd'hui que l'Homme l'a considéra-

blement modifié, notamment via l'agriculture et l'industrie. Une des causes principales de la détérioration de la qualité de l'air due aux émissions industrielles vient de la production d'oxydes d'azote. Cette production et les répercussions sur l'environnement et la santé humaine sont détaillées dans la Section 5. Bien que l'azote soit un élément connu depuis de nombreuses années et aujourd'hui largement exploité, la chimie de l'azote est encore une chimie d'actualité comme on peut le voir dans la Section 6.

2. HISTOIRE DE L'AZOTE

2.1. Découverte de l'élément

L'azote a été découvert en 1772 séparément par Daniel Rutherford d'une part, et par Carl Wilhelm Scheele et Henry Cavendish d'autre part. Le diazote a été obtenu en éliminant le dioxygène de l'air par combustion de substances carbonées, et en éliminant le dioxyde de carbone par action de KOH. En effet, la combustion d'une substance carbonée est sa réaction avec le dioxygène de l'air, réaction qui produit de l'eau et du dioxyde de carbone. L'exemple de la combustion du glucose, de formule brute $C_6H_{12}O_6$, est donné en Équation 1. Ce dioxyde de carbone et celui qui était déjà présent dans l'air sont éliminés en faisant buller le gaz obtenu après combustion dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH. Le dioxyde de carbone se dissout alors dans la solution et forme du carbonate de potassium, selon les Équations 2 et 3. Une solution aqueuse de carbonate de potassium, et le reste du gaz, qui est constitué très majoritairement de diazote, sont alors obtenus. En effet l'air est composé à 78 % de diazote, 21 % de dioxygène et moins de 1 % d'autres gaz comme le dioxyde de carbone. En éliminant le dioxyde de carbone et le dioxygène il ne reste donc presque que du diazote.



Cependant les scientifiques de l'époque ne voyaient pas nécessairement ce gaz obtenu comme un nouvel élément. En effet une théorie nommée « théorie du phlogistique » affirmait que les corps combustibles contenaient un « élément-flamme »,

le phlogiston, qui se matérialisait sous la forme de la flamme lors de la combustion. Pendant la combustion, le phlogiston est libéré sous forme de gaz dans l'air. Ainsi, la communauté scientifique a débattu pendant près de 70 ans quant à la nature du gaz obtenu.

Lavoisier choisit de nommer cet élément azote (qui vient du grec : a- privatif, ζωτ - vivant) car le diazote enlève la vie contrairement au dioxygène. De son côté Chaptal le nomme nitrogène (-gène, qui produit) car cet élément est constitutif des nitrates, notamment du nitre (ou salpêtre), aussi appelé nitrate de potassium.¹

2.2. Les grandes découvertes

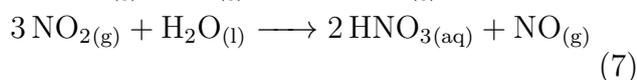
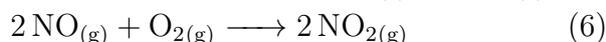
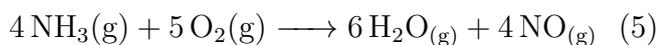
Après la reconnaissance de l'azote comme élément chimique, les découvertes à son sujet se sont multipliées. Ainsi le premier composé azoté à avoir été caractérisé est le protoxyde d'azote N_2O , isolé en 1772 par J. Priestley. Le protoxyde d'azote sert notamment dans les produits anesthésiants.

De manière plus importante, l'ammoniac fut isolé par ce même J. Priestley en 1774. Il a simplement chauffé de la chaux CaO avec un sel d'ammonium NH_4Cl et recueilli le gaz qui s'échappait dans une cuve à mercure. La véritable formule de l'ammoniac fut découverte par Claude Louis Berthollet en 1785. L'ammoniac est aujourd'hui le gaz le plus produit, avec 122 millions de tonnes produites en 2006. On peut le retrouver dans les produits ménagers par exemple. Aujourd'hui, l'ammoniac est produit par le procédé Haber, développé en 1909, qui consiste en l'hydrogénation du diazote de l'air. Ce procédé a été une révolution, car il a permis d'utiliser le diazote, très présent dans l'air, mais peu réactif du fait de sa triple liaison qui est très forte.



Un autre procédé industriel de transformation du diazote atmosphérique est le procédé Ostwald, mis au point en 1902, qui permet la formation d'acide nitrique HNO_3 par oxydation de diazote. Wilhelm Ostwald fut récompensé par un prix Nobel pour ce procédé en 1909. Ce procédé se décompose en quatre étapes : oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote, puis deuxième oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, suivie de l'absorption du dioxyde d'azote avec formation

de l'acide nitrique, et enfin la concentration de l'acide nitrique vapeur en acide nitrique concentré.

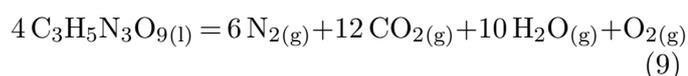


Aujourd'hui le terme azote évoque souvent l'azote liquide, c'est-à-dire du diazote sous forme liquide. Le diazote a été liquéfié pour la première fois par les physiciens polonais Zygmunt Wróblewski et Karol Olszewski en 1883.² La particularité de ce liquide est que sa température d'ébullition à pression atmosphérique est très basse, 77,36 K soit $-195,79^\circ\text{C}$. L'azote liquide a donc de multiples applications, que ce soit dans le domaine médical pour la conservation de tissus, ou bien dans le domaine informatique pour refroidir des processeurs, ou encore dans le domaine alimentaire pour créer des crèmes glacées.

2.3. Les explosifs

Le salpêtre, évoqué en début de section et de formule KNO_3 , est connu pour son utilisation dans la recette de la poudre à canon. Celle-ci s'inscrit dans la famille des explosifs, avec notamment la nitroglycérine et le TNT. La nitroglycérine, de formule brute $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$, synthétisée industriellement par Alfred Nobel, est aujourd'hui connue comme explosif constitutif de la dynamite. Quant au TNT $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$, aussi appelé trinitrotoluène, il a été découvert par le chimiste Julius Wilbrand. Il a été très utilisé notamment au début du vingtième siècle, si bien qu'aujourd'hui il définit une unité de puissance explosive.

Le point commun notable entre ces trois explosifs est la présence d'azote dans leur structure. En effet l'explosion est une réaction rapide, très exothermique, et qui libère beaucoup d'énergie et de gaz, dont le diazote. C'est la production de cette grande quantité de gaz qui provoque l'explosion. Pour mieux comprendre cet effet, voici l'équation de réaction de l'explosion de la nitroglycérine :



D'autres composés azotés sont ainsi explosifs, comme le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , un simple fertilisant à l'origine de l'explosion du cargo S.S. Grand Camp le 16 avril 1947. À l'origine, un petit feu se déclara sur le bateau qui transportait 2380 tonnes de fertilisant, mais ceux-ci explosèrent rapidement, entraînant une série de catastrophes, dont un tsunami et l'explosion d'un autre bateau contenant du nitrate d'ammonium. Cette catastrophe conduisit à la destruction du port de Texas City et à la mort de 576 personnes. Plus récemment, le 4 août 2020, la ville de Beyrouth fut également dévastée par une explosion due au nitrate d'ammonium. Le nitrate d'ammonium fut également utilisé lors d'un attentat à Oklahoma City le 19 avril 1995, lors duquel un camion rempli de nitrate d'ammonium et de carburant explosa, tuant 168 personnes.³

Les composés azotés ont donc des applications dans de nombreux domaines, de la médecine à l'agriculture, mais on les trouve également en grande quantité dans les êtres vivants (voir section 4). Ces différents états de l'azote possibles sont liés entre eux par le cycle de l'azote, développé ci-après dans la section suivante.

