OPUR : Observatoire des Polluants Urbains en Île de France

Thème de recherche : Emissions dans les eaux de ruissellement

Action de recherche n°2.1

CARACTERISATION DES EMISSIONS EN CONTAMINANTS METALLIQUES DES TOITURES EN CONDITIONS CONTROLEES

Rapport final

Auteurs : B. de Gouvello, MC. Gromaire, J. Sage, F. Ahmad, F. Bassir, E. El Oreibi, Y. Qiao

Ce travail est issu d'une collaboration entre l'Ecole des Ponts ParisTech – Leesu et le CSTB

Table des matières

1 Introduction 9

2 Synthèse bibliographique 11

2.1 Synthèse bibliographique sur les émissions de plomb par les matériaux de toiture 11

2.1.1 Le plomb dans les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) 11

2.1.2 Processus de corrosion et de ruissellement du plomb 12

2.1.3 Le plomb dans l'eau de ruissellement… Particulaire ou dissous?? 15

2.1.4 Les facteurs influençant la corrosion et le ruissellement du plomb 17

2.1.5 Variabilité temporelle du taux de ruissellement du plomb 24

2.1.6 Présentations et analyses des données de la littérature sur l'émission de plomb 26

2.2 Synthèse bibliographique sur la dynamique d'émission du zinc à l'échelle intra évènementielle 32

3 Présentation des expérimentations 35

3.1 Etude de l'émission de plomb par les matériaux d'étanchéité de toiture - bancs d'essai implantés au CSTB Nantes dans le cadre d'OPUR4 35

3.1.1 Description du banc d'essai 35

3.1.2 Protocole expérimental 36

3.1.3 Comparaison des conditions d'exposition au cours de cette étude avec celles des études antérieures 38

3.2 Etude de l'émission de zinc par les descentes en zinc - bancs d'essai implantés au CSTB Nantes dans le cadre d'OPUR4 39

3.2.1 Dispositif expérimental 39

3.2.2 Définition des scénarios d'alimentation en eau 40

3.2.3 Protocole expérimental 42

3.2.4 Protocole de prélèvement et d'échantillonnage 43

3.3 Etude de la dynamique temporelle d'émission de zinc par des rampants en zinc 45

3.3.1 Banc d'essais exposé à la pluie naturelle 45

3.3.2 Simulation de pluie pour l'étude du ruissellement du zinc en conditions contrôlées 46

4 Présentation et analyse des données acquises 49

4.1 Etude de l'émission de plomb par les matériaux d'étanchéité de toiture 49

4.1.1 Données collectées 49

4.1.2 Evolution de la concentration et du flux de plomb dans les échantillons collectés 49

4.1.3 Comparaison des flux de plomb mesurés avec ceux émis dans entre les différentes études de la littérature 50

4.1.4 Analyse de l'influence de différents paramètres sur l'émission de plomb 52

4.2 Etude des émissions de zinc par les descentes en zinc 56
4.2.1 Le pH et la conductivité de l'eau de pluie 56
4.2.2 Évolution des concentrations en zinc au cours du ruissellement 56
4.2.3 Analyse de l'influence de différents paramètres sur l'émission de zinc 58
4.2.4 Discussion des résultats sur l'émission de Zn par les descentes en zinc..... 60
4.3 Dynamique temporelle d'émission du zinc par les rampants en zinc..... 62
4.3.1 Dynamique temporelle des concentrations de zinc au cours des simulations de pluie 62
4.3.2 Dynamique temporelle des concentrations sur le banc de zinc exposé à la pluie réelle 63
5 Résultats des différents essais de modélisation 64
5.1 Modélisation des émissions de plomb à différentes échelles de temps 64
5.1.1 Synthèse des approches de modélisation décrites dans la littérature 64
5.1.2 Modélisation des émissions de plomb à partir des données acquises sur les bancs d'essai OPUR4 65
5.2 Modélisation de la dynamique temporelle d'émission de zinc..... 73
5.2.1 Formulation du modèle d'émission de zinc 73
5.2.2 Calage du modèle à partir des données issues des simulations de pluie 74
5.2.3 Calage du modèle à partir des concentrations mesurées sur le banc d'essai in situ.... 75
6 Conclusions..... 77
6.1 Conclusions concernant l'émission de plomb par les éléments singuliers de toitures..... 77
6.2 Conclusions concernant l'émission en zinc par les descentes de gouttières en zinc..... 77
6.3 Conclusion sur la dynamique temporelle des émissions de zinc par les rampants en zinc .. 78
7 Références bibliographiques..... 80

Table des illustrations

Figure 1- Les étapes de corrosion de plomb 13

Figure 2- Les différents produits de corrosion en fonction des produits chimiques existants (Graedel 1994)..... 13

Figure 3- Le schéma du processus de patination (Black et Allen en 1999) 14

Figure 4- Relation entre le pH et la solubilité des produits de corrosion du plomb (Matthes et al. 2002) 17

Figure 5- Relation entre le pH et le pourcentage moyen du plomb dissous dans les 6 lieux d'exposition (Chester et al. 2000) 17

Figure 6- Schéma de la formation des fissures sur la surface du plomb..... 19

Figure 7- le Pb dissous (mmol Pb/m²) en fonction du volume précipité cumulé (L/m²) (Matthes et al. 2002)..... 20

Figure 8- Dispositif expérimental de Robert-Sainte 2009 (à gauche) et de Bielmyer 2012 (à droite) . 22

Figure 9- La concentration du cuivre totale (µg/L) en fonction de longueur de ruissellement (m) à différentes valeurs de pH 22

Figure 10- Evolutions des concentrations de Pb (en µg.L-1) par les matériaux en plomb (Robert-Sainte 2009)..... 24

Figure 11- Taux de ruissellement et le taux de corrosion du plomb en fonction de temps d'exposition (Faller et Reiss 2005) 25

Figure 12- Le taux de dissolution cumulatif du plomb (mmol Pb/m^2) en fonction de la durée d'exposition (années) 25

Figure 13- Evolution de la concentration du plomb (à gauche) et la relation linéaire entre la durée d'exposition et le flux cumulé du plomb émis (Bittner 2006)..... 25

Figure 14- Bancs d'essai repérés dans la bibliographie : (a) Dübendorf, Suisse (Faller 2005) ; (b) Newport, Etats-Unis (Matthes 2002) 26

Figure 15- Bancs d'essais à Delft (à gauche) et schéma du dispositif des toitures de différentes orientations dont les éléments d'étanchéité sont en plomb (à droite) (Wilson 2003) 27

Figure 16- (a) Bancs d'essais en Allemagne (Bittner 2006) (b) Bancs d'essais du plomb neuf à Champs-sur-Marne (Robert-Sainte 2009) (c) Bancs d'essais du plomb ancien à Champs-sur-Marne (Robert-Sainte 2009)..... 29

Figure 17- Les flux du plomb cumulés (g Pb/m²) en fonction de la durée d'exposition (Wilson 2003) 31

Figure 18- Description schématique d'un processus du ruissellement lors d'un événement de pluie, (adapté de He 2002)..... 32

Figure 19- Les concentrations moyennes de zinc de chaque bouteille de l'échantillon (Schriewer et al. 2008)..... 33

Figure 20- Courbes M (V) de Zn dans les eaux de ruissellement du toit (bassin versant expérimental de Villa Cambiaso). (Gnecco et al. 2005)..... 34

Figure 21- Courbes de concentration typique (à gauche) et de débit (à droite) pour le zinc dans le cas de pluie normale (Schriewer et al. 2008). 34

Figure 22- Les bancs d'essai d'émission de zinc des toitures au CSTB-Nantes 35

Figure 23- Bancs d'essais à Nantes, France S_1- surface à l'amont de polycarbonate en amont du plomb, S_2 – surface de plomb, S_3- surface de polycarbonate en aval du plomb 36

Figure 24- Vue générale du dispositif expérimental de descentes en zinc 40

Figure 25- Photographie du banc d'essai de zinc réservé à l'échantillonnage fractionné (gauche) et le système d'échantillonnage fractionné (droite). 45

Figure 26- Plan du dispositif du système d'échantillonnage fractionné avec l'ensemble des côtes. ... 46

Figure 27- Photographie des plaques en zinc utilisées. 47

Figure 28- Fréquences au non dépassement (en volume) des intensités de pluies à Paris sur la période 2004 – 2009 48

Figure 29- L'évolution temporelle de la concentration de plomb (mg/L) et de flux de plomb émis (g Pb/m² projetée) 50

Figure 30- La corrélation linéaire entre le flux de plomb (g Pb/m²projete/an) émis sur les différents bancs d'essais des études et la hauteur de pluie ruisselée (mm/an) 53

Figure 31- La Concentration du plomb corrigée (mg/L) en fonction de la hauteur de pluie ruisselée. 53

Figure 32- Graphe montrant la relation entre le flux de plomb (g Pb/m²proj/an) émis par période d'échantillonnage et la hauteur de pluie ruisselée (mm) sur la durée d'exposition (années) 54

Figure 33- Corrélation entre le flux de plomb cumulé (g/m2 projeté) et la hauteur de pluie ruisselée cumulée (mm) 55

Figure 34- Évolution de la concentration en zinc en fonction de la hauteur de pluie et de la durée de temps sec entre deux ruissellements 58

Figure 35- Evolution de la concentration en zinc en fonction de la longueur de la descente et de la durée de temps sec entre deux ruissellements 59

Figure 36- Évolution de la concentration en zinc en fonction de l'intensité de pluie 60

Figure 37- Résultats d'expériences de laboratoire - 2a : effet de la période sèche antérieure pour une intensité pluviométrique de 9 mm/h, 2b : effet de l'intensité pluviométrique pour une période sèche antérieure de 21 jours (les barres d'erreur représentent les mesures associées à chaque duplicata). 62

Figure 38– Résultats des expériences in situ - a : concentration en zinc des différentes fractions de ruissellement (les cercles représentent les valeurs moyennes sur les 15 périodes de pluie et les valeurs minimales et maximales sont affichées sous forme de barres d'erreur), b. Concentrations en zinc en fonction du volume cumulé des eaux de ruissellement (exemple pour les périodes 6 et 9) 63

Figure 39- Comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles A et B pendant 13 périodes d'exposition de plomb (Gromaire et al. 2010) 64

Figure 40- Flux de plomb mesuré en fonction de celui calculé (Bittner 2006) 65

Figure 41- Comparaison entre les modèles 1, 2 et 3 appliqué sur les valeurs moyennes de CSTB et les différentes études 70

Figure 42- Les flux mesurés et modélisés en fonction de la hauteur de pluie ruisselée..... 71

Figure 43- Flux calculé par les modèles 6, 7 et 8 en fonction des flux mesurés sur le banc d'essai en plomb neuf milieu 72

Figure 44 – Résultats de simulation (modèle initial avec C3=1) 75

Figure 45– Résultats de simulation (modèle reformulé avec C2=1 et C3 ≠ 1) 76

Liste des tableaux

Tableau 1- Les différentes moyennes concentrations en plomb trouvées dans la littérature pour des types de toitures divers 12

Tableau 2- La solubilité de plomb et ses dérivés (Schulze-Rettmer 1995) 16

Tableau 3- Flux du plomb sur des bancs à essais en plomb (g/m².an) en fonction de l'inclinaison et la région (Pays-Bas 2008) 21

Tableau 4- Comparaion entre la concentration moyenne annuelle et le flux annuel du plomb neuf et ancien (Robert-Sainte 2009)..... 24

Tableau 5- Les différentes concentrations moyennes en plomb trouvées dans la littérature dans les eaux de ruissellement des bancs à essais en plomb 29

Tableau 6- Variation de la concentration en plomb dissous (mg/L) à Aachen (Schulze-Rettmer 1995) 30

Tableau 7- Les flux annuels du plomb émis trouvées dans la littérature dans les eaux de ruissellement des bancs à essais en plomb..... 30

Tableau 8- Comparaison des conditions d'exposition des études de la littérature..... 38

Tableau 9- Synthèse des durées de temps sec à Nantes sur la période 2009-2013 41

Tableau 10- Equivalences pour les intensités de pluie (site internet Météo France)..... 41

Tableau 11- Débits correspondant aux hauteurs de pluie retenus dans l'étude..... 42

Tableau 12- Débits correspondant aux intensités de pluie retenus dans l'étude..... 43

Tableau 13- Débit utilisé et temps de prélèvement pour différentes intensités de pluie..... 43

Tableau 14 – Fraction de la hauteur de ruissellement cumulée collectée dans chaque tube ou récipient 46

Tableau 15 : Plan d'expérience optimisé pour l'étude de la dynamique de lessivage du zinc au laboratoire. 48

Tableau 16- conditions d'exposition pendant les périodes d'échantillonnage à Nantes 49

Tableau 17- Comparaison des flux du plomb sur les différents bancs d'essais en plomb..... 52

Tableau 18- Les coefficients de régression et corrélation entre le flux de plomb (g Pb/m²projete/an) émis sur les différents bancs d'essais à Nantes et la hauteur de pluie ruisselée (mm/an) 54

Tableau 19- Résultats des expérimentations gouttières : pH et conductivité..... 56

Tableau 20- Suivi de l'évolution de la concentration en zinc en fonction du débit appliqué 57

Tableau 21- Suivi de l'évolution de la concentration en zinc en fonction de la longueur de la descente 57

Tableau 22- Valeurs moyennes de la concentration en zinc sur toute la durée de ruissellement en fonction du débit appliqué 58

Tableau 23- Valeurs moyennes de la concentration en zinc sur toute la durée de ruissellement sous l'influence de la longueur 58

Tableau 24- Suivi de l'évolution de la concentration en zinc en fonction de l'intensité de la pluie 59

Tableau 26- Différents Modèles testées pour modéliser l'émission de plomb 69

Tableau 27- Les constantes de deux modèles ainsi leur coefficient de corrélation 70

Tableau 28- Paramètres de Modèle 1 à l'echelle des evenements pluvieux 71

1 Introduction

Les toitures constituent une source de contaminants en éléments métalliques des eaux de ruissellement dont l'importance relative – au regard des autres surfaces urbaines – a été mise en évidence dès la fin des années 1990 (thèse de Marie-Christine Gromaire, 1998). Ce constat a conduit à mener au sein du programme OPUR le projet TOITEAU - occasion d'une collaboration entre CSTB et LEESU - visant à quantifier les émissions de métaux dans les eaux de ruissellement de toiture à l'aide de bancs d'essai (thèse de Robert-Sainte, 2009).

Le Grand Equipement AQUASIM du CSTB Nantes permet la réalisation d'expérimentations à l'échelle 1 en conditions contrôlées. La mise en place d'études systématiques dans la poursuite des travaux du projet TOITEAU peut ainsi être menée.

L'objectif de l'action 2.1 est, dans la continuité de cette collaboration, de chercher à quantifier de manière systématique les émissions métalliques des principaux matériaux mis en œuvre sur les toitures au travers de protocole d'essais menés en conditions réelles ou contrôlées au sein du grand équipement AQUASIM et de proposer, pour chacun des contaminants considérés, des modèles d'émission à l'échelle d'une toiture réelle.

Les travaux menés entre 2011 et 2015 dans cette action ont porté sur les émissions par deux types de matériaux métalliques utilisés en toiture :

- Les éléments en plomb utilisés en étanchéité à différents emplacements du toit ;
- Les éléments en zinc, qui ont été étudiés dans leur application descente de gouttière et élément de couverture.

Ils visaient :

- La caractérisation des émissions via des dispositifs expérimentaux développés notamment au sein d'AQUASIM : émissions de plomb par les éléments singuliers d'étanchéité, émission de zinc par les descentes de gouttière en zinc, dynamique d'émission de zic par les rapants en zinc.
- La compréhension et la modélisation des processus d'émission : flux d'émission de plomb en fonction des conditions de mise en œuvre des matériaux d'étanchéité en plomb sur la toiture ; dynamique temporelle inter et intra-événementielle du zinc par les rampants en zinc.

Ce travail a été mené essentiellement dans le cadre des travaux de master ci-dessous, ainsi que dans le cadre de la thèse de Jérémie Sage.