3. LE CYCLE DE L'AZOTE

3.1. Qu'est-ce que c'est ?

Le cycle de l'azote représente les échanges entre les réservoirs d'azote minéral et d'azote organique.

- **azote minéral** : Il s'agit de l'azote contenu dans l'atmosphère (N_2 représentant 78 % des gaz présents dans l'atmosphère) et de l'azote présent dans les sols, les cours d'eau et les océans (diazote mais aussi formes ionisées de l'azote tel que les ions ammonium, nitrite et nitrate).
- **azote organique** : Il s'agit de l'azote présent dans la matière organique vivante (biomasse) ou morte (nécromasse), il est associé au carbone réduit. Dans la biomasse, il représente 0,1 à 2,5 % de la matière sèche végétale et 5 % de la matière sèche animale.

L'azote est un composé indispensable à la vie, cependant seul un très faible nombre d'espèces est capable d'utiliser directement l'azote présent dans l'atmosphère en rompant la triple liaison du dia-

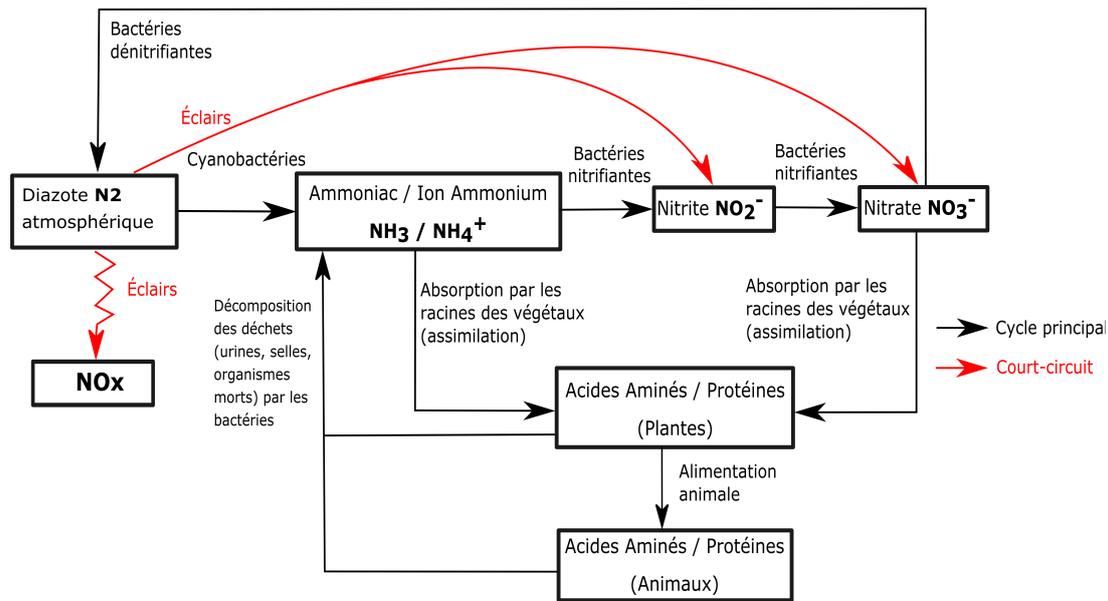


Fig. 2 Structure simplifiée du cycle de l'azote.

zote. En effet, pour fixer l'azote atmosphérique, c'est-à-dire pour faire la réduction très endergonique du diazote atmosphérique, ces espèces utilisent une enzyme, la nitrogénase. Ce cycle est donc indispensable pour que tous les autres organismes vivants, nécessitant également l'azote, puissent y avoir accès.

3.2. Structure du cycle

Ce cycle est centré sur 4 formes importantes de l'azote : le diazote N_2 , les ions ammonium NH_4^+ , nitrite NO_2^- et nitrate NO_3^- . Ce cycle est représenté sur la Figure 2. Une autre famille importante de composés azotés, les NO_x , sera présentée plus en détail en Section 5.

Le point de départ de ce cycle est lié à la réduction du diazote qui est réalisée par des micro-organismes diazotrophes, c'est-à-dire capables de fixer l'azote présent dans l'atmosphère. Ces micro-organismes sont soit des bactéries que l'on peut trouver sous forme libre dans les sols ou les eaux (*Anabaena*, *Spirulina*, *Bacillus*...), soit des bactéries symbiotiques (*Rhizobium*).

Les végétaux sont des organismes autotrophes à l'azote, c'est-à-dire qu'ils sont capables de produire de la matière organique à partir de la réduction de matière inorganique ou minérale. L'azote, sous forme de nitrates ou d'ammoniums, est fixé au niveau des racines de la plante. Les ions nitrate et ammonium peuvent se retrouver au sein d'un écosystème par transformation du diazote

atmosphérique par des bactéries, ou via les dépôts atmosphériques (pluie, neige, aérosols), ou par résurgence d'eau souterraine. L'azote assimilé par les plantes est stocké sous forme de protéines par les plantes et sera ensuite assimilé par les animaux grâce à la chaîne alimentaire. En se nourrissant de plantes ayant fixé l'azote, les animaux peuvent avoir accès à une réserve d'azote. Les animaux sont donc des organismes hétérotrophes à l'azote, c'est-à-dire nécessitant de se nourrir de matière organique et incapables de synthétiser sa propre matière organique.

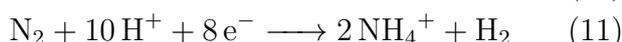
L'azote est ensuite retrouvé dans les déchets végétaux et animaux (urine, selles, organismes morts, etc.) sous forme organique. Certains champignons et bactéries décomposent ces substances et produisent alors de l'ammoniac. Celui-ci peut se dissoudre pour former de l'ammonium qui va être oxydé en ions nitrite et nitrate, ou bien s'échapper sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Le processus de dénitrification permet ensuite à l'azote de repasser sous forme de diazote atmosphérique. Certains micro-organismes peuvent également produire d'autres gaz, tels que le monoxyde d'azote NO ou le protoxyde d'azote N_2O , qui sont alors libérés dans l'atmosphère. L'azote est également présent en infime partie sous forme organique dans l'atmosphère, sous forme de composés organiques volatils libérés lors de la combustion de la biomasse notamment.

En résumé, la réduction de l'azote minéral permet la synthèse d'acides aminés et l'oxydation des protéines permet la régénération des réservoirs de nitrites et nitrates.⁴

3.3. Détail des différentes réactions rentrant en jeu dans le cycle de l'azote

La triple liaison de la molécule N₂

La liaison triple de la molécule N₂ est la raison de sa stabilité dans l'atmosphère, mais est également la raison pour laquelle si peu d'organismes réussissent à assimiler le diazote depuis l'atmosphère. En effet, $\Delta G_{\text{dissociation}}^{\circ} = 911,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la dissociation du diazote à 25 °C. L'enthalpie libre de dissociation est positive, cette réaction est donc défavorable thermodynamiquement. Cette réaction est endergonique et nécessite un apport d'énergie extérieur important grâce à l'ATP et l'apport d'au moins 6 électrons par équivalent de N₂ à un potentiel physiologique d'environ -3 V. De plus la réduction de cette triple liaison est cinétiquement très lente et nécessite l'utilisation d'un catalyseur.⁵ Cette triple liaison peut être rompue pour former de l'ammoniac ou des ions ammoniums selon l'Équation 10 et l'Équation 11. Ces réactions sont catalysées par une enzyme, la nitrogénase.



Une nitrogénase est une enzyme constituée de plusieurs chaînes polypeptidiques contenant du fer non hémique (c'est-à-dire qui ne fait pas partie d'un hème), du soufre mobile et du molybdène.⁶ La fixation du diazote à la nitrogénase se fait grâce à la coordination entre N₂ et des complexes de métaux de transition. Tout d'abord il y a coordination par une liaison σ entre le doublet libre porté par l'un des deux azotes et l'ion métalliques du complexe, qui est électrophile.⁵ Mais il y a également un effet π donneur des électrons du métal vers une orbitale moléculaire non liante du diazote. Il s'agit des orbitales π_g visibles sur la Figure 3.

La structure de la nitrogénase n'est pas connue précisément mais certaines hypothèses sont faites. Il existe plusieurs types de nitrogénases : cer-

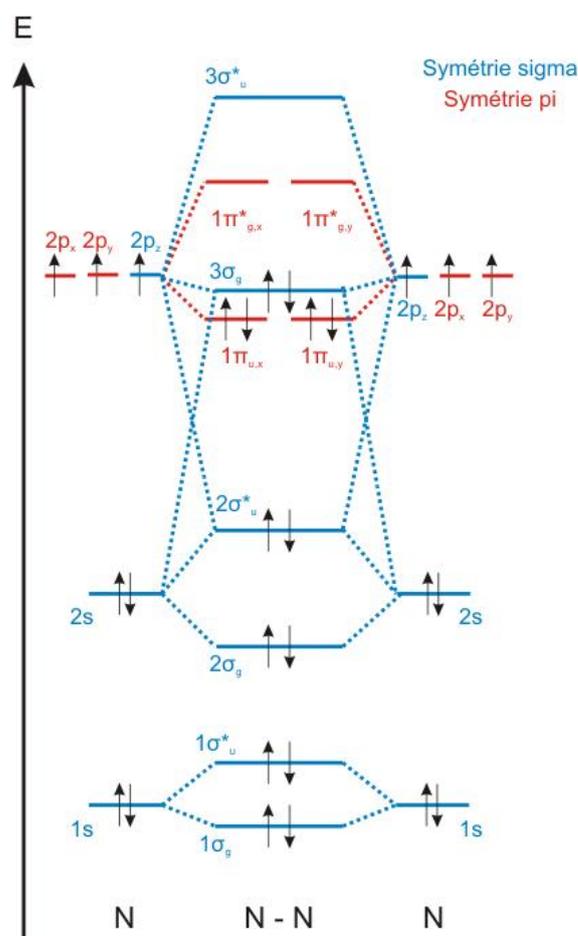


Fig. 3 Diagramme d'orbitales moléculaires du diazote.⁷

taines nitrogénases proviennent d'un mélange fer-molybdène, d'autres d'un mélange fer-vanadium et d'autres encore uniquement de fer. Une des structures supposées, et qui a été confirmée par élucidation structurale, est la structure de la nitrogénase sous la forme d'un groupe MoFe₇S₈. La structure de ce groupe est représenté sur la Figure 4. Le molybdène est hexavalent et est situé au coin d'une structure hétérocubane sulfure métallique, et coordiné à l'extérieur par une histidine et un homocitrate tétra-anionique chélatant.⁵

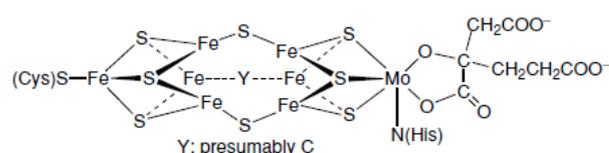


Fig. 4 Représentation de la structure du groupe MoFe₇S₈. Le groupe Y représente présumément un atome de carbone.⁵

Le site de coordination du diazote avec la ni-

trogénase peut être soit Fe soit Mo. Cependant l'asymétrie de la structure induite par la présence du molybdène augmente l'électrophilie du fer, ce qui suggère que le site de coordination est le fer.⁵ Un mécanisme de cette réduction du diazote est proposé en Figure 5.

La fixation de la nitrogénase à l'azote ne se fait pas directement. En effet il y a d'abord réduction de la nitrogénase à travers un procédé d'addition d'électrons et de protons à l'enzyme. Après la troisième addition d'hydrogène à la nitrogénase, N₂ se fixe à l'enzyme et une formation de dihydrogène a lieu lors de la réduction du diazote. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure 6.

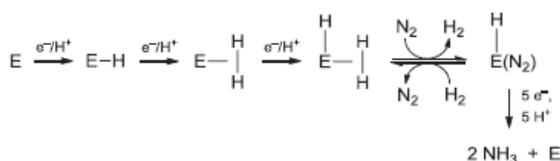


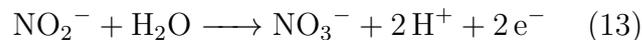
Fig. 6 Mécanisme de fixation du diazote sur l'enzyme nitrogénase, représentée par E.⁵

La nitrification et la dénitrification

La nitrification est la transformation des produits de l'ammonisation (NH₃, NH₄⁺) en nitrites NO₂⁻ et nitrates NO₃⁻. Pour réaliser une réaction de nitrification, un milieu aérobie est indispensable. C'est une réaction d'oxydation puisque le nombre d'oxydation de l'azote passe de (-III) pour les produits de l'ammonisation à (+III) pour les nitrites puis (+V) pour les nitrates. On peut expliciter ce processus de nitrification par l'Équation 12 et l'Équation 13.¹



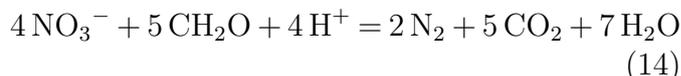
avec $\Delta G^{o'} = -268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



avec $\Delta G^{o'} = -73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Comme on peut le constater, les valeurs d'enthalpie libre de ces deux réactions sont négatives. Ces deux réactions, qui sont à l'origine de la nitrification sont donc favorables thermodynamiquement. La nitrification des produits de l'ammonisation se fait donc de manière directe dans la nature.

La dénitrification correspond au processus transformant le nitrate en diazote gazeux. Ce processus est réalisé par des bactéries dénitrifiantes et se produit dans les sols devenus anoxiques, c'est-à-dire ayant connu une diminution de l'oxygène dissous ou présent et biodisponible dans le milieu. Il s'agit d'une réduction (passage d'un nombre d'oxydation (+V) à un nombre d'oxydation (0)). On peut expliciter le processus de dénitrification par l'Équation 14 ci-dessous.



Dans l'Équation 14, le composé chimique CH₂O correspond à la biomasse, c'est-à-dire à des composés carbonés oxydés. Il s'agit en réalité de carbohydrates, plus couramment appelés sucres.¹

Ces principes de nitrification et dénitrification sont très importants dans le cycle de l'azote,

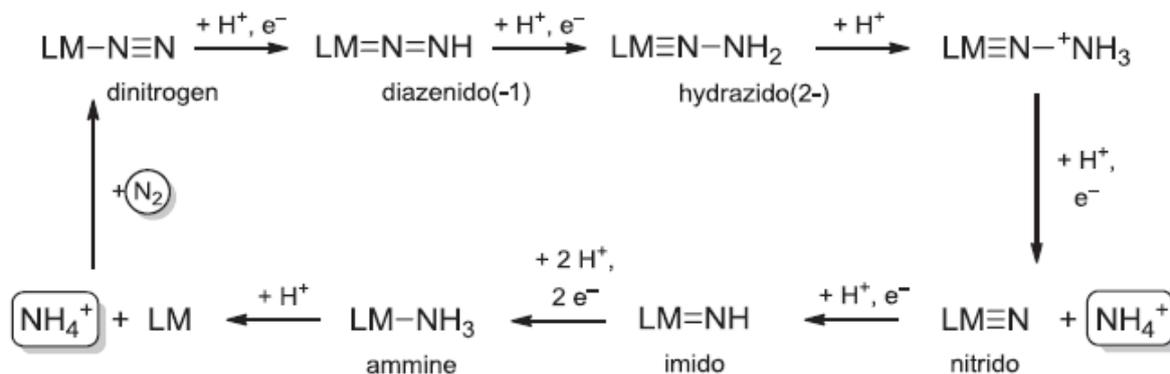


Fig. 5 Mécanisme de réduction du diazote catalysée par la nitrogénase. LM représente la nitrogénase (un ligand coordonné à un centre métallique) possédant un site de coordination libre.⁵

notamment aujourd'hui à cause de l'utilisation conséquente d'engrais azotés dans l'agriculture. En effet aujourd'hui le cycle de l'azote est largement perturbé en raison des activités humaines.⁸ Cette influence de l'homme sur le cycle de l'azote sera abordée dans la Section 6.