Rapports de master :

- BASSIR F. (2011). Mise au point d'un banc expérimental pour caractériser les émissions de plomb dans les matériaux de toiture. Projet de fin d'études, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- QIAO Y. (2012). Contribution à l'élaboration d'un modèle d'émission dans les eaux de ruissellement du plomb mis en œuvrer dur les toitures. Master 2 Traitement des Eaux, Université Lille 1.
- AHMAD F. (2013). Analyse et modélisation des processus d'émission de plomb dans les eaux de ruissellement de toitures. Projet de fin d'études ingénieur Faculté de Génie et Master 2 Hydrosciences, Université Libanaise.

- EL OREIBI E. (2014). Etude expérimentale et analyse de la dynamique des flux de zinc émis par temps de pluie des toitures métalliques. Projet de fin d'études ingénieur Faculté de Génie et Master 2 Hydrosciences, Université Libanaise.
- ZAZOUA A. (2014). Caractérisation des émissions en contaminants métalliques d'un matériau de toitures en conditions contrôlées : quantification des émissions de zinc par les descentes en zinc. Master 2 « Physico-Chimie pour l'Ingénierie », spécialité « Procédés pour la qualité de l'environnement », Université Paris- Est Marne-la-Vallée.

Publication :

SAGE J., EL OREIBI E., SAAD M., GROMAIRE M.-C. (2016). Modelling the temporal variability of zinc concentrations in zinc roof runoff - Experimental study and uncertainty analysis. Environmental Science and Pollution Research.

Le présent rapport synthétise l'ensemble de ces travaux. Il est organisé en quatre parties : (1) Bibliographie ; (2) Présentation des expérimentations ; (3) Présentation des données acquises ; (4) Résultats des différents essais de modélisation.

2 Synthèse bibliographique

2.1 Synthèse bibliographique sur les émissions de plomb par les matériaux de toiture

2.1.1 Le plomb dans les rejets urbains de temps de pluie (RUTP)

Le plomb est l'une de 33 substances prioritaires listées par la directive 200/60/CE. Il possède un effet accumulatif dans l'environnement. Il est considéré toxique dès des faibles concentrations. Pour l'eau douce, la valeur maximale ajoutable admissible d'après les normes de qualité environnementale est 7.2 mg/L. Les normes américaines émises par EPA (Environmental Protection Agency), ont permis un seuil de 0 mg Pb/L dans l'eau potable avec un seuil d'intervention de 0.015 mg Pb/L. De ce fait, il est important d'identifier ses sources ainsi que ses processus d'émissions même à des faibles concentrations pour les limiter.

Le plomb est émis dans l'environnement par différentes sources, naturelles ou anthropiques. Les sources naturelles sont limitées, il s'agit notamment des activités volcaniques et des feux de forêts. Les sources anthropiques sont d'origines différentes : la corrosion des matériaux en plomb, la mobilisation des impuretés de plomb dans les matières premières telles que les combustibles fossiles et d'autres métaux extraits et traités, l'incinération des déchets municipaux …

Le plomb utilisé dans les matériaux de construction, notamment dans les éléments d'étanchéité des toitures (noues, arêtiers, faîtages, étanchéité de fenêtres et de cheminées …) constitue une contribution importante à la pollution des rejets urbains de temps de pluie.

En effet, il est utilisé dans ces ouvrages à cause de sa grande malléabilité, sa durabilité, son imperméabilité et sa bonne résistance à la corrosion (Schulze-Rettmer 1995).

Gromaire et al. 2001 ont étudié la qualité des eaux urbaines de temps de pluie du bassin versant « Marais » à Paris. Ils ont analysés l'eau de ruissellement des toitures et des chaussés, ainsi l'eau dans les réseaux d'assainissement unitaires. Dans le cas de ce bassin versant, ils ont conclu que les métaux lourds de RUTP (y compris le plomb) sont principalement d'origine des eaux de ruissellement des toitures métalliques due à leur corrosion. Gobel et al. 2006, dans leur étude sur les eaux de ruissellement des zones urbaines, confirment que les métaux utilisés sur les toitures contribuent aux concentrations élevées des métaux lourds dans les eaux de ruissellement des toitures. Van Metre et al. 2003 ont estimé que la contribution du plomb des eaux de ruissellement de toitures (en acier galvanisé et bardeaux d'asphalte) à la concentration totale du plomb dans le bassin versant « Shoal Creek » aux Etats-Unis est de 45%. Une étude faite en Suède estime que le flux émis des toitures, dont l'étanchéité de cheminées est en plomb, est 6-70 kg/an à l'échelle de Stockholm (Bergback et al. 2000).

En effet, plusieurs études sont intéressées de la concentration des métaux lourds émis par des toitures diverses. Le tableau 1 montre la variabilité de la concentration de plomb émise par les diverses toitures testées (béton, tuiles, ardoise, cuivre, zinc, plomb, bois, acier galvanisé, toitures végétalisées). Cette concentration varie de quelques µg/L jusqu'à des centaines de µg/L pour certains types de toitures tels que l'ardoise (Gromaire et al. 2001) et les bardeaux en asphalte (Van Metre et al. 2003). Ces valeurs très élevées s'expliquent par la présence sur ces toitures d'éléments d'étanchéité ou de décoration en plomb.
Notons que les valeurs moyennes maximales trouvées par Robert Sainte 2009 sont sur des bancs d'essais où s'installent seulement des pièces métalliques en plomb.

Auteurs	Pays	Concentration en Pb (µg/L)
Yaziz et al. 1989	Malaysia	102-271
Murakami et al. 1990	Japon	42
Xanthopoulos et al. 1993	Allemagne	104
Gromaire et al. 2001	France	16-2764
Forster 1999	Allemagne	0.4-310
Simmons et al. 2001	Nouvelle Zélande	3-140
Davis et al. 2001	Etats-Unis	1.5-64
Chang et al. 2004	Etats-Unis	25-700
Gnecco et al. 2005	Italie	2.4-7.3
Berndtsson et al. 2005	Suède	1-32
Gobel et al.2006	Allemagne	2 - 493
Schriewer et al. 2007	Allemagne	31
Robert Sainte 2009	France	2-6932
Lee et al. 2010	Corée Sud	10-55
Mendez et al. 2010	Etats-Unis	0.3-8.6
Vialle 2011	France	0.2-23.97
Kelly et al. 2011	Canada	1-520
Huston et al. 2012	Australie	5.4
Wang et al. 2012	Chine	400-700

Tableau 1- Les différentes moyennes concentrations en plomb trouvées dans la littérature pour des types de toitures divers

2.1.2 Processus de corrosion et de ruissellement du plomb

Par temps sec, le plomb des toitures soumis aux conditions atmosphériques subit de la corrosion. Ces produits de corrosion sont ensuite lessivés par les pluies et entrainés dans les eaux de ruissellement.

La corrosion atmosphérique d'un métal est définie comme un processus électrochimique qui aboutit à la destruction du métal sous l'influence des facteurs climatiques (température, humidité relative), et de la composition chimique de l'atmosphère

Elle comporte deux processus majeurs :

- la formation d'une patine protectrice de l'oxyde de métal
- la modification de cette patine par interaction avec l'environnement (Matthes et al.2003).

Schulze-Rettmer 1995 résume les étapes de corrosion de plomb, qu'on a illustré dans la Figure 1.

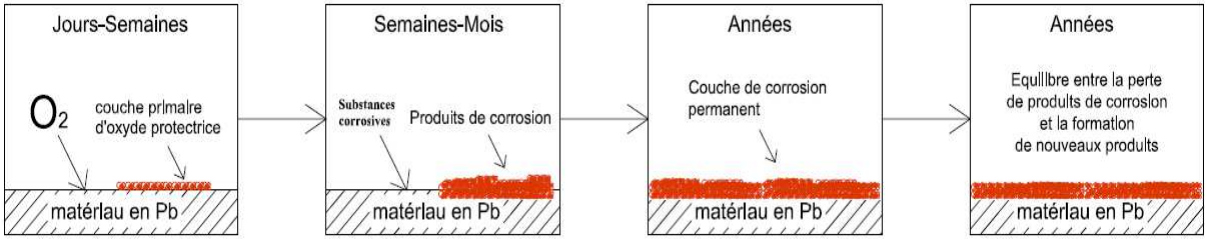


Figure 1- Les étapes de corrosion de plomb

La corrosion du plomb est déclenchée par la présence de l'oxygène pour former, en quelques jours, les oxydes de plomb. Dans les semaines suivantes, la composition atmosphérique (vapeur d'eau, CO_2, SO_2, Cl^-) intervient dans la formation de différents produits de corrosion du plomb. A l'échelle interannuelle, la couche de corrosion devient permanente et un équilibre est atteint entre la perte de produits de corrosion et la formation de nouveaux produits. La résistivité du plomb est attribuée à cette patine protectrice.

Pour bien comprendre les processus de ruissellement du plomb, on détaille les produits de corrosion ainsi formés et qui sont entrainées par ruissellement. Par l'intermédiaire de la vapeur d'eau, l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$ se forme (Schulze-Rettmer 1995). En fonction de la composition chimique de l'atmosphère, d'autres produits de corrosion apparaissent : $PbSO_4$, $PbCl_3$, $PbCl_2$... .La Figure 2 illustre les différents produits de corrosion en fonction des produits chimiques existants (Graedel 1994). La flèche de réaction est d'autant plus épaisse plus que la réaction est importante.

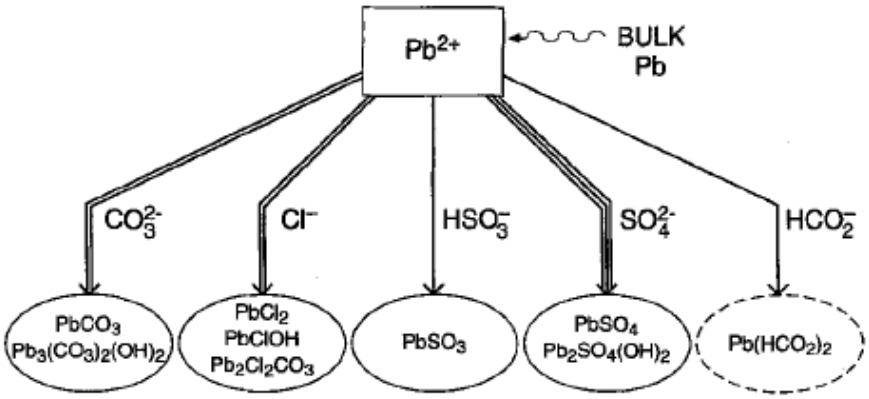


Figure 2- Les différents produits de corrosion en fonction des produits chimiques existants (Graedel 1994)

Le dioxyde de carbone CO_2 et le dioxyde de souffre SO_2 sont les principaux produits mis en jeu, auxquels s'ajoute le chlorure qui se domine dans les milieux marins.

En présence du CO_2, le carbonate du plomb basique $PbCO_3$ se forme et se transforme en présence de l'acide carbonique en hydrocarbonate du plomb $Pb(HCO_3)_2$ qui est plus soluble que le carbonate du plomb. Puis, il se transforme en hydro-cérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ au cours du temps. On résume ces réactions comme suit :

$$2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO$$

$$PbO + H_2CO_3 \rightarrow PbCO_3 + H2O$$

$$3PbO + 2H_2CO_3 \rightarrow Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + H_2O$$

En présence de Cl^-, le chlorure de plomb $PbCl_2$ se forme, qui est le plus soluble parmi les dérivés du plomb, ainsi que le laurionite PbClOH. Si le CO_2 se présente en fort teneur avec le Cl^-, le phosgénite $Pb_2Cl_2CO_3$ se forme.

En présence de SO_2, milieu acide, le sulfate de plomb $PbSO_4$ et le sulfite de plomb $PbSO_3$ apparaissent. Puis, au cours des mois, des formes plus complexes se forment $mPbSO_4.nPb(OH)_2$. Les réactions de la formation de $PbSO_4$ sont comme suit :

$$PbO(s) + H_2O \dashrightarrow Pb^{2+} + H_2O_2 + 2e^-$$
$$H_2O_2 + HSO_3^- \dashrightarrow HSO_4^- + H_2O$$
$$HSO_4^- \dashrightarrow SO_4^{2-} + H^+$$
$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \dashrightarrow PbSO_4$$

La présence simultanée des deux gaz CO_2 et SO_2 favorise la formation de leadhillite $Pb_4(CO_3)_2(OH)_2SO_4$ (Robert - Sainte 2009, Graedel 1994).

Une étude faite en Grecque par Godelisas et al. 2011 met en évidence le processus de patination du plomb. Après exposition des plaques en plomb pur à l'atmosphère d'Athènes pour une période de 150 jours secs, ils ont enquêtés, par la spectroscopie de Raman, les couches de carbonates initialement formées à la surface. Ainsi une spectroscopie à balayage électronique est utilisée pour identifier la surface du plomb.

Godelisas et al. 2011 ont conclu que durant les premiers jours de contact entre le plomb et l'atmosphère athéniennes les oxydes de plomb et l'hydro-cérusite $PbCO_3(OH)_2$ sont formés dès qu'ils sont récupérés dans des couches internes. Puis, une longue durée d'interaction permet à l'hydro-cérusite de se transformer en anglésite $PbSO_4$.

Donc d'après Godelisas et al. 2011, la séquence de patination de plomb se fait comme ce qui suit :

$$Pb \rightarrow PbO \rightarrow Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 \rightarrow PbSO_4$$

Athènes étant une ville de bord de la mer, son atmosphère doit être riche en chlorures. On s'attendrait donc à ce que du $PbCl_2$ se forme. Ce produit de corrosion n'a cependant pas été détecté par cette étude faite pendant une période sèche.

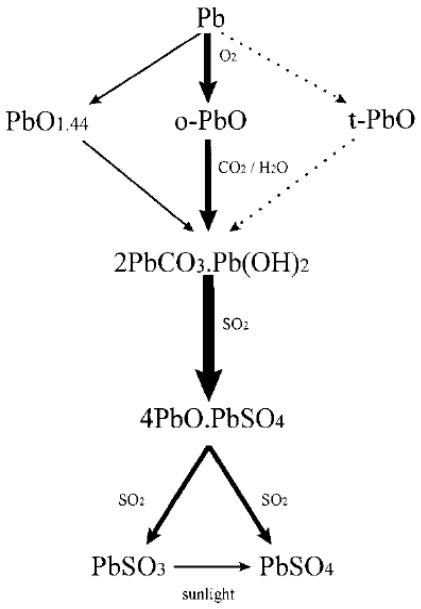


Figure 3- Le schéma du processus de patination (Black et Allen en 1999)

Black et Allen 1999 ont étudié la nature de la patine formée aussi par la spectroscopie de Raman lors de l'exposition du plomb (3cm²) dans quatre zones anglaises différentes (industrielles, urbaines, rurales et côtières). Le schéma du processus de patination est illustré dans la Figure 3.

Le schéma trouvé par Black et Allen 1999 est très semblable à celui proposé par Godelisas et al. 2011 mais avec plus de détails sur la formation de sulfate de plomb. Après formation des oxydes de plomb et de l'hydro-cérusite, le SO_2 s'intervient pour former $4PbO.PbSO_4$ puis le sulfite et le sulfate de plomb.

2.1.3 Le plomb dans l'eau de ruissellement… Particulaire ou dissous??

Schulze-Rettmer 1995 propose deux interprétations théoriques à propos du détachement du plomb des toitures durant le temps de pluie :

- l'eau de pluie contenant des traces acides fait dissoudre les produits de corrosion (dissolution).
- L'énergie des gouttelettes de pluie détache la couche protectrice des éléments d'étanchéité (érosion).

Il confirme que le plomb exposé à l'atmosphère forme une couche relativement insoluble solidement attachée pour protéger le métal. Sur les toitures, l'eau de pluie ruisselle rapidement donc le temps de contact (eau/plomb) n'est suffisant que pour dissoudre une petite partie des produits de corrosion de la surface. La plupart du plomb émis serait donc sous forme particulaire à cause de leur détachement par érosion due à l'énergie des gouttelettes de pluie (Schulze-Rettmer 1995). Cette hypothèse met l'émission du plomb particulaire en relation avec l'intensité de pluie (paramètre à traiter dans la suite).

Schulze-Rettmer 1995 présente plusieurs investigations, sur des toitures en plomb dans 6 différentes régions d'Allemagne, où les pourcentages du plomb particulaire et dissous sont calculés sur 4 sites. Le pourcentage du plomb particulaire dans l'eau ruisselée sur 3 sites différents est en moyen 22% du plomb total à un pH moyen de 5.5. Sur le quatrième site, le pourcentage du plomb particulaire atteint 80% du plomb total à un pH de 5.8.