4. L'AZOTE ET LA CHIMIE DU VIVANT

Malgré la difficulté pour les organismes à fixer le diazote atmosphérique, pour les raisons évoquées dans la partie précédente, l'azote joue un rôle central en biologie puisqu'il est impliqué dans les liaisons peptidiques, dans les bases azotées qui composent, entre autres, l'ADN, et dans divers complexes qu'on retrouve dans le monde du vivant.

4.1. Les protéines

L'azote est au centre des liaisons peptidiques, qui sont à la base des protéines. Une liaison peptidique est une liaison covalente entre une fonction amine et une fonction acide carboxylique de deux acides aminés, qui peuvent réagir ensemble par une réaction de condensation pour former une fonction amide, comme dans l'exemple de la Figure 7. Un acide aminé est une molécule possédant une fonction acide carboxylique et une fonction amine, dont un exemple est présenté sur la Figure 8.

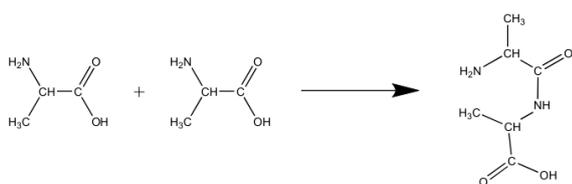


Fig. 7 Exemple de réaction de formation d'une liaison peptidique à partir de deux molécules d'alanine.

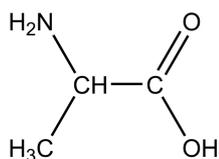


Fig. 8 Exemple d'acide aminé : l'alanine.

Les protéines sont des enchaînements de chaînes polypeptidiques, qui sont des assemblages

de plusieurs acides aminés, liés entre eux par des liaisons peptidiques. Les protéines jouent un rôle-clé dans le fonctionnement des cellules, en agissant par exemple comme catalyseurs pour des réactions, ou en assurant la structure des membranes et d'autres objets biologiques. En moyenne, l'azote représente 15 % du poids des protéines.

4.2. Les bases azotées

Les bases azotées sont des molécules constitutives des acides nucléiques (ADN et ARN) qui permettent de lier par des liaisons hydrogène les deux brins acides nucléiques qui forment la double-hélice de l'ADN. Il existe 5 bases azotées qui se distinguent en deux catégories : la thymine (présente dans l'ADN), l'uracile (l'équivalent de la thymine pour l'ARN), et la cytosine qui constituent les pyrimidines monocycliques, et l'adénine et la guanine qui forment les purines bicycliques. Les bases azotées sont représentées en Figure 9.

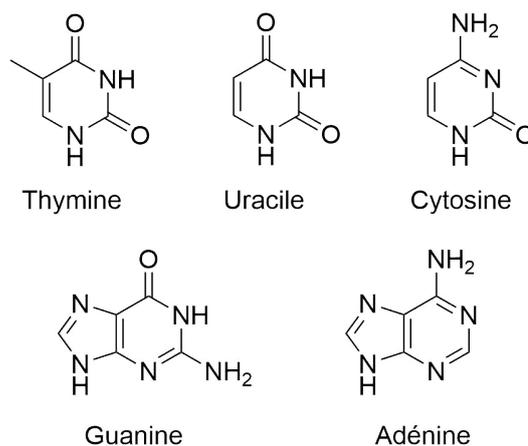


Fig. 9 Bases azotées.

On parle de bases azotées car du fait du doublet non liant présent sur les azotes de chaque molécule, celles-ci possèdent un caractère basique. En réalité les doublets jouent ici un rôle dans la formation de liaisons hydrogène. Les bases azotées s'associent toujours de la même façon : adénine avec thymine (ou uracile dans le cas de l'ARN), et guanine avec cytosine, comme le montre la Figure 10. Les hydrogènes des groupements amine servent de donneurs, tandis que les doublets non-liants des atomes d'oxygène et d'azote servent d'accepteurs.⁹

Comme le montre la Figure 10, les bases azotées sont liées à des pentoses (monomères de glucide

à cinq carbones) par des liaisons covalentes, ce qui forme des nucléosides. Ces nucléosides sont liés entre eux par estérification avec des phosphates PO_4 , ce qui forme des nucléotides. Or les bases azotées sont des molécules aromatiques donc planes, et l'association de deux bases azotées est aussi plane du fait des interactions entre elles. De plus, le phosphate a quatre substituants, donc les liaisons entre nucléotides sont de type AX_4 en VSEPR, avec des angles de 109° . Le polymère d'ADN prend ainsi naturellement une forme de double-hélice. La planéité des bases azotées explique donc en partie la forme de double-hélice que prend l'ADN.

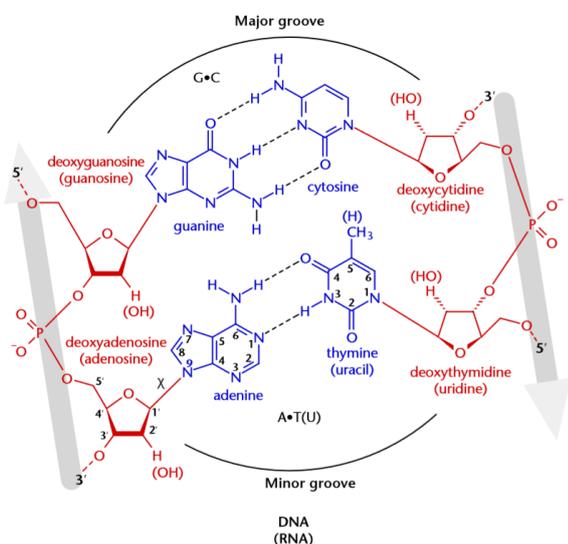


Fig. 10 Représentation des interactions entre bases azotées au sein de l'ADN.⁹

4.3. Les complexes à base d'azote

L'azote possède un doublet non-liant lorsqu'il n'est pas protoné. Ce doublet non-liant lui confère un caractère de base de Lewis. Ce caractère est exploité dans le cas des complexes, où le caractère donneur intervient dans les ligands. Ainsi il existe des complexes dans les êtres vivants dans lesquels les ligands contiennent des azotes.

Les porphyrines

La structure générale des porphyrines est donnée dans la Figure 11.

Les porphyrines sont les principaux complexes contenant de l'azote et elles sont à la base notamment de l'hémoglobine et de la chlorophylle. Les porphyrines sont des macrocycles formés de quatre pyrroles liés entre eux par des ponts mé-

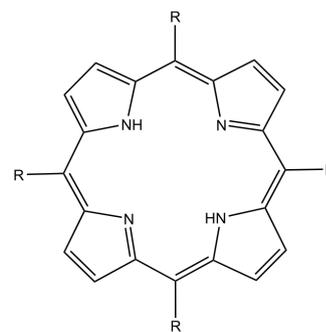


Fig. 11 Une porphyrine.

thine. Quatre groupements carbonés peuvent être liés à la porphine, la plus simple des porphyrines, et ainsi former de nombreuses porphyrines différentes. Les porphyrines sont des cycles à 22 électrons π et tous les doublets non liants sont entièrement délocalisés, elles ont donc une structure plane.