Dans une étude en Suisse, où on a collecté l'eau de ruissellement de différents métaux exposés en plein air (y compris le plomb), Faller et Reiss 2005 ont calculé le plomb particulaire comme étant la différence entre le plomb total dans l'eau collectée et le plomb dissous dans un échantillon filtré à 0.45 µm. Ils ont trouvé un taux d'émission de plomb particulaire de 0,93 $g.m^{-2}.an^{-1}$ (valeur moyenne sur 5 ans d'exposition) et un pourcentage de plomb particulaire par rapport au taux de ruissellement du plomb total de 23%. C'est le pourcentage de particulaire le plus élevé parmi les différents métaux testés par Faller et Reiss (cuivre 19-20%, zinc 10-14% et acier galvanisé 12%).

Ce pourcentage relativement faible de plomb sous forme particulaire est cohérent avec les pourcentages trouvés par Schulze-Rettmer 1995 sur 3 sites en Allemagne, mais parait en contradiction avec l'hypothèse d'une émission essentiellement due à l'érosion.

Notons cependant que le plomb peut être arraché par érosion sous forme particulaire, puis passer à la forme dissoute pendant la durée de stockage (de plusieurs jours à plusieurs semaine) des eaux de ruissellement dans le flacon de collecte, l'équilibre entre les phase particulaire et dissoute dépendant des caractéristiques de ces eaux de ruissellement . La distribution entre particulaire et dissous dépend de la nature des produits de corrosion formés et de leur solubilités respectives.

Schulze-Rettmer 1995 résume la solubilité de plomb et ses dérivés (Schulze-Rettmer 1995) dans le Tableau 2.

Produits	Symbole	Solubilité (mg/l Pb)
Plomb	Pb	0
Chlorure de Plomb	$PbCl_2$	7250
Oxyde de Plomb II	PbO	158
Anglésite	$PbSO_4$	29
Hydroxyde de Plomb II	$Pb(OH)_2$	1.2
Cérusite	$PbCO_3$	1.2
Sulfite de Plomb II	$PbSO_3$	<0.5
Hydro-cérusite	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	<0.5
Sulfure de Plomb	PbS	0.0035
Tétra-oxyde de plomb	Pb_3O_4	insoluble

Tableau 2- La solubilité de plomb et ses dérivés (Schulze-Rettmer 1995)

On remarque que la plupart des dérivés de plomb présentés dans le tableau sont presque insolubles, à l'exception du chlorure de plomb qui possède une solubilité élevée.

Notons aussi la faible solubilité des produits de corrosion du plomb comparés avec d'autres métaux : ZnCO3 : 210 mg Zn/L ; $ZnSO_4$: 17.10^5 mg Zn/L ; $ZnCl_2$:$4,32.10^5$ mg Zn/L

Ainsi, après l'exposition des bancs d'essais en plomb aux Etats-Unis, Matthes et al.2002 ont utilisé un modèle géochimique pour faire les calculs nécessaires et tracer un graphe qui montre la relation entre le pH et la solubilité des produits de corrosion du plomb et du zinc (Figure 4- Relation entre le pH et la solubilité des produits de corrosion du plomb (Matthes et al. 2002)Figure 4). La bande hachurée correspond à la bande de la concentration du plomb trouvée dans l'eau de ruissellement. Ce qui se trouve en dessus de la bande contribue au ruissellement. Comme la courbe de solubilité de l'hydro-cérusite chevauche la bande au pH de l'eau de ruissellement, on peut conclure qu' l'hydro-cérusite contrôle la concentration finale du plomb ruisselé. En outre, bien que la région d'exposition soit une région marine dont l'atmosphère est riche en chlorure, Matthes et al. 2002 n'ont pas détecté la présence du $PbCl_2$. Ils expliquent son absence par sa solubilité élevée par rapport aux autres produits ; donc, il est entraîné complètement durant l'évènement pluvieux.

Les solubilités présentées par Matthes et al. 2002 dans la Figure 4 ne sont pas cohérentes avec celles présentés par Schulze-Rettmer 1995 dans le Tableau 2. La solubilité de la cérusite obtenue par Matthes et al. 2002 est 2000 mg/l Pb, celle de l'hydro-cérusite est 6 mg/l Pb et celle de l'oxyde de plomb est $3.32x10^{-7}$ mg/l Pb. Matthes et al. 2002 indique que l'oxyde de plomb est moins soluble que la cérusite et l'hydro-cérusite, tandis que Schulze-Rettmer 1995 affirme le contraire. Cela peut être dû à la différence des conditions d'expérimentations entre les deux.

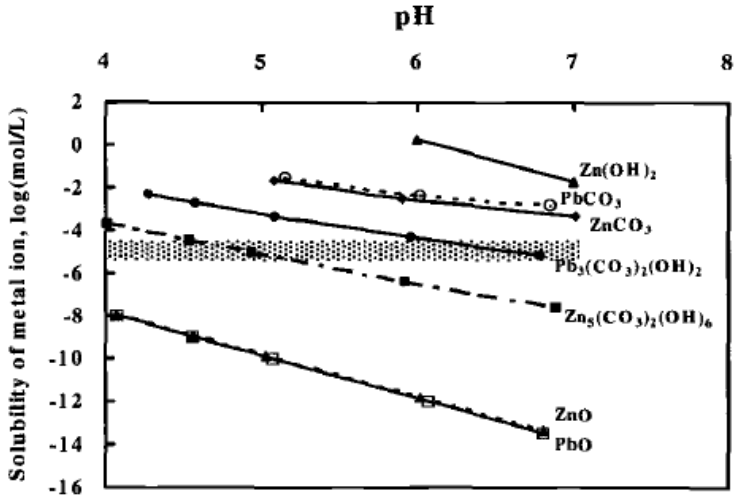


Figure 4- Relation entre le pH et la solubilité des produits de corrosion du plomb (Matthes et al. 2002)

Plusieurs facteurs influent sur la solubilité du plomb. En Grande-Bretagne, Chester et al. 2000 ont étudié la solubilité du plomb atmosphérique et sa relation avec le pH de l'eau pluviale d'une zone marine. Ils réfèrent aux paramètres qui contrôlent la solubilité : le pH et la source du plomb. Ils ont trouvé une forte corrélation entre le pH et le pourcentage moyen de plomb sous forme dissoute (0.9077). Donc, d'après la Figure 5, on peut déduire que la solubilité du plomb diminue lorsque le pH s'augmente.

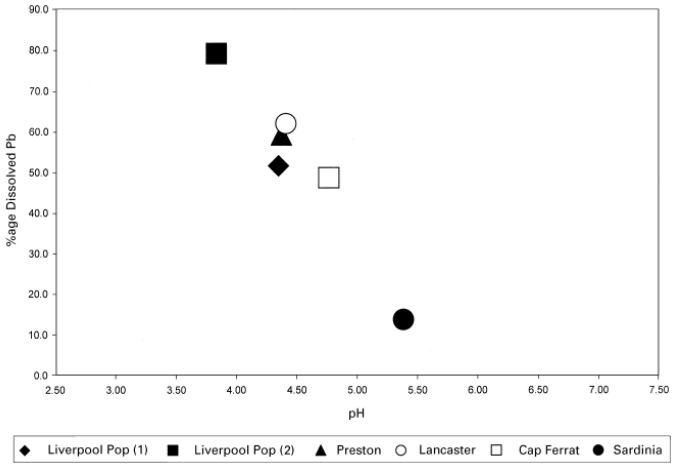


Figure 5- Relation entre le pH et le pourcentage moyen du plomb dissous dans les 6 lieux d'exposition (Chester et al. 2000)

2.1.4 Les facteurs influençant la corrosion et le ruissellement du plomb

Plusieurs facteurs sont mis en jeu quand on parle de la corrosion atmosphérique du plomb. On peut les classer selon cinq catégories : la composition de l'atmosphère, le climat, la pluviométrie, le type de matériau et les conditions d'exposition.

a. Composition de l'atmosphère

L'atmosphère est un espace dynamique qui rassemble des produits de différentes sources.

Le dioxyde de souffre SO_2 et le dioxyde de carbone CO_2 de l'atmosphère jouent un rôle important pour le taux de ruissellement et le taux de corrosion du plomb. Ils ont un effet corrosif sur le plomb. Leur présence aboutit à la formation des produits de corrosion déjà vues.

Néanmoins, les essais de corrélation entre les flux métalliques émis au cours de différentes périodes d'échantillonnage et le niveau de concentration des polluants atmosphériques au cour de ces mêmes périodes (SO_2, NO_2, O_3), faites par Robert - Sainte 2009 n'ont pas donné des résultats satisfaisants. Ainsi, les études faites par Bittner 2006 contribuent à une corrélation de 0,249 entre les flux de plomb émis des bancs à essais de plomb et la concentration de SO_2 dans l'atmosphère. Ce qui n'est pas significatif.
En outre, ces polluants favorisent d'autres facteurs qui sont liés directement au niveau de corrosion. La variation du pH de la pluie est liée à la présence des polluants atmosphériques qui se transforment en des acides faibles, acide carboxylique et sulfurique, en présence de l'oxygène et du vapeur d'eau. Le Ph de la pluie sera d'autant plus faible que le niveau de ces contaminations dans l'atmosphère est élevé. Or, la solubilité du plomb et donc la concentration en plomb dissous dans les eaux de ruissellement augmente lorsque le pH de la pluie diminue (Robert Sainte 2009, Takamatsu 2010, Schulze-Rettmer 1995, Wilson 2003). L'augmentation du pH favorise au contraire la formation et la sorption des complexes métalliques avec les groupes hydroxyles (Forster 1993). Wilson 2003 a trouvé une bonne corrélation entre le pH de la pluie et les flux du plomb émis par des bancs d'essais en feuilles de plomb. Il a remarqué que le pH de l'eau de pluie ruisselée sur des toitures en tuiles dont les éléments d'étanchéité sont en plomb, est moins acide que celui de l'eau de pluie ruisselée sur des toitures en feuilles de plomb. Cela est dû à la nature alcaline des tuiles. Ce qui rend l'eau de pluie mois agressive en termes de dissolution des produits de corrosion. Donc, le pH est un paramètre important qui entre dans la modélisation d'émissions des métaux, par exemple le cuivre (Bielmyer et al. 2012).

b. <u>Le climat</u>

- l'humidité

L'humidité est le catalyseur de la corrosion. En fonction du taux d'humidité, on peut distinguer 3 types de corrosion : sèche, humide et aqueuse.

Si l'humidité est faible (corrosion sèche), l'oxydation sera lente et un film fin d'oxyde se forme. Si l'humidité dépasse 60%, c'est le cas de la corrosion humide qui dépend fortement des produits de corrosion : la corrosion est importante tant que les produits de corrosion sont capables de capter l'humidité ambiante. Par temps de pluie, la corrosion est aqueuse ; un film d'eau se forme à la surface des matériaux, jouant le rôle d'électrolyte. En fonction de l'intensité de pluie, la corrosion aqueuse sera plus ou moins importante. Schulze-Rettmer 1995 se réfère à une étude faite en 1930 par Veron où la corrélation trouvée entre l'humidité et le taux de corrosion de plomb n'est pas très satisfaisante. Cela est dû à l'intervention d'autres paramètres dans le processus de la corrosion du plomb. Robert-Sainte 2009 introduit le paramètre de durées de temps humides (TOW : Time Of Wetness) qui correspond au temps pendant lequel la température est supérieure à 5°C et le taux d'humidité relative supérieur à 80%. Elle conseille d'utiliser ce paramètre dans la modélisation d'émissions des métaux à l'échelle de l'évènement pluvieux. Cependant, la corrélation entre le TOW et les émissions de plomb, faite par Robert-Sainte 2009, n'aboutit pas à des conclusions très utiles. Mais elle conseille d'utiliser ce paramètre dans la modélisation d'émissions des métaux à l'échelle de l'évènement pluvieux.

- la température

Schulze-Rettmer 1995 indique que la corrosion est plus rapide en hiver qu'en été. En effet, en hiver, la basse température rend l'évaporation plus lente, donc plus d'humidité qui accélère la corrosion. Chang 2004 envisage au contraire qu'en été, les toitures ont de température bien élevée, ce qui accélère les réactions chimiques entre les matériaux de toitures, les matériaux déposés et l'atmosphère.

Wilson 2003 met en évidence l'effet du cycle thermique sur la surface du plomb. En effet, la variation de la température ambiante permet la contraction et l'expansion du métal ainsi exposé. Ce qui conduit à la formation des fissures fines à la surface du plomb qui facilite l'arrachement des particules durant l'évènement pluvieux qui suit (Figure 6).

Donc, l'alternance chaud/froid est un facteur critique de la corrosion atmosphérique.

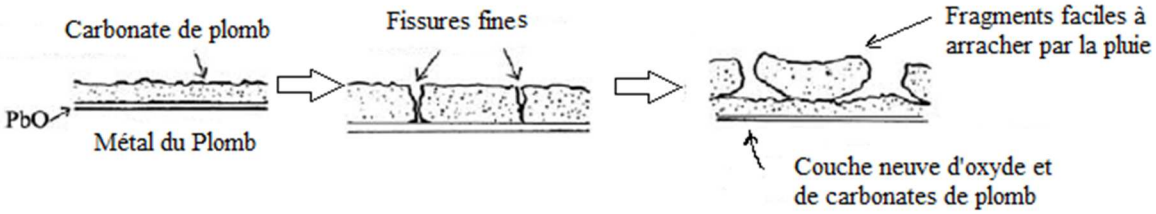


Figure 6- Schéma de la formation des fissures sur la surface du plomb

- l'alternance des périodes sèches/humides

Après une longue période sèche, des fissures apparaissent sur la surface de la couche de patine et favorisent la pénétration de l'eau et le détachement du métal pendant le temps de pluie suivant. Pendant le temps de pluie, la couche de corrosion est lessivée et entraîne les métaux dans les eaux de ruissellement (Figure 6). Ces processus sont repris pendant chaque période d'alternance sèches/humides mais avec variation de la quantité de produits disponibles pour la dissolution ou l'érosion (Robert-Sainte 2009).

Donc, l'évènement pluvieux, qui suit une longue période sèche, cause plus de perte en plomb que l'évènement pluvieux qui suit une période plus humide. En fait, les concentrations les plus élevés sont enregistrés dans les eaux de ruissellement après une longue période sèche (Schulze-Rettmer 1995).

c. <u>La pluviométrie</u>

- Hauteur de la pluie

La hauteur de pluie contrôle le taux de ruissellement des métaux de toitures. Plus la quantité de pluie est importante, plus le taux de ruissellement sera élevé. Matthes et al. 2003 déclarent cette relation pour les matériaux en zinc alors que Robert-Sainte 2009 la confirme également sur les matériaux en plomb.

Ce paramètre entre dans les modèles d'émissions d'autres métaux de toitures. Il présente des corrélations significatives avec les flux métalliques émis par les métaux de toitures. Par exemple, Robert-Sainte 2009, Faller 2005 et Bielmyer 2012 l'utilisent pour modéliser l'émission de plomb, zinc et cuivre.

La corrélation entre la hauteur de pluie précipitée cumulée et la masse de plomb recueillie cumulée est calculée par Robert-Sainte 2009, pour obtenir à Créteil un coefficient de corrélation de 0.992 et

0.984 et un coefficient de régression 12.2 et 33.0 mg Pb/L pour le plomb neuf et ancien respectivement.

Matthes et al. 2002 constatent également que le taux de dissolution du plomb est une fonction du volume précipité (Figure 7). Après une période d'induction due à un biais expérimental, le flux plomb dissous, mesuré par Matthes et al. 2002, suit une fonction linéaire du volume de précipitation cumulé avec une pente de 0.01 mmol Pb/L (2.1 mg Pb/L). On notera que cette pente est identique entre les deux sites étudiés. La pente trouvée par Matthes et al. 2002 est cohérente avec celles trouvées par Qiao 2012. Tandis que celles trouvées par Robert-Sainte 2009 sont assez élevés et pas dans l'ordre de grandeur des autres références.

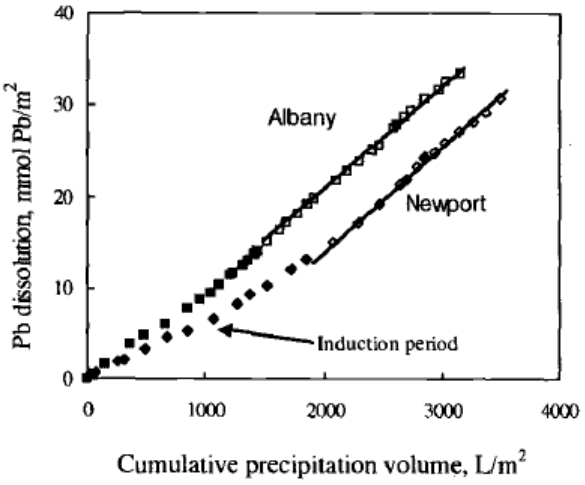


Figure 7- le Pb dissous (mmol Pb/m²) en fonction du volume précipité cumulé (L/m²) (Matthes et al. 2002)

- Intensité de pluie et temps de contact pluie/matériau

L'intensité de pluie parait être un facteur important pour la corrosion et le taux de ruissellement du plomb. En effet, c'est l'énergie des gouttelettes d'eau qui participe à l'érosion du plomb (Robert-Sainte 2009, Schulze-Rettmer 1995).

Cependant, Matthes et al. 2002 indiquent que l'intensité de pluie est inversement proportionnelle au taux de ruissellement. D'une part, la pluie peu intense favorise le temps et la surface de contact entre l'eau ruisselé et le métal de toitures. Ceci qui rend plus facile la dissolution des produits de corrosion de surface, donc une concentration élevée en plomb. Durant la pluie intense, un film d'eau couvre la surface de métal et empêche une partie de la pluie d'entrer en contact direct avec le métal. L'effet de dilution de l'eau en contact avec le métal domine alors potentiellement sur l'effet d'érosion par l'énergie des gouttelettes de pluie. Par suite une faible concentration en plomb est mesurée durant les pluies à forte intensité (Schulze-Rettmer 1995). Pour une même quantité de pluie, plus le temps de contact est élevé, plus les produits de corrosion sont dissous et lessivés (Yanjiao et al. 2010, Robert-Sainte 2009).

He et al. 2002 montrent qu'une faible intensité de pluie précédée par une longue période sèche cause une concentration élevée de cuivre et zinc dans les eaux de ruissellement des toitures.

Les corrélations entre l'intensité moyenne de pluie et les émissions de plomb calculées par Robert-Sainte 2009 varient cependant d'un site à l'autre. Elles sont significatives à Créteil, France (0.675et 0.669 pour le plomb neuf et ancien respectivement) mais pas à Champs sur Marne, France (0.278 et 0.190 pour le plomb neuf et ancien respectivement).

d. Les conditions d'exposition

- Orientation de toiture

Sous l'effet du vent, la pluie ne tombe pas verticalement. Donc, les volumes d'eau reçus par le toit varient selon son orientation. Une étude à Stockholm concernant le cuivre, incliné à 45° sous un vent dominant venant du sud, permet de déduire que les taux de ruissellement sont croissants dans l'ordre ouest, nord, est et sud.

Chang et al. 2004, dans une étude à Texas USA pour enquêter la pollution de l'eau de ruissellement des toitures, concluent que l'orientation n'a pas d'effet sur les taux de ruissellement des métaux provenant des toitures testées (en aluminium et en acier galvanisé) sauf pour les toitures en bois.

Robert-Sainte 2009 préfère de ne pas orienter ses bancs d'essais suivant l'ouest, la direction de vent dominant en région parisienne, lieu où se trouve ces bancs, pour ne pas surestimer les mesures des taux de ruissellement. Elle a mis ses bancs orientés au sud-est et presque à plat (5° avec l'horizontal) pour s'affranchir de l'effet du vent et l'orientation.

Wilson 2003 a testé 4 toitures, séparées par des murs, orientées dans les 4 directions, dont leurs éléments d'étanchéité sont en plomb. Le vent dominent dans la région vient de l'ouest. Wilson 2003 a trouvé des flux du plomb qui varient suivant l'orientation: 1.14 g/m^2, 1.08 g/m^2, 0.69 g/m^2 et 0.60 g/m^2 pour les toitures orientées vers le nord, ouest, est et sud respectivement. Notons que les murs qui séparent les toitures peuvent rabattre plus ou moins de pluie sur la bande en plomb.

- Inclinaison de toiture

Plus le toit est incliné, plus le taux de ruissellement (en g/m² de matériau en œuvre) est faible. Dans ce cadre, des études faits par Odnevall Wallinder et al. 2000 ont montré que le taux de ruissellement de zinc augmente avec la diminution de l'inclinaison.

En 2008, une étude en Pays-Bas confirme ce résultat sur le taux de ruissellement de plomb (g/m² de matériau en œuvre), comme le montre le tableau 4. Or si on ramène ces valeurs à la surface projetée des matériaux, l'effet de l'inclinaison sera négligeable. La différence du taux de ruissellement de plomb (g/m² de matériau projeté) entre l'inclinaison de 7° et celle de 45° du tableau 4 est 3%. Donc, on peut négliger l'effet de l'inclinaison en ramenant le flux émis à la surface projetée des toitures.

	Flux (g Pb/m²/an)		Flux (g Pb/m² projeté/an)	
Inclinaison	Région rurale	Région urbaine	Région rurale	Région urbaine
< 7°	3.3	3.5	3.32	3.53
< 45°	2.5	2.7	3.53	3.82
Façade < 90°	0.82	0.88	-	-

Tableau 3- Flux du plomb sur des bancs à essais en plomb (g/m².an) en fonction de l'inclinaison et la région (Pays-Bas 2008)

En effet, l'inclinaison joue sur le rapport liquide / solide.

Soit :

$$R(\theta) = \frac{\text{volume}}{\text{surface métal}} = \frac{H\ pluie\ x\ S\ projeté}{S\ métal} = H\ pluie\ x \cos\theta = R(0) x \cos\theta$$

$$F\ (\mathrm{g}\,Pb/\mathrm{m}^2) = \frac{\text{volume x [Pb]}}{S\ métal} = H\ pluie\ x\ [Pb]\ x \cos\theta$$

$$F\ (\mathrm{g}\,Pb/\mathrm{m}^2 projeté) = H\ pluie\ x\ [Pb] = \frac{F\ (\mathrm{g}\,Pb/\mathrm{m}^2)}{\cos\theta} = F\ (\mathrm{g}\,Pb/\mathrm{m}^2)\ x\ \frac{R(0)}{R(\theta)}$$

Dans les investigations présentées par Schulze-Rettmer 1995, une étude est faite en Arpke (Allemagne) sur des bancs d'essais en plomb de surface 9m², orientés vers le sud et de différentes inclinaisons (15°, 45° et 70°). Aucune variation significative des concentrations, et donc des flux par m² projeté n'est détectée entre les 3 toitures. En effet, la concentration moyenne du plomb total dans les eaux de ruissellement de ces 3 bancs est autour 10.6 mg/L Pb.

- longueur de l'écoulement

Robert-Sainte 2009 a testé les concentrations de zinc sur des bancs d'essais de différentes longueurs (0.5, 1, 2 et 4 m) exposés à la pluie (Figure 8). Les concentrations trouvées sont presque stables pour n'importe quelle longueur de panneau avec des variations de 2% à 8.5%. Elle a conclu que la concentration du métal émis ne dépend pas de la longueur parcourue par la pluie sur les panneaux.



Figure 8- Dispositif expérimental de Robert-Sainte 2009 (à gauche) et de Bielmyer 2012 (à droite)

Néanmoins, Bielmyer et al. 2012 ont modélisé la concentration de cuivre dans les eaux de ruissellement de toitures en introduisant la longueur d'écoulement comme paramètre principal avec le pH et l'inclinaison de toitures. Ils ont utilisé un dispositif spécifique pour ces essais (Figure 8). Bielmyer et al. 2012 ont trouvé une relation linéaire entre la longueur d'écoulement et la concentration du cuivre totale pour un pH de 5.8 et 6.4, et une relation curviligne pour un pH de 4.5 (Figure 9).

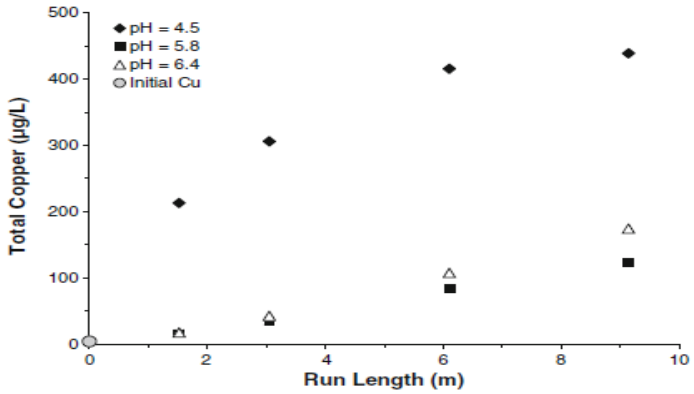


Figure 9- La concentration du cuivre totale (µg/L) en fonction de longueur de ruissellement (m) à différentes valeurs de pH

Les conditions d'essai de ces deux expériences sont cependant très différentes. Dans le premier, le banc d'essai reçoit l'eau de pluie d'une manière uniforme sur toute la surface du banc. Donc, le volume d'eau récupéré n'a pas ruisselé entièrement sur toute la surface du métal. C'est le cas réel. Dans le second, le banc reçoit l'eau depuis le haut du banc seulement. Donc, tout le volume d'eau est entré en contact avec l'ensemble du linéaire de métal. C'est le cas par exemple des descentes de gouttières verticales.

Dans le cas du plomb, Schulze-Rettmer 1995 a comparé les résultats de deux bancs d'essais en Allemagne exposés à la pluie. La longueur du premier, à Aachen, est 1.4 m et celle de l'autre, à Kempen-Kamperlings, varie de 4 à 15 m. Il n'a trouvé aucun effet significatif sur la concentration du plomb due à cette variation de longueurs, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par Robert-Sainte 2009 pour le zinc. La concentration moyenne du plomb dissous après 9 mois à Aachen est 6.6 mg/L Pb alors que celle à Kempen-Kamperlings après 8 mois est 6.4 mg/L Pb.

D'après ce qui précède, on peut conclure que la longueur d'écoulement n'a pas un effet significatif sur la concentration de plomb dans les eaux de ruissellement des toitures en plomb dans le cas d'une exposition à une pluie uniforme.

e. Type de matériau

La corrosion atmosphérique dépend fortement du type de matériau. En fonction de sa composition, son revêtement et son âge, différents produits de corrosion se forment et seront plus susceptibles d'être lessivés.

- Composition de matériau et son revêtement

Le plomb peut être traité par l'huile de patine, une huile que l'on applique sur le plomb exposé à l'atmosphère. Il aide à la formation rapide et uniforme de la couche de corrosion. Ce produit, utilisé d'abord pour des raisons esthétiques, réduit la perte des produits de corrosion par lessivage durant le temps de pluie.

Schulze-Rettmer 1995 a présenté les résultats d'une étude où la concentration du plomb émis par différents type de matériaux en plomb (plomb traité par l'huile de patine sur une face ou sur deux faces, plomb Saturn non traité et plomb revêtu d'étain) est mesurée. La formation de patine protectrice est plus rapide sur le plomb non traité que sur le plomb traité. Mais la concentration moyenne du plomb émis par ces différents types du plomb devient similaire après quelques années.

Wilson 2003 a récupéré les eaux de ruissellement de 13 bancs d'essais de différents alliages de plomb avec du cuivre, aluminium, étain, argent, antimoine et tellure. Les flux annuels de plomb émis varient entre 4.33 et 6.61 g Pb/m²/an selon l'alliage.

- l'âge du matériau

Les flux émis par du plomb ancien sont plus importants que ceux émis par du plomb neuf (Wilson 2003). En effet, le flux annuel de plomb ancien calculé par Wilson 2003 est 7.65 g Pb/m²/an. Alors que celui de plomb neuf varie entre 4.33 et 6.61 g Pb/m²/an selon l'alliage.

Robert-Sainte 2009 a testé les émissions du plomb neuf et ancien exposés aux mêmes conditions atmosphériques et la même pluviométrie. D'après les concentrations et les flux trouvés (Tableau 4), elle a conclu que le plomb ancien émet plus de plomb que celui neuf. Cela peut être justifié par les impuretés originales des alliages ou par la capture progressive des éléments atmosphériques durant les années d'exposition.

	Concentration moyenne annuelle de plomb (mg/l)	Flux annuel de plomb ($g\ m^{-2}\ an^{-1}$)
Plomb ancien	38,4	11.00 – 22.50
Plomb neuf	11,3	7.2 – 7.6

Tableau 4- Comparaion entre la concentration moyenne annuelle et le flux annuel du plomb neuf et ancien (Robert-Sainte 2009)

2.1.5 Variabilité temporelle du taux de ruissellement du plomb

2.1.5.1 Phénomène du premier flux

Ce phénomène se passe au début de l'évènement pluvieux (pour les premiers 10 millimètres de l'évènement) où la concentration des polluants dans l'eau de ruissellement parait être plus élevée que celle du reste de la pluie. Cet effet est directement lié aux caractéristiques de la surface de la couche de produits de corrosion, surtout sa rugosité (Horvath 2010), et aux conditions d'exposition, surtout la durée d'exposition en temps sec et le pH de l'eau de pluie. Plus la surface de la couche de produits de corrosion est rugueuse, plus la pluie peut les arracher facilement.

Schriewer et al. 2008, ont étudié ce phénomène sur du zinc ancien pendant 38 évènements pluvieux. L'effet de premier flux parait dans 93% de ces évènements. En outre, ils ont trouvés 80% de la contamination dans les premiers 30% de volume.

Quek et Forster 1993, qui ont étudié deux évènements pluvieux en Allemagne, ont détectés un important effet de premier flux pour l'évènement précédé par une longue période sèche.

2.1.5.2 Evolution du taux de ruissellement avec le vieillissement du matériau

Le vieillissement de la couche de corrosion du plomb contribue, au cours du temps, à une diminution de la concentration du plomb émis par les toitures. Mais, cette concentration se stabilise après une année d'exposition (Schulze-Rettmer 1995). A Arpke (Allemagne), Schulze-Rettmer 1995 ont trouvé une concentration de plomb après 2 ans d'exposition presque identique à celle de la première année, bien que la précipitation de la deuxième année soit plus importante que la première.

L'évolution de la concentration du plomb sur les bancs d'essais situés sur deux sites (Créteil et Champs sur Marne) étudiée par Robert Sainte 2009 est illustrée dans les graphes de la Figure 10.

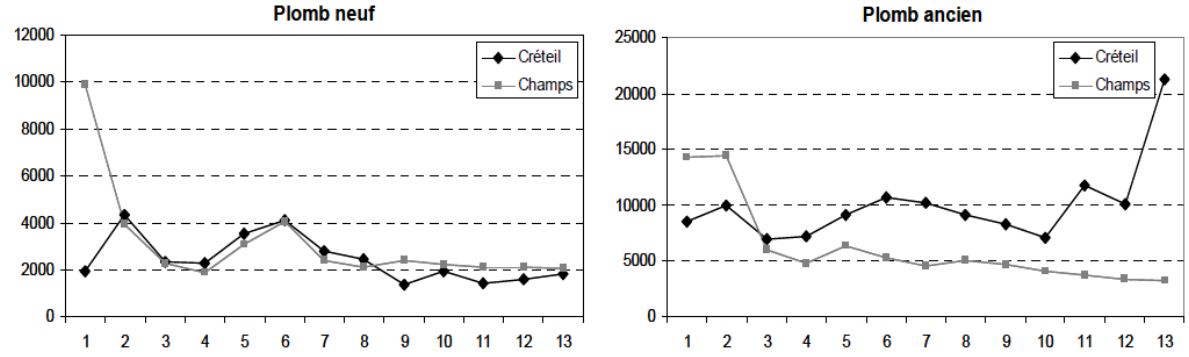


Figure 10- Evolutions des concentrations de Pb (en µg.L-1) par les matériaux en plomb (Robert-Sainte 2009)

L'allure du graphe de l'évolution de la concentration des plombs neuf et ancien à Champs met en évidence l'hypothèse de la concentration constante du plomb après certains temps d'exposition. La

concentration du plomb émis est élevée au début de l'exposition puis elle diminue jusqu'à un état stable après la première année d'exposition. Les résultats à Créteil sur le plomb ancien sont plus aléatoires.