Pour synthétiser une porphyrine, la méthode classique est la méthode de Rothemund, qui consiste à faire réagir un pyrrole avec un aldéhyde sous reflux d'acide méthanoïque. L'équation de réaction est donnée ci-dessous en Figure 12. La réaction se faisait historiquement dans le méthanol pendant 24 h à $140\text{-}150^\circ\text{C}$, en présence d'acide chlorhydrique. Des rendements très faibles, de l'ordre de 5 %, étaient observés en raison du manque de réactivité du formaldéhyde vis-à-vis du pyrrole. Des améliorations ont été proposées par l'équipe d'Adler, en modifiant le catalyseur par un acide organique ou un acide de Lewis notamment, ce qui a permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 30-40 %.¹⁰ Des substituants donneurs en position 3 et 4 du pyrrole ou en α de l'aldéhyde favorisent la réaction. Ainsi, l'octaéthyleporphyrine a été obtenue avec un rendement de 66 %.¹¹

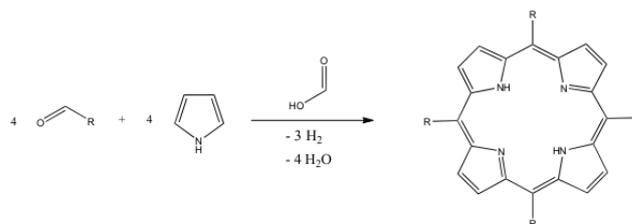


Fig. 12 Équation-bilan de la réaction de Rothemund de formation d'une porphyrine. Cette réaction a été faite en présence d'un acide de Lewis, dans le méthanol. Le rendement est de 66 %.¹⁰

Le centre du cycle est libre et entouré par quatre atomes d'azote avec chacun un doublet non liant, notamment lorsque la porphyrine est déprotonée. Les porphyrines peuvent donc s'associer avec des métaux, généralement chargés et au nombre d'oxydation (+II) ou (+III). Les porphyrines associées à des métaux sont courantes dans les organismes, les plus connues étant l'hémoglobine et la chlorophylle.

L'hémoglobine

L'hémoglobine est une macromolécule qui permet le transport du dioxygène des poumons vers les tissus du corps. Cette macromolécule est divisée en quatre unités, qui sont des chaînes polypeptidiques. Chacune de ces chaînes contient un hème, qui est le site de fixation du dioxygène. Chaque molécule d'hémoglobine peut donc transporter quatre molécules de dioxygène.

Un hème est en réalité simplement un complexe de porphyrine et d'un ion ferreux (Figure 13). À ce complexe vient s'ajouter dans le corps un autre ligand, qui est une molécule d'histidine, un acide aminé. La complexation a dans ce cas aussi lieu par le doublet non-liant d'un azote du cycle imidazole de la molécule. Le dioxygène vient alors lui aussi complexer l'ion ferreux.¹²

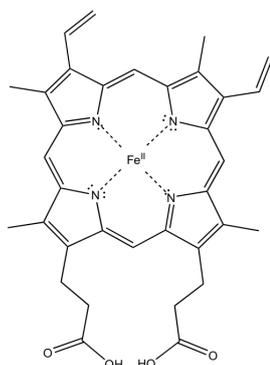


Fig. 13 Exemple de structure d'un hème : l'hème b.

L'azote apparaît donc comme essentiel dans le fonctionnement de l'organisme, en partie de par son implication dans le mécanisme de transport du dioxygène.

La chlorophylle

Le fer n'est pas le seul métal à pouvoir être complexé par les porphyrines. Le magnésium à l'état d'oxydation (+II) peut également être com-

plexé, et pour certaines porphyrines le complexe obtenu est ce qu'on appelle communément la chlorophylle, responsable de la photosynthèse chez les plantes. Il existe différentes chlorophylles selon le chélateur. Certaines chlorophylles ne mettent d'ailleurs pas en jeu des porphyrines mais des chlorines, formes réduites des porphyrines donc non aromatiques, comme la chlorophylle a présentée Figure 14.

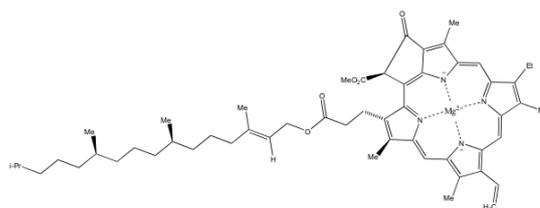


Fig. 14 Chlorophylle a.

5. LES OXYDES D'AZOTE (NOx)

Comme nous avons pu le voir, l'azote joue un rôle central pour les organismes vivants, en tant que nutriment et constituant essentiel. Cependant l'azote peut également se présenter sous certaines formes toxiques pour les organismes vivants. L'exemple le plus connu est la famille des oxydes d'azote.

5.1. Définition

On appelle oxydes d'azote atmosphériques les composés contenant de l'azote et de l'oxygène. Les oxydes d'azote les plus connus sont le protoxyde d'azote N_2O , le monoxyde d'azote NO , et le dioxyde d'azote NO_2 . Parmi ces trois oxydes, le composé majoritaire dans l'atmosphère est le protoxyde d'azote N_2O . Néanmoins, tous trois sont en très petites proportions dans l'atmosphère par rapport au diazote N_2 (78 %) et au dioxygène O_2 (21 %). En comparaison, le dioxyde d'azote NO_2 ne représente que 1×10^{-7} % des gaz présents dans l'atmosphère.

Bien que le protoxyde d'azote N_2O soit majoritaire dans l'atmosphère par rapport aux deux autres, on s'intéresse principalement à la chimie de NO et NO_2 car ils sont les composés azotés les plus réactifs dans la troposphère, et les plus pertinents en terme de pollution atmosphérique et d'impacts sur la santé. Pour cette raison, NO et NO_2 sont regroupés sous le terme de NOx .

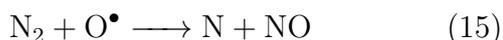
Il ne faut donc pas confondre NOx et oxydes d'azote, ces derniers étant parfois nommés NOy. L'ensemble des NOy qui ne sont pas des NOx, donc différents de NO et NO₂, est appelé NOz, et regroupe différents types de composés, tels que d'autres oxydes simples comme N₂O ou l'acide nitrique HNO₃, des composés organiques comme les nitrates de peroxyacétyle et les nitrates d'alkyle de formule RONO₂, et des espèces radicalaires comme le radical nitrate NO₃[•].

5.2. Formation des NOx

Formation anthropogénique

Les NOx peuvent être produits par l'homme lors de la combustion de matières fossiles (pétrole, charbon) ou lors de la combustion de biomasse (chauffage, déforestation). L'agriculture (déchets, fertilisation des sols) est aussi une source de NOx, ainsi que l'incinération des déchets domestiques. La production des NOx par l'homme correspond à environ 50 % de la production totale. La source principale de NOx reste tout de même la combustion de matières fossiles dans les moteurs automobiles. Les hautes températures qui y sont atteintes permettent la réaction entre le diazote et le dioxygène de l'air pour former du monoxyde d'azote qui est ensuite oxydé en partie par le dioxygène en dioxyde d'azote.

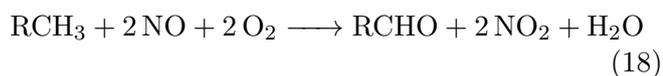
Dans les moteurs à explosion, on peut modéliser la formation de NO par le mécanisme de Zeldovich :



La formation de NO₂ se résume par la réaction suivante :



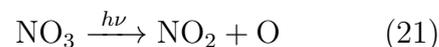
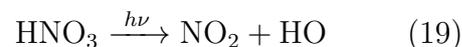
Néanmoins la formation de NO₂ par oxydation de NO est très lente dans l'atmosphère. Le mécanisme de formation de NO₂ est radicalaire et présente comme réaction bilan l'Équation 18 où RCH₃ est un autre polluant atmosphérique correspondant aux composés organiques volatiles.