Cette hypothèse est également mise en évidence par Faller et Reiss 2005. Le graphe de la Figure 11 montre que le taux de ruissellement de plomb atteint une valeur constante après 3 ans d'exposition (4 g/m²/an). Le taux de corrosion atteint la même valeur constante, après 5 ans d'exposition.

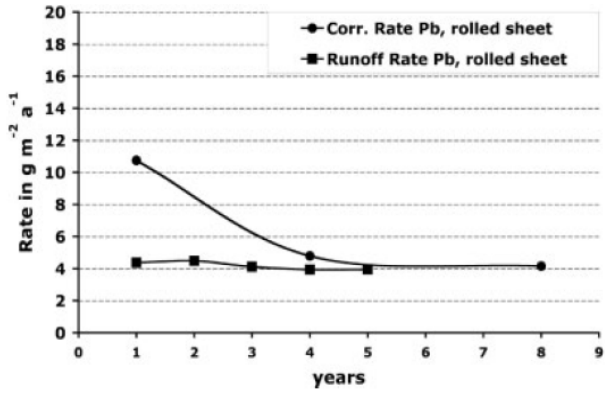


Figure 11- Taux de ruissellement et le taux de corrosion du plomb en fonction de temps d'exposition (Faller et Reiss 2005)

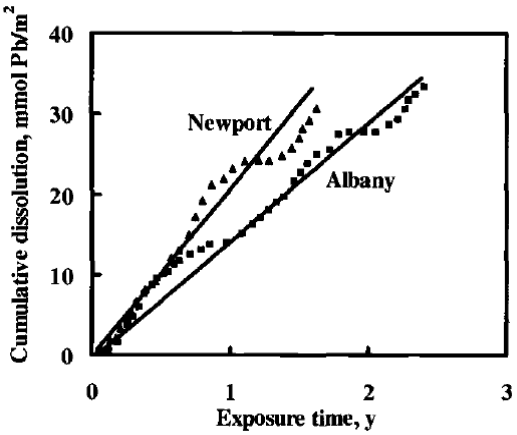


Figure 12- Le taux de dissolution cumulatif du plomb (mmol Pb/m^2) en fonction de la durée d'exposition (années)

Matthes et al. 2002 ont trouvé une relation linéaire entre la dissolution cumulative du plomb et le temps d'exposition dont la pente (2100 µg/L) correspond à la concentration du plomb à l'état stable (Figure 12).

Les données de Bittner 2006 confirment l'hypothèse de la diminution de la concentration de plomb au cours de premiers mois d'exposition. Ces données sur 24 mois présentent elles aussi une relation linéaire entre la durée d'exposition et le flux cumulée du plomb émis (Figure 13). En outre, He et al. 2002 aboutissent à cette même conclusion, mais pour le zinc et le cuivre.

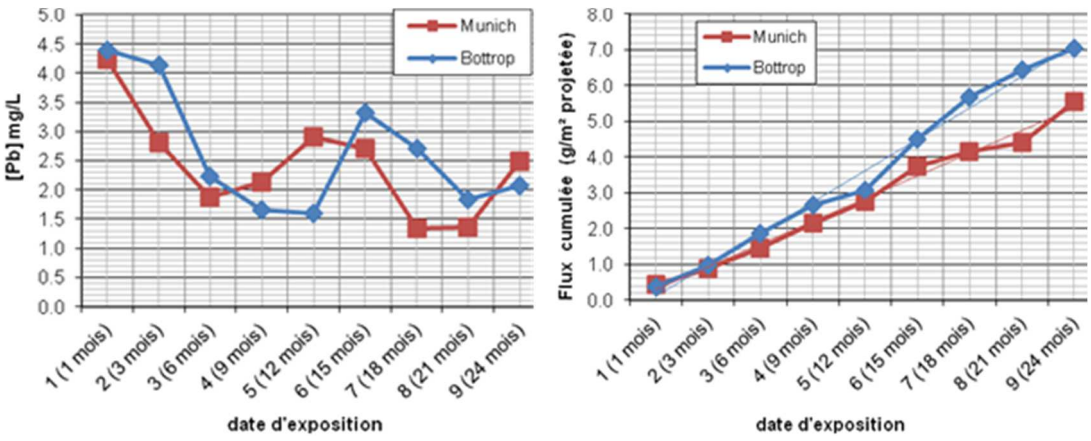


Figure 13- Evolution de la concentration du plomb (à gauche) et la relation linéaire entre la durée d'exposition et le flux cumulé du plomb émis (Bittner 2006)

2.1.6 Présentations et analyses des données de la littérature sur l'émission de plomb

2.1.6.1 Méthodes expérimentales

Cette partie présente une synthèse des études expérimentales s'appuyant sur des bancs d'essais avec des pièces métalliques en plomb pour mettre en évidence la corrosion et le taux de ruissellement du plomb.

a) Etude à Dübendorf, Suisse

En 1995, un programme d'études des taux de ruissellement et de corrosion des métaux utilisés pour les toitures et les façades des bâtiments, est déclenché à Dübendorf, Suisse. 14 bancs d'essais de différents types de métaux (cuivre, zinc, acier, aluminium, plomb, titane) sont installés sur le site de EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research) à Dübendorf qui représente une région bien peuplée de Suisse. La précipitation annuelle moyenne au cours de la période d'essai est 1046 mm et la température moyenne 10.0°C. Le pH moyen de la pluie est 5,0 et la concentration de SO_2 se situe entre 4 et 7 µg/m^3. Ces bancs sont de surface 0,5 m^2, orientés vers le sud et inclinés de 45° (Figure 14.a).

Sur chaque banc d'essais, une cuve en plastique de 50 litres est mise pour récupérer l'eau de pluie. Les périodes d'échantillonnage ont été de 1 à 6 mois selon la fréquence d'évènements pluvieux. Après la mesure du volume d'eau récupéré, la cuve est bien agitée et un échantillon de 1000 mL est pris, auquel on ajoute 10 mL d'acide nitrique concentré, pour dissoudre les produits de corrosion solides et stabiliser les cations. Les métaux de l'échantillon sont analysés par la spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES). Une autre partie de la pluie échantillonnée est filtrée à travers un filtre à membrane de 0.45 µm pour séparer entre les métaux dissous et particulaires. Le filtrat est traité et analysé de la même manière que ci-dessus. Le taux de ruissellement du métal particulaire est la différence entre le taux de ruissellement en métal total et celui de l'échantillon filtré.

Cette étude est publiée par Faller et Reiss 2005 pour présenter les résultats des taux de corrosion et de ruissellement après cinq ans d'exposition.

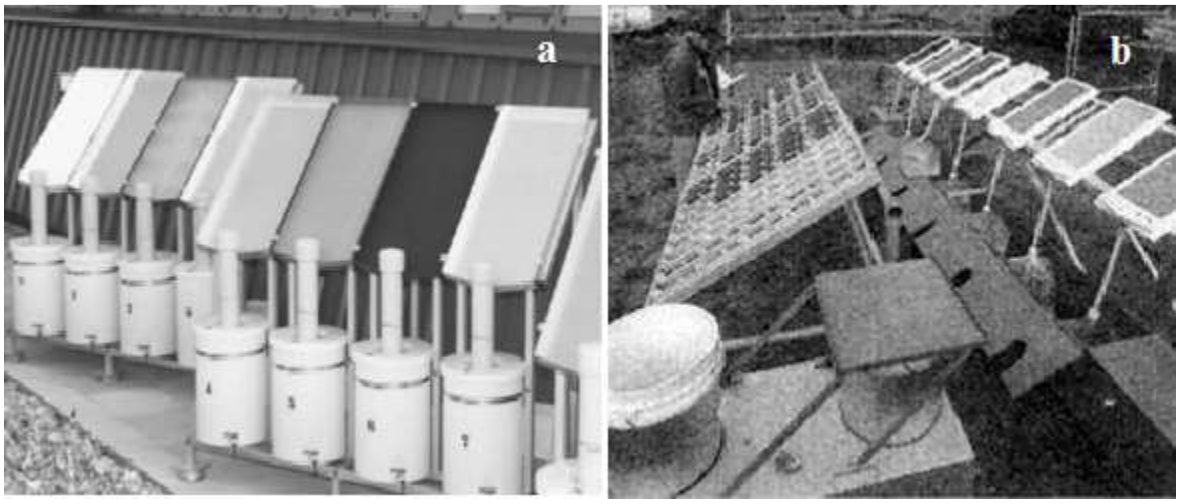


Figure 14- Bancs d'essai repérés dans la bibliographie : (a) Dübendorf, Suisse (Faller 2005) ; (b) Newport, Etats-Unis (Matthes 2002)

b) Etude à Albany et Newport, Etats Unis

Cette étude est faite par le centre de recherche d'Albany pour identifier les concentrations émises par les structures métalliques en plomb. Des bancs d'essais en plomb sont installés à Albany (zone rurale) et Newport (zone marine), Oregon, Etats-Unis. Ces deux régions sont non-polluées où la concentration de SO_2 atmosphérique est nulle, ce qui se reflète par un pH plus élevé de l'eau de pluie (5.78 et 6.13 respectivement). Ce sont des régions pluvieuses où la précipitation annuelle moyenne atteint 1080 et 1820 mm respectivement. La température moyenne à Albany est 11.2 °C alors qu'à Newport elle est 10.5°C. Les bancs (Figure 14.b) sont de surface 0.184 m^2, inclinés de 30° et orientés vers l'ouest (la direction du vent dominant dans les deux régions).

L'échantillonnage est fait mensuellement ou 3 fois par mois (pendant les évènements pluvieux intenses) durant 27 mois d'exposition.

L'eau de pluie récupérée est filtrée, pour enlever les particules non-dissoutes. Puis, les métaux du filtrat sont analysés par la spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES). Cette étude est publiée par Matthes et al. 2002.

c) Etude à Delft, Pays-Bas

En 2001, l'association européenne d'industrie de la feuille de plomb (ELSIA) a commandé des recherches sur les risques environnementaux posés par l'utilisation des feuilles de plomb sur les toitures. Pour ce but, 14 bancs d'essais, de différents alliages de plomb dont l'un est du plomb ancien, sont installés, à Delft, Pays-Bas, par l'Organisation néerlandaise pour la recherche scientifique appliquée (TNO). Ces bancs sont orientés vers le sud et d'inclinaison 45°. Pour approcher l'étude de l'état réel, un autre dispositif est testé en parallèle. Il est formé de 4 toitures séparées par des murs, orientées dans les 4 directions, inclinés de 25° et dont les éléments d'étanchéité sont en plomb (Figure 15). Ces expérimentations ont duré une année où l'échantillonnage est fait mensuellement pour mesurer la concentration en plomb total. Cette étude est publiée par Wilson 2003.

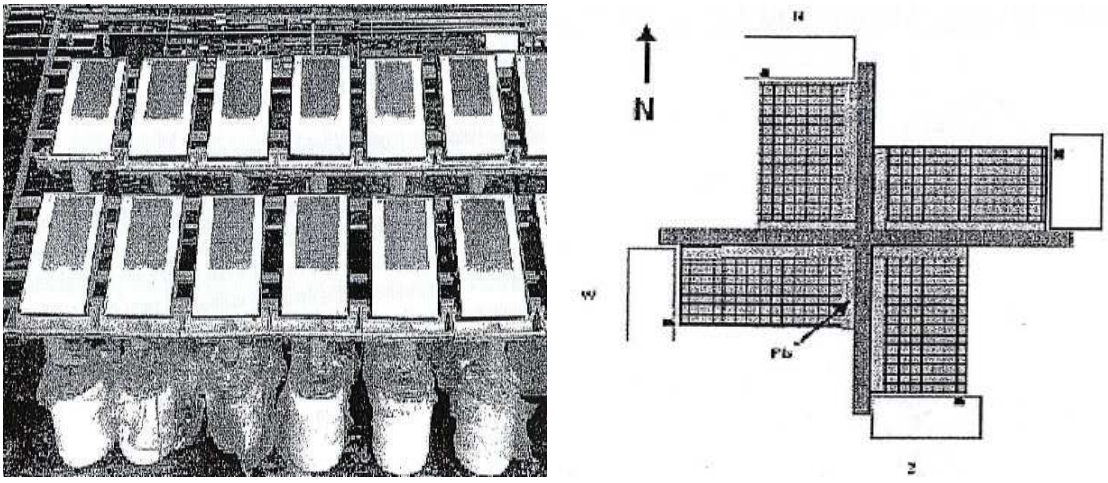


Figure 15- Bancs d'essais à Delft (à gauche) et schéma du dispositif des toitures de différentes orientations dont les éléments d'étanchéité sont en plomb (à droite) (Wilson 2003)

d) Etude à Bottrop et Munich, Allemagne

Dans le cadre de sa thèse, Bittner 2006 a fait des études sur le taux de corrosion et de ruissellement du plomb, zinc, cuivre et acier, sur deux sites en Allemagne : Bottrop (zone industrielle) et Munich (zone urbaine). Cette classification se reflète dans le taux de SO_2 élevé à Bottrop (15.67 - 17.4 $\mu g/m^3$) et faible à Munich (3.3 – 3.8 $\mu g/m^3$). Ce qui conduit à des pluies plus acides à Bottrop (pH 5.36 – 5.54)

qu'à Munich (pH 6.63 – 6.88). Bottrop est plus pluvieuse que Munich avec une précipitation moyenne annuelle entre 1038 et 1130 mm à Bottrop et entre 867 et 1030 mm à Munich. Ces deux régions sont froides avec une température moyenne entre 8 et 12°C.

Trois échantillons de plomb neuf de surface 25 cm² sont installés sur des bancs d'essais orientés vers le sud, inclinés de 30° (Figure 16.a).

Bittner a fait deux séries d'échantillonnage décalées de 6 mois. L'une a duré une année et l'autre deux ans. Le premier échantillon correspond au premier mois d'exposition, le second au deuxième mois, puis les suivants correspondent à des périodes de 3 mois. Des bouteilles de 3 L récupèrent l'eau de ruissellement. Elles sont emballées avec du plastique opaque pour inhiber la croissance des algues pendant la durée de trois mois.

Les échantillons d'eau de pluie sont prélevés en tenant compte de la norme DIN EN ISO 5667. Ils ont été filtrés par un filtre de 0,45 micron en acétate de cellulose, puis acidifiés avec de l'acide nitrique (65%). Les concentrations des métaux dissous sont mesurées par la spectroscopie d'absorption atomique (AAS).

En outre, Bittner a fait des expériences pour évaluer l'effet de l'inclinaison et de la longueur d'écoulement sur le taux de ruissellement de plomb. Ainsi, il a distribué des gouttelettes d'eau sur des plaques en plomb sur différents pas de temps. Mais ces expériences n'ont pas abouti à des résultats significatifs sans doute du faite de la non-homogénéité des plaques de plomb utilisées.

e) <u>Etude en Ile de France</u>

Dans le cadre du projet TOITEAU inscrit dans OPUR, la thèse de Robert-Sainte 2009 focalise sur la contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement. Pour ce but, des bancs d'essais de différents types de métaux (y compris le plomb) sont installés sur deux sites d'Ile de France : Champs-sur-Marne (zone péri-urbaine) et Créteil (zone urbaine-industrielle).

Ces deux régions ne sont pas très polluées en SO_2 (2 et 2.9 µg/m^3 respectivement) ni très pluvieuses (656 et 649 mm respectivement). Le pH de pluie à Créteil est 5.8, à Champs-sur-Marne il n'était pas mesuré.

Les bancs d'essais de 0.5 m² de surface sont orientés vers le sud et inclinés de 5°. Deux types de plomb ont été exposés. Le premier est du plomb neuf, sous forme de bande d'étanchéité de surface 0.096 m², collées par silicone sur une surface en plexiglass (Figure 16.b). Le second est du plomb ancien, de surface 0.124 m², préalablement exposé pendant environ 50 ans en étanchéité sur un monument historique en région parisienne (Figure 16.c). Le plomb reçoit l'eau de ruissellement de la surface de plexiglas en amont qui correspond à 0.404 m² pour le plomb neuf et 0.15 m² pour le plomb ancien. Donc, le rapport de la surface à l'amont de plomb sur lequel on ajoute celle de plomb, et la surface de plomb vaut 5.208 et 2.210 respectivement pour le plomb neuf et ancien.

Des bidons de 35 L en plastique sont utilisés pour récupérer l'eau de pluie. Après qu'on pèse les bidons pour déterminer la quantité d'eau récupérée, le contenu des bidons est acidifié avec de l'acide nitrique à 65 % jusqu'à un pH de 1 pour dissoudre tous les complexes dans l'eau. Puis deux échantillons de 100 mL sont prélevés dans des flacons en PolyEthylene Haute Densité (PEHD). Ces échantillons sont conservés en chambre à froide à 5°C en attendant d'être traités. Pour quantifier la concentration de métal dans l'échantillon, la spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) est utilisée, après filtration de l'échantillon par un filtre de 0,45 micron en acétate de cellulose,

pour enlever les particules pouvant endommager l'appareil analytique. Donc, la fraction mesurée par Robert-Sainte est la fraction acido-soluble de métal. Le suivi a été réalisé sur 14 mois d'expositions.



Figure 16- (a) Bancs d'essais en Allemagne (Bittner 2006)
(b) Bancs d'essais du plomb neuf à Champs-sur-Marne (Robert-Sainte 2009)
(c) Bancs d'essais du plomb ancien à Champs-sur-Marne (Robert-Sainte 2009)

2.1.6.2 Concentrations de plomb dans la littérature

Les différentes concentrations moyennes en plomb, sur la durée de chaque étude, trouvées dans la littérature dans les eaux de ruissellement des bancs à essais en plomb sont résumées dans le Tableau 5. On remarque la variation de la concentration en plomb d'un site à l'autre.

	Pb dissous			Pb total	
Référence	Schulze-Rettmer 1995	Matthes et al. 2002	Bittner 2006	Schulze-Rettmer 1995	Robert-Sainte 2009
Concentration (mg/L)	5 – 18	2.1	0.6 – 2.4	7 – 20	13.7 – 46.1

Tableau 5- Les différentes concentrations moyennes en plomb trouvées dans la littérature dans les eaux de ruissellement des bancs à essais en plomb

Notons que Schulze-Rettmer 1995 a publié les résultats de plusieurs études faites en Allemagne, sur des toitures réelles en plomb et des bancs d'essais en plomb.

Ainsi, les résultats publiés par Schulze-Rettmer 1995 mettent en évidence la variation d'émission de plomb d'une période d'exposition à l'autre. Les concentrations trouvées sur les bancs d'essais à Aachen, Allemagne sont présentés dans le tableau 10. On remarque que l'intervalle de la concentration du plomb dissous mesurée est assez large, avec 15.7 mg/L comme un écart moyen entre le maximum et le minimum.

Durée d'exposition (mois)	Moyenne	Maximum	Minimum
1	12.5	37.1	2.7
2	11.7	28.5	5.9
3	14.8	21.8	3.3
4	13.8	24.7	7.2
5	13.1	16.6	7.8
6	11.8	17.9	7.7
7	11.9	16.5	7.2
7 – 21	6.6	15.6	0.4
105 – 107	7.2	10.0	4.4

Tableau 6- Variation de la concentration en plomb dissous (mg/L) à Aachen (Schulze-Rettmer 1995)

2.1.6.3 Flux de plomb dans la littérature

Les flux annuels du plomb émis trouvées dans la littérature dans les eaux de ruissellement des bancs à essais en plomb sont résumés dans le Tableau 7.

Sur les bancs d'essais avec éléments d'étanchéité en plomb, la hauteur de pluie ruisselée sur le plomb est plus élevée que celle de la pluie. Dans le cas de Robert-Sainte 2009, l'eau de pluie se coule sur des surfaces en plexiglas non alcalines, puis entre en contact avec le matériau en plomb. La hauteur d'eau reçue par les pièces en plomb varie en fonction de la surface en amont de plomb et la surface de plomb elle-même. Par exemple, si la hauteur de pluie est de 1 mm, la hauteur de pluie ruisselée sur le banc de plomb neuf au milieu à Nantes est $[1 \times (S_1+S_2/S_2)]$= 6.9 mm alors que celle de plomb neuf en bas est 13.3 mm.

	Bancs d'essais en feuilles de plomb				**Bancs d'essais avec éléments d'étancheité en plomb**		
Référence	Matthes et al. 2002	Wilson 2003	Faller 2005	Bittner 2006	Wilson 2003	Robert-Sainte 2009	Qiao 2012
Flux (g Pb /an/m^2 du matériau)	2.96 – 4.06	4.32 – 7.67	4.00	0.57 – 2.60	0.88	7.86 – 28.31	1.15 – 5.27

Tableau 7- Les flux annuels du plomb émis trouvées dans la littérature dans les eaux de ruissellement des bancs à essais en plomb

On remarque une variation significative des flux émis par les bancs d'essais en feuilles de plomb et ceux avec éléments d'étanchéité en plomb de Wilson 2003. La quantité d'eau ruisselée sur les pièces de plomb varie selon leur orientation et leur emplacement sur la toiture. Les pièces de rives verticales reçoivent ainsi moins d'eau de pluie que les pièces horizontales. En outre, les éléments d'étanchéité en plomb sont entre le toit et un mur qui peut rabattre plus ou moins de pluie sur la bande en plomb. De plus, l'eau de pluie qui arrive aux éléments en plomb a déjà ruisselé sur les matériaux de construction de toitures qui sont alcalines en général. Ce qui augmente le pH de l'eau de pluie et réduit la dissolution des produits de corrosion.

Les flux cumulés calculés par Wilson 2003sur les bancs d'essais en feuilles de plomb sont présentés dans le graphe de la figure 20 en fonction de la durée d'exposition.

La Figure 17 montre que les variations de flux de différents alliages de plomb ont presque la même allure. Les flux varient d'un mois à l'autre à cause de la variation de précipitation. Wilson met en évidence l'effet de la température sur l'émission de plomb des toitures. Il a trouvé que les flux de plomb émis sont les plus importants durant l'été chaud et humide à Delft (122-214 jours d'exposition). Bien que la précipitation reste significative durant l'automne, les flux du plomb s'abaissent.

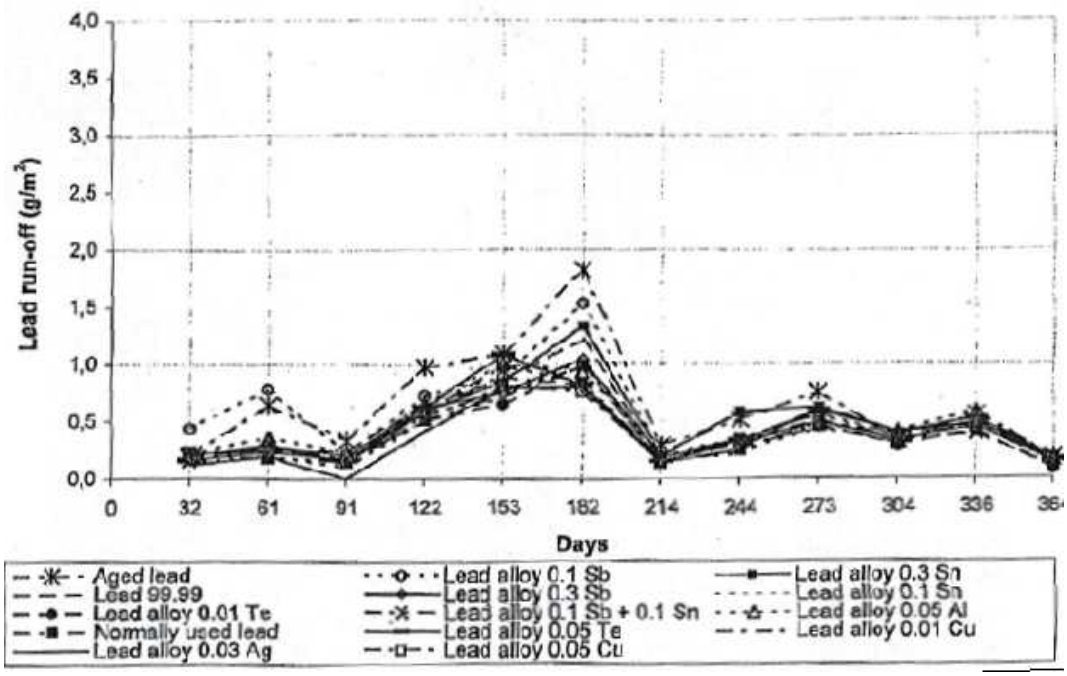


Figure 17- Les flux du plomb cumulés (g Pb/m²) en fonction de la durée d'exposition (Wilson 2003)

2.2 Synthèse bibliographique sur la dynamique d'émission du zinc à l'échelle intra évènementielle

Si quelques études se sont intéressées à la variabilité des masses et des concentrations en zinc d'un évènement à l'autre, la dynamique intra-évènementielle des émissions de zinc ou d'autres métaux (distribution des concentrations au cours des pluies) n'a pour l'heure fait l'objet que de rares travaux, notamment au niveau de revêtements totalement métalliques. Pour la plupart des matériaux de toitures, dont les revêtements en zinc, de fortes concentrations sont néanmoins fréquemment observées en début d'évènement pluvieux (He et al. 2002; Schriewer et al. 2008).

Le travail de He (2002) vise à une meilleure compréhension du processus de ruissellement de métal et le processus de corrosion à la suite de précipitations sur une feuille de zinc naturellement patiné utilisé pour des applications de toiture. Ceci a été établi en effectuant deux approches parallèles, in-situ et des examens de laboratoire. Les études détaillées montrent l'effet de différents paramètres sur le taux de ruissellement. Au cours de ses études sur le terrain, des panneaux ont été exposés librement avec une inclinaison de 45 ° par rapport à l'horizon et dirigés vers le sud. Les mesures de la perte de masse et la concentration du métal de l'eau de ruissellement ont été effectuées pour déterminer les taux de corrosion et des taux de ruissellement. Dans les études de laboratoire, de la pluie artificielle a été utilisé pour simuler des événements de pluie sur les panneaux frais et naturellement patiné en faisant varier la pluie pH, la quantité, l'intensité et de la période entre-deux épisodes de pluie. Avant le travail de laboratoire, les panneaux ont été naturellement patiné soit exposés à la pluie soit à l'abri ou dans des conditions d'exposition en plein air hors abri.

On observe en général, à l'échelle intra évènementielle, une forte décroissance des concentrations au cours de la pluie. Ce phénomène, mis en évidence par plusieurs équipes (Forster 1999; He et al. 2002; Schriewer et al. 2008), montre qu'en début d'évènement (pour les quelques 10 premiers millimètres d'un évènement), la concentration en métaux est beaucoup plus forte puis diminue à des concentrations relativement constantes dans la suite de la pluie. (cf. Figure 18). Pour les matériaux métalliques, la diminution des concentrations observées au cours des pluies pourrait correspondre à la dissolution de produits de corrosion facilement mobilisables suivie d'une dissolution à concentration plus constante des espèces métalliques en surface (He et al. 2002).

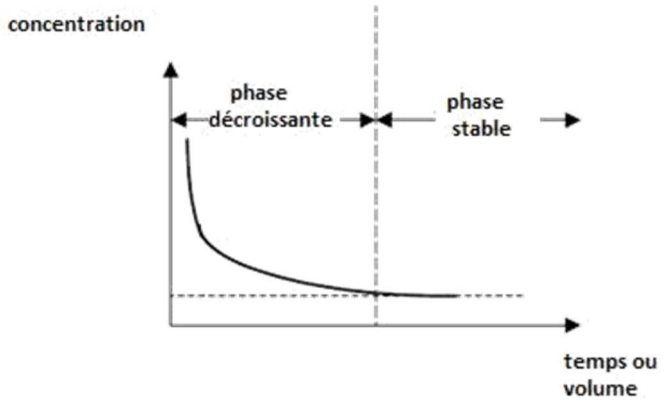


Figure 18- Description schématique d'un processus du ruissellement lors d'un événement de pluie, (adapté de He 2002)

Le travail de Schriewer et al. (2008) présente les résultats d'une campagne d'échantillonnage de l'écoulement de la pluie sur le toit d'un véritable toit en zinc vieilli pendant un an. Le site de prélèvement est situé dans une région rurale du nord de Munich. Le toit de zinc est âgé de 14 ans avec une inclinaison de 10 degrés et une surface totale de 238 m². Avec un procédé d'échantillonnage d'une durée d'environ 2 min, et un préréglage de quatre échantillons prélevés dans une bouteille, un

événement de précipitation peut être échantillonné en continu pendant plus de 3 h (192 min). Schriewer et al. (2008) notent que pour la totalité des évènements qu'ils étudient, les premiers 30% du volume précipité en début de la pluie contiennent systématiquement moins de 80% de la masse totale de zinc mobilisée au cours de l'évènement pluvieux.

Le zinc montre une concentration élevée dans les premiers millimètres de ruissellement et puis atteint une concentration relativement constante pendant l'état d'équilibre, et donc une augmentation linéaire de la quantité de métal ruisselé avec l'augmentation du volume et / ou temps de pluie. La question qui se pose ici si c'est l'influence du temps de la pluie ou celle du volume de pluie sur ce phénomène de décroissance de concentration. La diminution importante et rapide de la concentration est le résultat du lessivage des produits de corrosion peu adhésifs et facilement solubles au sein de la patine de zinc. La Figure 19 ci-dessous indique les concentrations moyennes de zinc de chaque bouteille de l'échantillon pendant le temps d'expérience faite par Schriewer et al. (2008).

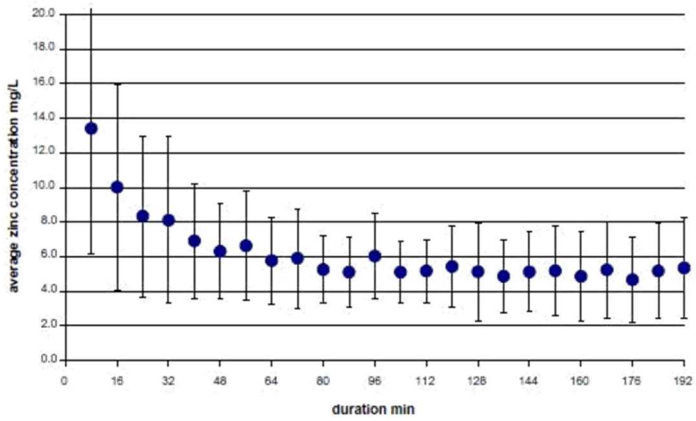


Figure 19- Les concentrations moyennes de zinc de chaque bouteille de l'échantillon (Schriewer et al. 2008).

Soit m (t) est la masse cumulée de zinc ruisselé depuis le début de l'événement pluvieux, v(t) le volume cumulé de ruissellement depuis le début de l'événement pluvieux. On definit Xm(t)=m(t)/M comme la masse cumulée normalisée par rapport à la masse totale M de l'événement pluvieux et Xv(t) = v(t)/V le volume cumulé rapporté au volume total V de l'événement pluvieux. L'évolution de l'émission de zinc au cours d'un événement de précipitation peut être modélisée par une fonction puissance $Xm = X\ v^b$ ou simplifiée en une régression linéaire ln(Xm) = b.ln(Xv), où b est le coefficient de décroissance. Les valeurs de b au-dessous de 1 indiquent des événements de pluie avec une proportion de zinc émise qui est plus grande dans les premiers millimètres (où les courbes se situent au-dessus de la bissectrice), et les valeurs supérieures à 1 sont des événements de pluie avec des effets de dilution (où les courbes se situent en-dessous de la bissectrice).

Les courbes M(V) indiquant la répartition de la masse de polluants en fonction du volume des rejets des eaux pluviales sont utilisées pour comparer les rejets de polluants provenant de différents événements pluvieux (cf. figure 18). Une nouvelle définition de la décroissance rapide des concentrions au début des événements pluvieux est tirée de l'analyse des courbes M(V), permettant une quantification plus claire d'un phénomène qui, jusqu'à présent, a été présenté d'une manière essentiellement descriptive ou qualitative. (Jean-Luc Bertrand-Krajewski et al.1997). Mais l'intérêt des courbes M(V) est très critique, or le fait de normaliser par rapport au volume total biaise complètement la vision que l'on a des phénomènes. Or on ne peut pas commenter les événements de faible intensité comme celle de grande intensité. On s'intéresse à savoir si on peut intercepter une fraction importante

de la masse polluante dans un volume donné (les premiers X mm de pluie) et non dans un pourcentage donné du volume de la pluie.