D'autres pollutions liées à l'homme peuvent également être à l'origine de la formation de NOx. La pollution liée au trafic aérien, par exemple, qui a lieu dans la haute troposphère a un impact sur l'atmosphère dix fois supérieur aux émissions de surface. En effet, le rayonnement lumineux étant plus important en haute altitude, les réactions utilisant le rayonnement se produisent plus vite qu'en basse altitude. Ainsi, la part de la pollution liée à l'industrie chimique est beaucoup moins importante que celle de la combustion de matières fossiles.

Formation naturelle

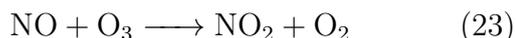
Les effets des NOx sont limités de par leur temps de vie. En surface, les NOx ont un temps de vie d'environ 9 h alors que dans l'atmosphère, ils ont une durée de vie de 3 jours et demi. Dans l'atmosphère, l'acide nitrique HNO₃ constitue une source importante d'oxydes d'azote car il dispose d'une durée de vie supérieure aux NOx. L'acide nitrique peut régénérer les NOx selon les processus décrits dans les Équations 19, 20 et 21.



Ces réactions font intervenir la lumière du soleil sous formes de photons apportant l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Cette énergie est représentée par $h\nu$ dans les équations précédentes. Les oxydes d'azote sont aussi produits dans une moindre mesure lors du cycle biologique de l'azote dans les sols contenant des engrais lors de la dénitrification en milieu acide (pH < 5) selon la réaction décrite en Équation 22.



Selon le même mécanisme que pour la combustion, les éclairs peuvent produire autant de NOx que les sols. Ces NOx sont constitués à 85 % de NO. Le NO formé réagit avec l'ozone pour former du NO₂, selon l'Équation-bilan 23. Finalement les NOx sont produits à hauteur de 47 Tg par an dont 14 Tg par les sources naturelles et 33 Tg par l'Homme.

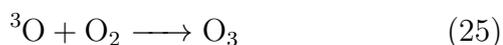


5.3. Effets sur la santé et sur l'environnement

Effets sur la santé

La concentration en NO_x étant faible dans l'atmosphère, les effets de ce polluant apparaissent plutôt sur le long terme : irritation des bronches, affaiblissement. En particulier, le monoxyde d'azote réduit le pouvoir d'oxygénation du sang en se fixant sur l'ion Fe²⁺ de l'hémoglobine.

De plus les NO_x sont indirectement responsables de l'augmentation de l'ozone troposphérique. Alors que l'ozone stratosphérique est situé dans la très haute atmosphère et nous protège des rayonnements ultraviolets du soleil, l'ozone de basse altitude est irritant pour les yeux et les bronches. Cet ozone est formé selon la réaction suivante :



Dans les équations précédentes, ³O représente l'oxygène triplet, c'est-à-dire l'oxygène dans un état excité.

Effets sur l'environnement

La formation d'ozone troposphérique selon le mécanisme précédent contribue à faire baisser les rendements des plantations. En effet l'ozone cause la mort des cellules des plantes. Il contribue aussi à l'augmentation de l'effet de serre.



Fig. 15 Forêt ayant subi des précipitations acides.

Les NO_x contribuent aussi à l'acidification des pluies qui perturbe le développement des végétaux (Figure 15), notamment dans les océans car ces pluies acides permettent la prolifération de champignons, lichens et végétaux. La vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère réagit avec le dioxyde d'azote pour former l'acide nitrique (HNO₃) selon la réaction entre le dioxyde d'azote et le radical HO• qui est présent en grande quantité dans l'atmosphère :



Cette réaction est également possible avec l'eau liquide contenue dans les nuages :



Visuellement, lors d'un pic de pollution, le dioxyde d'azote mélangé à l'ozone troposphérique donne un teinte brunâtre aux masses d'air situées à quelques centaines de mètres d'altitude. On appelle ce phénomène, visible en Figure 16, le « smog ».

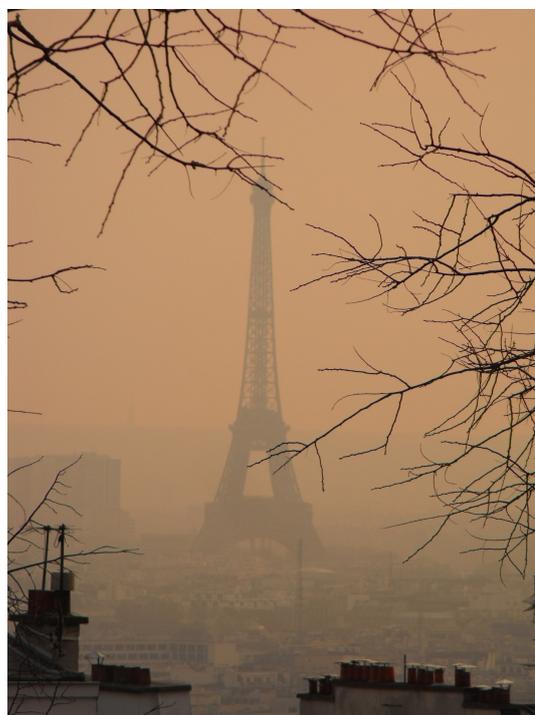


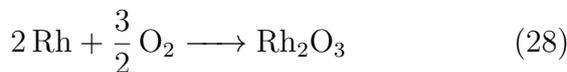
Fig. 16 Tour Eiffel dans le « smog ».

5.4. Élimination des NO_x

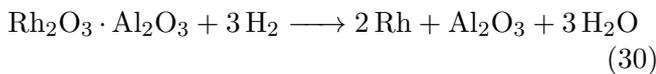
Afin de réduire la pollution due aux NO_x produits par la combustion de matière organique

dans les moteurs, les constructeurs automobiles ont installé des pots catalytiques. Ces pots catalytiques réduisent les polluants NO_x, CO ou autres en composés moins nocifs. Les NO_x sont réduits en diazote selon un processus catalysé par différents métaux comme le palladium, le platine ou le rhodium. Le meilleur catalyseur pour les NO_x est le rhodium.¹³ Ces catalyseurs sont déposés sur une grille d'alumine γ -Al₂O₃ modifiée pour accueillir des stabilisateurs d'oxyde (baryum, silicium, lanthanide).