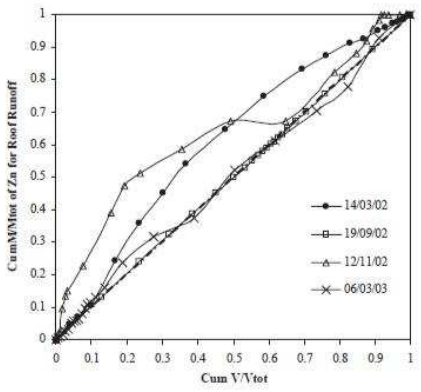


Figure 20- Courbes M (V) de Zn dans les eaux de ruissellement du toit (bassin versant expérimental de Villa Cambiaso). (Gnecco et al. 2005).

Ce phénomène n'est pas reproduit à chaque événement de pluie, dans les expériences de (Schriewer et al. 2008). On peut facilement remarquer les grandes fluctuations dans les taux de ruissellement mesurés dans la Figure 21. Il y a trois explications possibles à cet effet: soit des temps de contact trop court pour les molécules d'eau avec le toit ou bien que le contact n'est que partielle due à des empilements d'eau de ruissellement, ou bien des fluctuations d'intensité de pluie, plus l'intensité est forte et plus la masse lessivée est diluée.

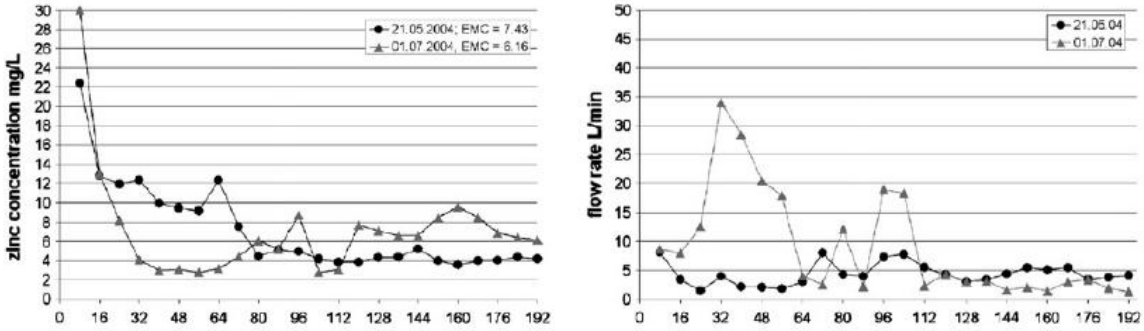


Figure 21- Courbes de concentration typique (à gauche) et de débit (à droite) pour le zinc dans le cas de pluie normale (Schriewer et al. 2008).

Les mécanismes de la mobilisation du zinc au cours des pluies sont encore assez mal connus. A l'exception des travaux de P. Robert (2009), très peu de modèles ont donc pour l'heure été proposés afin de décrire ne serait-ce que la variabilité inter-évènementielle des concentrations en zinc dans les eaux de ruissellement issues des toitures métalliques. Il semble donc difficile d'espérer reproduire de façon parfaitement réaliste la dynamique d'émission des polluants dissous (tels que le zinc) produits au niveau des matériaux de couverture à l'échelle intra-évènementielle.

3 Présentation des expérimentations

3.1 Etude de l'émission de plomb par les matériaux d'étanchéité de toiture - bancs d'essai implantés au CSTB Nantes dans le cadre d'OPUR4

3.1.1 Description du banc d'essai

Le banc d'essai pour l'étude des émissions de plomb est constitué de deux structures en bois (mini-toitures) avec un toit d'inclinaison de 45°. Ces structures mesurent 3.15m de long par 3.22m de largeur et 2.35m de hauteur. Elles sont couvertes en polycarbonate, matériau de la couverture qui n'interagit pas avec les éléments métalliques dans la solution.



Figure 22- Les bancs d'essai d'émission de zinc des toitures au CSTB-Nantes

1.Blanc(B), 2.Pb neuf au milieu(NLM), 3.Pb neuf en bas(NLB), 4.Pb ancien en haut(OLT), 5.Pb ancien au milieu(OLM), 6.Pb ancien en bas(OLB), 7.Pb de panneau plat(FSL), 8.Pb dans le noue(RVL)

Les mini-toitures sont implantées sur le site d'essai dans la même orientation (rampants exposés au sud-ouest et au nord-est) et sont assez proches l'une de l'autre, de sorte qu'elles soient exposées aux mêmes conditions climatiques. . Notons que le vent dominant est du sud-est.

Les versants sud-ouest des deux mini-toitures ont été divisés chacun en trois zones de surface égale (2.85 m²) dont les eaux de ruissellement peuvent être collectées séparément. L'un de ces bancs en polycarbonate sert de témoin « à blanc », pour évaluer l'apport atmosphérique. Sur les 5 autres, des pièces en plomb neuf ou ancien ont été implantées en position horizontale et à différentes hauteurs (Figure 22) : en haut (plomb ancien uniquement), au milieu et en bas des bancs (1 banc avec plomb ancien et 1 banc avec plomb neuf pour chacune des deux positions).

- Le versant nord-est d'une des mini toitures, est divisé en deux parties :
  - un banc de 2.85 m² identique aux 6 précédents mais muni d'une pièce de plomb posée à la verticale, de 2.4m*0.2m ;
  - un assemblage de deux pans de toiture orthogonaux formant une noue qui a été recouverte d'une bande de plomb neuf de 2.4m*0.2m.

Ces différentes positions représentent le mode d'utilisation de plomb comme élément d'étanchéité des toitures (faitage, bande d'étanchéité d'une fenêtre de toit, noue ou rive).

Le plomb neuf utilisé sur les bancs provient de Leroy Merlin et le plomb ancien a été exposé pendant 10 ans dans la région Nantaise. Les surfaces des bancs sont détaillées dans la Figure 23.

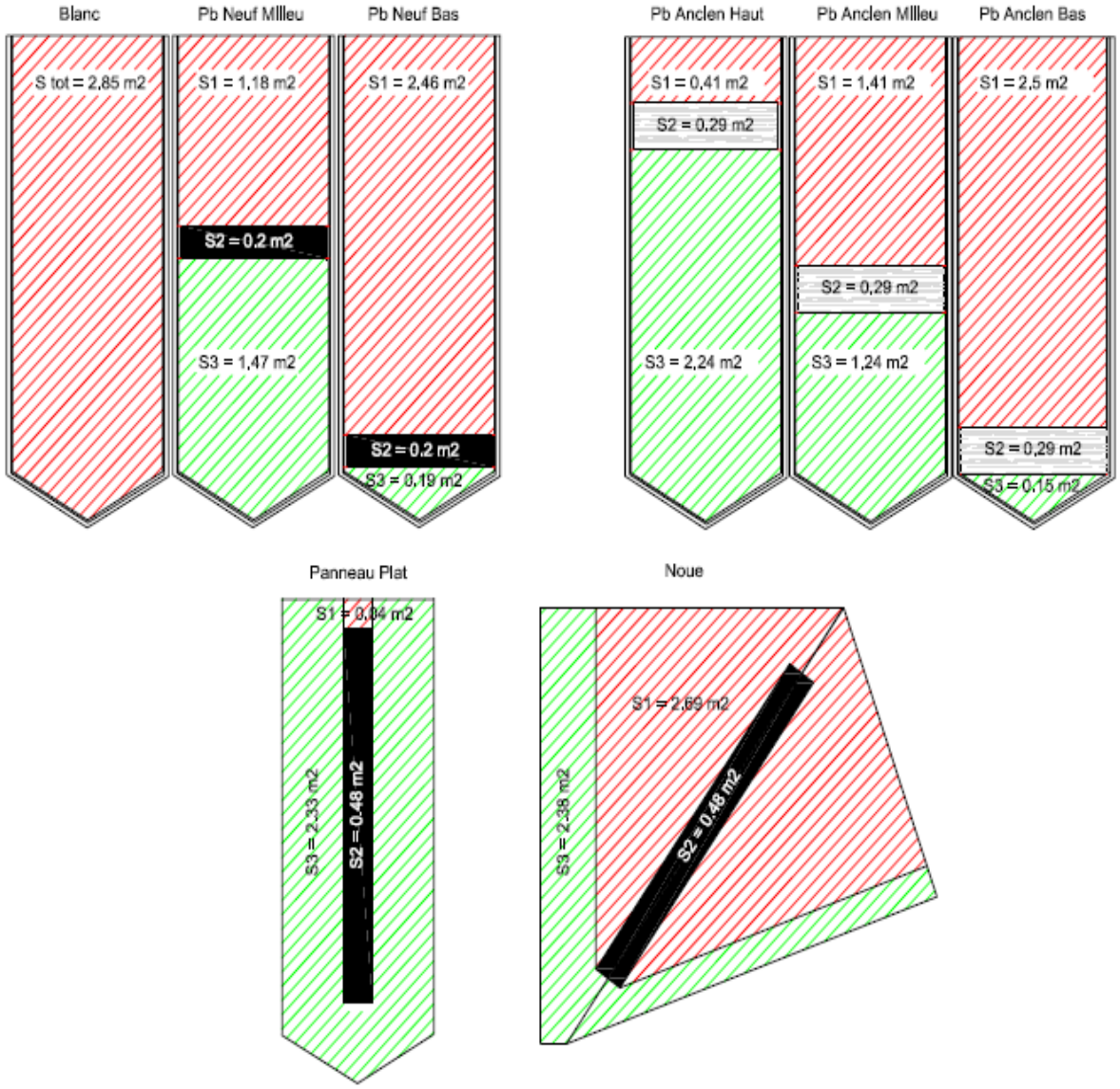


Figure 23- Bancs d'essais à Nantes, France
S_1- surface à l'amont de polycarbonate en amont du plomb, S_2 – surface de plomb, S_3- surface de polycarbonate en aval du plomb

3.1.2 Protocole expérimental

Des bidons de 5L à 20L sont utilisés pour collecter l'eau de ruissellement. Chaque bidon a été préalablement taré. Les bidons collectés à chaque échantillonnage sont pesés afin de déterminer la quantité d'eau récupérée sur chaque banc. Des échantillons de 1 L sont prélevés pour faire des analyses physico-chimiques (le pH, le conductivité, la turbidité, les MES et le COD), et d'autres de 50 mL sont prélevés et envoyés à l'Institut Départemental d'Analyse et de Conseil (IDAC) pour mesurer la concentration de plomb.

Les données météorologiques ont été recueillies à l'aide de la station météorologique du CSTB de Nantes.

Protocole des analyses physico-chimiques

- pH : Le protocole suivi est celui détaillé dans la norme NF T 90-008 (AFNOR, février 2001). L'appareil utilisé est le pH-mètre VWR comprenant une sonde de température intégrée. Les solutions tampons 4,01 et 7,00 à 25°C sont utilisées pour étalonner l'appareil avant chaque analyse. La mesure est réalisée au laboratoire dès que possible après le prélèvement.
- Conductivité : Le protocole suivi est celui détaillé dans la norme NF EN 27888 (AFNOR, janvier 1994b). L'appareil utilisé est le conductimètre Fish. La solution de calibration est une solution de KCl à 1413 µS.cm-1 à 25°C. Elle est utilisée pour le contrôle de la constante de cellule grâce à la fonction automatique de l'appareil avant chaque mesure. Cet appareil est équipé d'une sonde de température intégrée. La mesure a été réalisée dans les 30 min suivant le prélèvement.
- Turbidité : Le protocole suivi est celui détaillé dans la norme NF EN ISO 7027 (AFNOR, mars 2000). La turbidité a été déterminée à l'aide de tests rapides Spectroquant® commercialisés par Merck. Pratiquement, un volume de 3mL d'échantillon est introduit dans un tube à essai. L'eau distillée est utilisée pour faire le blanc et la mesure est réalisée à l'aide un photomètre par comparaison avec ce blanc. La mesure a été réalisée dans les 30 min suivant le prélèvement.
- Carbone organique dissous (COD) : Le protocole suivi est celui détaillé dans la norme NF EN 1484 (AFNOR, juillet 1997). L'échantillon filtré à 0.45 um a été injecté par une seringue dans un tube à essai. La mesure est réalisée par un COT-Mètre SHIMADZU® TOC-5000A à l'aide d'un injecteur automatique. Les résultats sont affichés directement à l'écran.
- Matières en suspension (MES) : Le protocole suivi est celui détaillé dans la norme NF EN 872 (AFNOR, juin 2005). Le volume d'eau (ici le plus souvent 500 ml) passe sur un filtre en fibre de verre borosilicaté sous vide ce qui retient les matières en suspension. Le filtre est ensuite séché à l'étuve à 105 (±2) °C pendant deux heures. La masse du résidu retenue sur le filtre est déterminée par pesée.

Protocole des analyses de plomb (IDAC)

L'analyse de plomb a été confiée à l'Institut Département d'Analyse et de Conseil (IDAC, Nantes, France).Le protocole suivi est détaillé dans la norme NFENISO 17294-2 (T90-164). La technique utilisée pour quantifier le plomb dans les eaux de ruissellement dans cette études est ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry), Varian 820-MS. Les échantillons sont acidifiés à leur arrivée à l'IDAC pour les stabiliser. La digestion à l'acide nitrique est une mise en solution à chaud des éléments métalliques. Elle consiste à mettre en contact dans un tube en PP 25 ml d'eau à analyser et 6ml HNO3 concentré. Le tube fermé est positionné dans un bloc chauffant en graphite à une température de 105°C durant plusieurs heures. Après refroidissement l'échantillon est complété à 50 ml puis dosé par ICPMS. Il n'y a pas de filtration systématique de l'échantillon après minéralisation, les échantillons sont sauf présence de silicates et aluminates limpides.

3.1.3 Comparaison des conditions d'exposition au cours de cette étude avec celles des études antérieures

				Paramètres de l'eau de pluie		Paramètres atmosphériques		Propriétés des matériaux			
Référence	Date	Location	Durée d'exposition (années)	Taux de précipitation (mm/an)	pH	Température (°C)	SO2 (µg/m3)	Orientation	Inclinaison (°)	Surface du plomb (m^2)	type
Faller et Reiss	1995-2000	Dubendorf, Suisse	5.0	1046	5.0 *	10.0	4 -- 7	sud	45	0.5	neuf
Matthes et al.	1996-1999	Newport, Etats-Unis	2.3	1820	6.1 *	10.5	0.0	ouest	30	0.184	neuf
		Albany, Etats-Unis	2.3	1080	5.8 *	11.2	0.0		30	0.184	neuf
Bittner	2003-2005	Bottrop, Allemagne	2.0	1038	5.4	9.5	15.7	sud	45	0.0025	neuf
			1.0	1130	5.5		17.4			0.0025	neuf
		Munich, Allemagne	2.0	867	6.6	8.2	3.3			0.0025	neuf
			1.0	970	6.9		3.8			0.0025	neuf
Robert-Sainte	2006-2007	Champs-sur-Marne, France	1.2	656	-	a)-7.1	2.0	sud-est	5	0.096	neuf
						b) 32.7					
		Créteil, France	1.2	649	5.8	c) 11.6	2.9			0.124	ancien
CSTB	2012-2013	Nantes, France	1.0	920	5.9		-	sud-ouest	45	0.2	neuf milieu
					5.9			sud-ouest		0.2	neuf bas
					5.7	a) 1.1		sud-ouest		0.29	ancien haut
					5.7	b) 22.8		sud-ouest		0.29	ancien milieu
					5.7	c) 11.5		sud-ouest		0.29	ancien bas
					5.9			nord-est		0.48	panneau plat
					5.8			nord-est		0.48	noue

Tableau 8- Comparaison des conditions d'exposition des études de la littérature

(*)- Ordre de grandeur de la région (a, b, c) – température minimale, moyenne et maximale respectivement enregistrées durant la période d'échantillonnage

3.2 Etude de l'émission de zinc par les descentes en zinc - bancs d'essai implantés au CSTB Nantes dans le cadre d'OPUR4

3.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental ci-dessous a été mis en œuvre au CSTB de Nantes dans le cadre d'OPUR4, afin de caractériser les émissions de zinc dans les eaux de ruissellement par les matériaux d'évacuation des eaux de pluie. Le focus a été mis sur l'émission par les descentes de gouttières en zinc. Dans ce dispositif, les descentes sont toutes soumises aux mêmes conditions climatiques : température, humidité, temps d'ensoleillement. Par conséquent, les émissions du zinc peuvent être comparées directement les unes avec les autres.