Afin d'être catalytiquement actifs, ces métaux ne doivent pas s'oxyder. Par exemple, en condition oxydante et à haute température, le rhodium peut réagir avec l'alumine Al₂O₃ pour former Rh₂O₃ · Al₂O₃ selon le mécanisme suivant :



Ce processus est réversible en présence de dihydrogène H₂ selon la réaction suivante :



Néanmoins, cette réaction est très lente en l'absence de site de dissociation pour le dihydrogène, mais en présence d'une quantité catalytique de platine cette réaction est catalysée grâce à l'effet de *spill-over*.¹³

Dans les moteurs à essence

Des études ont été menées pour optimiser l'efficacité des catalyseurs (Figure 17) en fonction du pourcentage air/carburant dans les moteurs à essence.¹⁴ On y voit une zone optimale d'utilisation entre 14,5 % et 14,7 % d'air. Afin d'atteindre ce ratio, une solution solide d'oxyde de cérium (CeO₂) combinée avec un oxyde de zirconium (ZrO₂) est utilisée. Au cours du temps, ce ratio alterne entre une condition riche (réductrice) et une condition pauvre (oxydante). Pendant la période pauvre, l'oxyde de cérium CeO₂ absorbe l'oxygène et pendant la période riche, cet oxyde libère l'oxygène afin de maintenir un ratio tampon autour de la valeur souhaitée. L'absorption de l'oxygène se fait selon ce mécanisme :

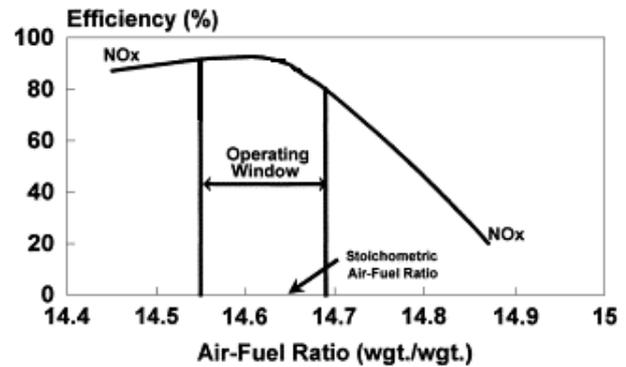


Fig. 17 Efficacité de la conversion des NO_x en N₂ selon le pourcentage Air-Carburant. Figure modifiée depuis [14].

Dans les moteurs diesels

Pour les moteurs diesels, qui fonctionnent en excès d'oxygène donc en condition pauvre, la réduction de NO_x n'est pas réalisable car le dioxygène O₂ a une plus grande affinité avec la surface métallique que le diazote N₂.¹³ On appelle cela un « empoisonnement ». Il a fallu utiliser une autre méthode de piégeage que nous détaillerons plus loin.

Comme résumé en Figure 18, un pot catalytique est un assemblage de trois composants, un catalyseur métallique, un mélange d'oxydes fournissant l'oxygène et une grille support. Ensuite, la différence se fait selon le type de moteur, essence ou diesel. Un point clé est le ratio air/ carburant qui est primordial pour que la réaction de réduction des NO_x se produise.

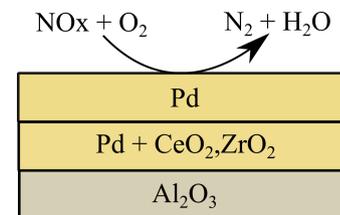
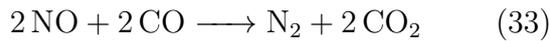


Fig. 18 Schéma d'un *Three Way Catalyst*, système conçu pour les moteurs à essence. Figure adaptée de [14].

Les NO_x sont principalement réduits par H₂ ou CO en présence d'un catalyseur métallique selon les équations suivantes :



Néanmoins, ce type de catalyseur a de nombreux inconvénients. Ces métaux sont coûteux et sont plus sensibles à l'empoisonnement au plomb ou au soufre contenus dans l'essence. De plus, ils nécessitent des hautes températures afin d'éviter l'empoisonnement à l'eau.

6. APPLICATIONS ET ENJEUX FUTURS

6.1. Les NOx

Élimination des NOx dans les moteurs diesels

Réduction catalytique sélective La réduction catalytique sélective, ou *Selective catalytic reduction* (SCR) en anglais, est une méthode de réduction des NOx par réduction sélective, ici, sur NO et NO₂. On peut citer l'exemple de la NH₃-SCR qui utilise l'ammoniac afin de sélectivement réduire NO et NO₂ en N₂. Ce procédé a longtemps été utilisé industriellement sur des installations fixes. Il atteint des taux de conversion de 90 %. Les réactions de l'Équation 36 décrivent ce processus.



Pour de hautes températures (300 °C–400 °C), un des catalyseurs les plus efficaces est V₂O₅WO₃/TiO₂.¹⁵

Lean NOx trap Une autre méthode envisagée est le stockage des NOx sous forme de nitrates pendant une période où l'atmosphère du moteur est oxydante, période dite *Lean*, suivi de la conversion des nitrates en NOx pendant une période réductrice dite *Rich*. Cette conversion est motivée par la plus grande stabilité des NOx par rapport au nitrate. Enfin, ces NOx sont réduits sur rhodium avec le processus conventionnel. Ce processus est schématisé en Figure 19. On utilise pour stocker ces nitrates des métaux alcalino-terreux comme le baryum selon ce mécanisme :

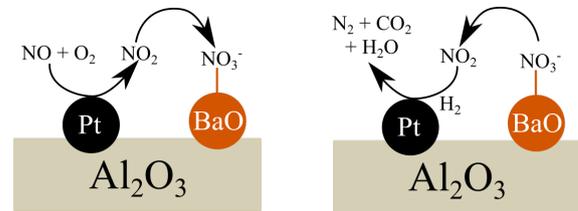
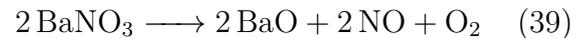
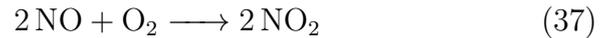


Fig. 19 A gauche, le *Lean NOx Trap* pendant la période *Lean* où il stocke les NOx sous forme de BaNO₃, à droite pendant la période *Rich* où il libère le NOx afin de permettre leur réduction. Figure inspirée du travail du professeur Gonzalez.¹⁶

Autres avancées Pour éliminer les NOx, une des voies de recherche est d'en réduire la formation mais aussi de miniaturiser et de combiner les différents systèmes de réduction des NOx en N₂ afin de gagner en efficacité pendant la période « pauvre » de la combustion des moteurs diesels.

La législation sur les NOx

En Europe, les véhicules essence mis en service à partir du 1^{er} janvier 2011 doivent respecter la norme Euro 5, c'est à dire respecter une émission de NOx de maximum 180 mg·km⁻¹. Les véhicules plus récents doivent, eux, émettre moins de 80 mg·km⁻¹. Pour les véhicules diesels, ces normes.¹⁷ Néanmoins ces normes sont loin d'être respectées.¹⁸

6.2. Influence de l'Homme sur le cycle de l'azote

Problèmes liés à l'utilisation des engrais azotés

L'homme utilise aujourd'hui environ 30 millions de tonnes d'engrais azotés par an (urée, nitrate d'ammonium, etc.) pour l'agriculture. Le problème est que les apports en nitrates peuvent alors être trop excessifs et ces nitrates ne sont pas absorbés par le sol. Ils finissent alors dans les nappes phréatiques puis dans les eaux douces et littorales. Dans ces eaux, ils sont la source de la prolifération de végétaux et de cyanobactéries. Il va donc y avoir une biomasse trop importante

dans ces milieux. Leur mort puis décomposition va entraîner l'anoxie du milieu et l'eutrophisation des cours d'eau. En effet la décomposition de matière organique utilise du dioxygène. Si on a un apport trop important de matière organique en décomposition dans un milieu, cette matière va utiliser le dioxygène du milieu, jusqu'à l'épuiser complètement.⁸ Un exemple d'atrophisation d'un cours d'eau est visible en Figure 20.



Fig. 20 Exemple de l'eutrophisation d'un cours d'eau dans la baie de Somme en 2014. On peut observer la présence d'algues vertes à la surface, qui ont proliféré à cause d'un apport de nitrates trop important, et non naturel dans ce milieu.¹⁹

Un autre problème de l'utilisation abusive d'engrais azotés peut être la gazéification de ces engrais sous forme d'ammoniac ou de NOx (NO₃, NO, N₂O, ...). Par exemple l'urée (Figure 21), qui est un engrais couramment utilisé, se décompose très rapidement après avoir été appliquée. Elle se décompose en libérant de l'ammoniac gazeux, qui est un gaz polluant à trop forte dose. De plus les engrais azotés actuels ont une efficacité assez faible, inférieure à 20%.²⁰

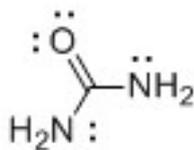


Fig. 21 Formule semi-développée de l'urée.

Solution à l'utilisation trop importante des engrais azotés

Cependant les engrais permettent d'apporter aux plantes les nutriments dont elles ont besoin, leur utilisation est donc motivée par le désir de

productivité. Le principal problème des engrais est la manière dont ils sont utilisés. En effet, ils sont appliqués directement à la racine des plantations, soit par diffusion, soit en étant mélangés à l'eau servant à l'irrigation. Ces méthodes entraînent d'importantes pertes d'engrais dans la nature qui contribuent à la pollution des écosystèmes. Un moyen de réduire cette pollution serait donc de diminuer les doses d'engrais utilisées (80 kg–140 kg par hectare de culture en conditions de production intensive) en utilisant les nanotechnologies.²⁰ On parle de « nanofertilisants », qui font référence aux nanomatériaux pouvant être utilisés comme engrais. Un avantage de cette technologie est que les nanomatériaux permettent une absorption efficace par les plantes, ce qui permet d'utiliser des quantités beaucoup plus faibles que lorsqu'on considère des engrais traditionnels comme le nitrate d'ammonium. En effet, en enrobant des nanomatériaux (donc de taille proche du nanomètre) d'engrais, on va augmenter la surface disponible pour les engrais. De plus les « nanofertilisants » peuvent plus simplement être assimilés par la plante car leur petite taille leur permet d'entrer dans les pores des feuilles des végétaux puis atteindre les racines par l'intérieur de la plante.

Une étude a obtenu des résultats encourageants en synthétisant des nanofertilisants utilisant des nanoparticules d'hydroxyapatite enrobées d'urée (structures en forme de bâtonnet). L'urée s'accroche aux atomes de calcium de l'hydroxyapatite par les doublets libres portés par ses atomes d'azote. Les structures de l'urée et de l'hydroxyapatite sont représentées en Figure 21 et Figure 22 respectivement. Les nanoparticules d'hydroxyapatite ont été sélectionnées en fonction de leur compatibilité chimique et de leurs sources d'azote et de phosphore. Des particules de taille inférieure à 200 nm ont été utilisées. Cette étude a obtenu des résultats encourageants. En effet, l'hydroxyapatite, modifiée par des nanohybrides d'urée, synthétisée avec un poids d'azote de 40 %, libère de l'azote 12 fois plus lentement que l'urée conventionnelle. En outre, des essais sur des cultures de riz ont montré que les propriétés de libération lente du nanohybride entraînaient un meilleur rendement à une concentration de 50 % inférieure par rapport à des engrais traditionnels.²⁰

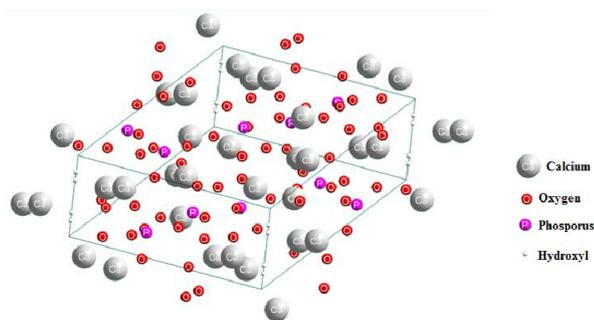


Fig. 22 Structure chimique de l'hydroxyapatite. L'urée se fixe sur les atomes de calcium de l'hydroxyapatite grâce aux doublets libres de ses atomes de carbone, pour former des bâtonnets d'hydroxyapatite recouverts d'urée de taille inférieure à 200 nm.²⁰

7. CONCLUSION

L'azote se retrouve dans de nombreux éléments de notre vie, il est essentiel à la chimie du vivant, et se retrouve dans les bases azotées, les protéines et l'hémoglobine notamment. L'azote contenu dans l'organisme se retrouve dans l'environnement par les mécanismes décrits par le cycle de l'azote. La production de polluants azotés, les NO_x, provoque des problèmes environnementaux conséquents qui s'intensifient au cours du temps. Le principal enjeu concernant l'azote est aujourd'hui de réduire sa production humaine et, dans la durée, réduire la production de NO_x à l'aide de pots catalytiques. Les engrais azotés sont également un problème puisqu'ils sont à l'origine d'un excès de nitrates dans les sols. Des recherches ont été menées sur la mise au point d'engrais à base de nanoparticules afin de réduire les quantités d'engrais azotés utilisées.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Belén Albela et Laurent Bonneviot pour leur suivi lors de nos recherches, leurs conseils et la relecture de cet article. Nous remercions également Liam Marsh pour ses conseils techniques sur l'écriture de l'article et Quentin Pessemesse, Manon Leconte et Pierre Dedieu pour nous avoir permis de le publier dans ce journal.

RÉFÉRENCES

- (1) GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. , *Chemistry of the Elements*; Elsevier : 2012.
- (2) TILDEN, W. , *A Short History of the Progress of Scientific Chemistry in Our Own Times*; BiblioBazaar : 2009.
- (3) GRAHAM, T. The Explosive History of Nitrogen, Fiche de lecture, <http://highschoolenergy.acs.org/content/hsef/en/how-do-we-use-energy/history-of-nitrogen.html>.
- (4) LOISEAU, P.; LOUAULT, F.; CARRERE, P.; ALVAREZ, G.; ASSMANN, T.; DELPY, R.; SOUSSANA, J.-F. *Fourrages* **2002** , 25-46.
- (5) KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. , *Bioinorganic Chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of Life*; Wiley : 1951.
- (6) HARDY, W. F.; BURNS, R. C. *Annu. Rev. of Biochem.* **1968**, *37* (1) , 331-358.
- (7) Diagramme d'orbitale moléculaire, Wikipédia, https://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme_d%27orbitales_mol%C3%A9culaires.
- (8) PORTEJOIE; MARTINEZ; LANDMANN *INRA Prod. Anim.* , 151-160.
- (9) SOUKUP, G. A. , *Nucleic Acids: General Properties*; American Cancer Society : 2003.
- (10) WANG, Z. in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; American Cancer Society : 2010; chap. 548.
- (11) SESSLER, J. L.; MOZAFFARI, A.; JOHNSON, M. R. in *Organic Syntheses*; American Cancer Society : 2003.

- (12) CASIDAY, R.; FREY, R. Hemoglobin and the Heme Group : Metal Complexes in the Blood for Oxygen Transport, <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Hemoglobin/MetalComplexinBlood.html>.
- (13) TWIGG, M. V. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2005**, *363* (1829) , 1013-1033.
- (14) FARRAUTO, R. J.; HECK, R. M. *Catal. Today* **1999**, *51* (3) , 351-360.
- (15) GAO, F.; TANG, X.; YI, H.; ZHAO, S.; LI, C.; LI, J.; SHI, Y.; MENG, X. *Catalysts* **2017**, *7* (7) .
- (16) GONZÁLEZ, M. M. Aplicacion de tecnicas espectroscopicas in situ al estudio de reacciones de interes medioambiental : eliminacion de oxidos de nitrogeno, thèse de doct., 2015.
- (17) Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information, <http://data.europa.eu/eli/reg/2007/715/2012-12-31>.
- (18) Comparison of NOx emission standards for different Euro classes, <https://www.eea.europa.eu/media/infographics/comparison-of-nox-emission-standards/view#tab-based-on-data>.
- (19) CAMUS, G. L'eutrophisation, <https://planet-vie.ens.fr/article/2095/eutrophisation>.
- (20) RALIYA, R.; SAHARAN, V.; DIMKPA, C.; BISWAS, P. *J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66* (26) , 6487-6503.