3.2.1.1 Site d'essai

L'expérimentation a eu lieu au CSTB à Nantes en Loire-Atlantique. Géographiquement, le site est localisé en zone urbaine dans le Nord–Est de Nantes. La moyenne de précipitation annuelle, basée sur les données météorologiques de la région de Nantes sur la période 2009-2013, est 688 mm. Le vent souffle vers le Sud–Est et sa vitesse moyenne annuelle est d'environ 2 m/s. La température moyenne d'avril à août 2014 est de 15.2 ℃. Cette valeur varie entre 4.2℃ et 34.9℃. L'humidité relative moyenne du site d'essai est de 71.9% et elle varie entre 54.2 % et 92.8%.

3.2.1.2 Description des bancs d'essais

Le dimensionnement des évacuations d'eaux pluviales est défini par la norme NF DTU 60 11 P3 qui donne de façon très précise les correspondances entre le dimensionnement des tuyaux de descente et la surface en plan des toitures. Dans notre étude, la surface de référence choisie est de 50 m2, ce qui nous a conduits à choisir des descentes de 80 mm de diamètre d'après le DTU. Quatre hauteurs de descentes ont été utilisées pour cette étude : 1 m, 2 m, 3 m et 4 m, toutes de 80 mm de diamètre et de marque « RHEINZINK » (Figure 24). Des gouttières (horizontales) type 25 en PVC de 50 cm de longueur sont rattachées aux descentes (verticales) par des naissances en PVC. Les gouttières sont protégées par un système de couverture pour éviter que les averses naturelles puissent modifier l'expérimentation.

Pour ce faire, nous avons fixé les gouttières et les descentes à l'extérieur d'AQUASIM sur les escaliers du bâtiment orientés Nord-Ouest, un tuyau d'arrosage sera alimenté avec de l'eau de pluie provenant du toit terrasse d'AQUASIM. Cette eau est stockée dans une cuve (notée R005) et sera mise en circulation dans les tuyaux grâce à une pompe reliée à un automate, ceci afin de contrôler les débits de ruissellement choisis.

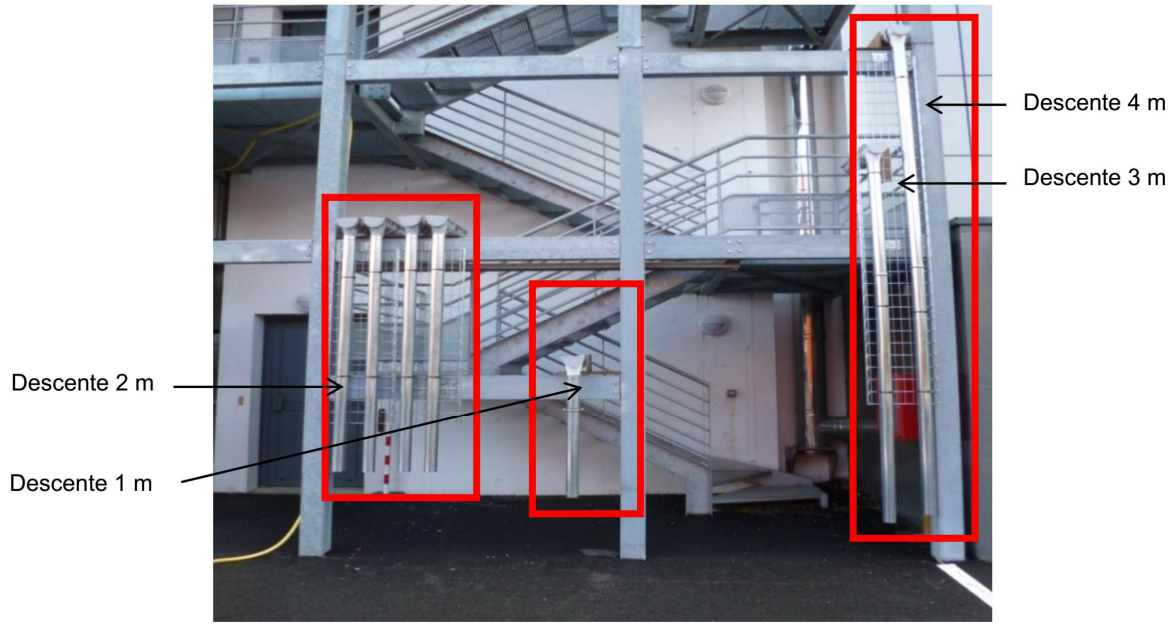


Figure 24- Vue générale du dispositif expérimental de descentes en zinc

3.2.2 Définition des scénarios d'alimentation en eau

Afin de reproduire des conditions de ruissellement réalistes, nous avons étudié les relevés journaliers des données météorologiques (hauteur de pluie, intensité et durée de la pluie) de Nantes. Elles ont été obtenues à partir des bases de données fournies par l'association Infoclimat pour la période 2009-2013 (données disponibles sur le site internet www.info climat.fr). L'objectif est de parvenir à identifier l'existence ou pas de corrélations entre le flux de zinc émis par les descentes et les caractéristiques suivantes :

- Durée de temps sec (durée entre deux épisodes pluvieux),
- Hauteur de pluie,
- Intensité de pluie

Étant donné que la corrosion est favorisée par les alternances temps sec/temps humide, il est important d'avoir une estimation de l'influence du temps d'exposition entre ces deux états. Pour pouvoir analyser la concentration du zinc en fonction des paramètres de pluviométrie, le protocole expérimental s'appuie sur ces trois éléments. Pour la durée de temps sec, ce paramètre peut être identifié à partir des bases de données relatives à la période choisie pour l'étude (soit entre 2009-2013). Nous avons remarqué que les périodes de temps secs varient entre 1 journée et 23 jours au cours de ces 5 ans (Tableau 9). Ces périodes sont réparties de manière aléatoire et peuvent être classées selon le critère de sélection que nous avons établi. Nous avons identifié que plus de 35% des épisodes observés correspondent à une période de temps sec équivalent à une journée. Les durées de temps sec inférieures ou égale à 4 jours représentent 70% des épisodes en cumulé, et celle inférieures ou égale à 10 jours représentent 95%.

Tableau 9- Synthèse des durées de temps sec à Nantes sur la période 2009-2013

Nombre de jours sans pluie	Nombre d'épisodes par année					Nombre total d'épisodes sur 5 ans	Pourcentage relatif par rapport au nombre total d'épisodes (%)	Pourcentage cumulé par rapport au nombre total d'épisodes (%)	Critère de sélection retenu pour l'étude
	2009	2010	2011	2012	2013				
1	20	23	18	10	22	93	35.4	35.4	>35%
2	7	8	8	9	10	42	16.0	51.3	
3	2	6	8	8	3	27	10.3	61.6	
4	6	6	7	4	4	27	10.3	71.9	> 70 %
5	3	5	3	5	2	18	6.8	78.7	
6	3		2	3		8	3.0	81.7	
7		4	7	1	3	15	5.7	87.5	
8	1			3	2	6	2.3	89.7	
9	3	2				5	1.9	91.6	
10	4	3		2	3	12	4.6	96.2	> 95%
11						0	0.0	96.2	
12						0	0.0	96.2	
13	1		2			3	1.1	97.3	
14					1	1	0.4	97.7	
15		1				1	0.4	98.1	
16				3		3	1.1	99.2	
17						0	0.0	99.2	
18						0	0.0	99.2	
19			1			1	0.4	99.6	
20						0	0.0	99.6	
21						0	0.0	99.6	
22						0	0.0	99.6	
23					1	1	0.4	100.0	
Nombre total d'épisodes sans pluie de 2009 à 2013						263			

Les durées de temps sec retenus pour l'étude sont 1 jour, 4 jours et 10 jours. Le deuxième élément concerne la hauteur de la pluie, l'objectif étant d'extraire les hauteurs les plus représentatives des évènements pluvieux. Selon la même procédure décrite auparavant, les pourcentages représentant 35%, 70%, 90% et 95% des évènements pluvieux sont respectivement associés à des hauteurs de pluie de 1, 5, 12 et 16 mm (données détaillées fournies en annexe). Le troisième élément est l'intensité de pluie et selon Météo France (2014), il n'existe pas de correspondance officielle entre l'appréciation "qualitative" d'une précipitation ("faible", "modérée" ou "forte") et son intensité chiffrée, qui peut s'exprimer en millimètres par minute ou millimètres par heure. Le caractère des précipitations dépend de la climatologie locale. Toutefois, en plaine et pour la France métropolitaine, on peut adopter les équivalences mentionnées dans le Tableau 10**.**

Tableau 10- Equivalences pour les intensités de pluie (site internet Météo France)

Pluie faible continue	1 à 3 mm par heure
Pluie modérée	4 à 7 mm par heure
Pluie forte	8 mm / heure et plus

Dans notre étude nous avons retenu les intensités 3, 7 et 15 mm/h comme valeurs représentatives de pluie faible, modérée et forte.

3.2.3 Protocole expérimental

3.2.3.1 Période de vieillissement

Avant le début des expérimentations nous avons fait circuler 20 L de pluie tous les jours sur les descentes à un débit de 2600 L/h pendant une période de 4 semaines sans prélèvement afin d'avoir une stabilité du zinc neuf et la formation d'une couche de passivation. Les descentes ont ensuite été rincées (mouillage complet des descentes) avec un grand volume d'eau de pluie pour éliminer toutes les impuretés. A partir de ce moment il est possible de considérer un point t=0 comme début des expériences.

3.2.3.2 Expérimentation

Les descentes ont été exposées à l'eau de ruissellement pendant un peu plus de 13 semaines, du 03 Juin 2014 au 14 Août 2014. L'expérimentation a été découpée en 3 phases :

- Phase 1 : influence de la hauteur de pluie (correspondant au débit de ruissellement) sur les émissions en zinc, pour une même longueur de descente,
- Phase 2 : influence de la longueur sur les émissions en zinc, pour un même débit de ruissellement ;
- Phase 3 : influence de l'intensité de pluie pour une même longueur de descente.

Pour chacune des deux premières phases, entre chaque période d'arrosage, des durées de temps sec de 1, 4 et 10 jours ont été respectées afin d'étudier en parallèle l'influence de la durée de temps sec sur les émissions en zinc.

a) Influence du débit

Afin d'étudier l'influence des débits de ruissellement d'eaux de pluie nous avons utilisé 4 descentes de même longueur (2m) en leur injectant différents débits : 50, 250, 600 et 800 L/h, qui représentent respectivement une pluviométrie de 1, 5, 12 et 16 mm (Tableau 11).

Tableau 11- Débits correspondant aux hauteurs de pluie retenus dans l'étude

Surface de toiture (m^2)	50	50	50	50
Pluviométrie (mm)	1	5	12	16
Volume (L)	50	250	600	800
Durée d'alimentation en eau de pluie (h)	1	1	1	1
Débit (L/h)	50	250	600	800

b) Influence de la longueur

Pour l'influence de la longueur nous avons utilisé 4 descentes de différentes longueurs : 1, 2, 3 et 4 m, où nous avons fait circuler un débit constant de 250 L/h, correspondant à une pluviométrie de 5 mm (équivalente à une pluie modérée).

c) Influence de l'intensité

Nous avons utilisé les descentes de 2m, où nous avons fait passer des débits correspondant aux intensités de pluie retenues pour l'étude 3, 7 et 15 mm/h (Tableau 12).

Tableau 12- Débits correspondant aux intensités de pluie retenus dans l'étude

Surface de toiture (m²)	50	50	50
Intensité (mm/h)	3	7	15
débit d'essais (l/h)	150	350	750

Le Tableau 13 indique les temps aux quels des échantillons d'eau de ruissellement seront prélevés pour coïncider avec les volumes liées aux 4 hauteurs de pluie retenues dans l'étude.

Tableau 13- Débit utilisé et temps de prélèvement pour différentes intensités de pluie

Volumes des points de prélèvement (l)	150	350	750	débit d'essais (l/h)
50	0,33	0,14	0,07	
250	1,67	0,71	0,33	Temps de prélèvement (h)
600	4,00	1,71	0,80	
800	5,33	2,29	1,07	

3.2.4 Protocole de prélèvement et d'échantillonnage

3.2.4.1 Préparation et conditionnement du matériel

Les valeurs mesurées dépendent étroitement de la qualité et de la préparation du matériel utilisé. Tous les matériels utilisés dans le cadre de l'analyse de métaux, depuis la collecte des échantillons jusqu'au traitement analytique, doivent être en « plastique ». L'emploi du verre est à proscrire puisque ces parois adsorbent les métaux.

L'ensemble du flaconnage et autres matériels utilisés dans le cadre de cette étude sont donc en Polyéthylène Haute Densité (PEHD), ou en Polypropylène (PP). Ces matériaux ont la particularité de ne pas interagir avec les espèces métalliques, garantissant qu'il n'y aura pas de contaminations entre l'échantillon et le contenant.

Avant toute utilisation, le matériel servant au traitement des échantillons (bidon et flacons d'échantillonnage) doit être nettoyé et conditionné suivant un protocole précis et en plusieurs étapes :

- Bain d'acide nitrique à 5% (Acide nitrique 65% pour analyse, VWR - Eau MilliQ), pendant 24h. Les bains d'acides permettent de supprimer toutes les traces de métaux sur le matériel.
- À la fin du protocole de lavage, le matériel est rincé abondamment à l'eau MilliQ.
- En fin de traitement, les bidons sont placés sous une hotte pour séchage.

3.2.4.2 Echantillonnage

Des bidons de 8L ont été utilisés pour collecter les eaux de ruissellement de chaque descente, un bidon par descente a été prévu et nettoyé entre chaque séquence d'échantillonnage. Pour éviter les risques de contaminations croisées, les mêmes bidons sont toujours affectés à la même descente.

Le nettoyage des bidons entre chaque séquence se fait par un simple rinçage à l'eau du robinet au lieu du bain d'acide (ROBERT-SAINTE., 2009). Ils ont été ensuite rincés à l'eau MilliQ pour éliminer les traces d'eau de robinet qui peuvent contenir des éléments métalliques.

Pour chaque paramètre étudié nous avons fait 4 échantillons par descente, qui sont prélevés toutes les 5, 15, 30 et 60 min pour chaque manipulation. Dans un premier temps, les prélèvements sont collectés dans les bidons. Une homogénéisation est alors réalisée.

Deux échantillons de 500 ml et de 250 ml sont prélevés ; le premier dans des flacons en PEHD, acidifiés avec de l'acide nitrique à 65% à un pH de 1, qui sont envoyés à un laboratoire sous-traitant pour l'analyse du zinc, le deuxième qui ne subit aucun prétraitement est utilisé pour des analyses de pH et de conductivité *in situ*.

3.2.4.3 Etudes des paramètres physico-chimiques

Même si l'étude porte sur les émissions en zinc le pH et la conductivité sont analysés pour caractériser *a minima* l'eau de pluie utilisée.

a) Mesure du pH

Le protocole suivi est celui détaillé dans la norme NF T 90-008 Qualité de l'eau-détermination du pH de février 2001 (AFNOR, février 2001). L'appareil utilisé est le pH-mètre VWR comprenant une sonde de température intégrée. Les solutions tampons 4,00 et 7,00 à 25°C sont utilisées pour étalonner l'appareil avant chaque analyse.

b) Mesure de la conductivité

Le protocole suivi est celui détaillé dans la norme NF EN 27888 Qualité de l'eau – détermination de la conductivité électronique de janvier 1994 (AFNOR, janvier 1994). L'appareil utilisé est le conductimètre Fish. La solution de calibration est une solution de KCl à 1413 $\mu S.cm^{-1}$ à 25°C. Elle est utilisée pour le contrôle de la constante de cellule grâce à la fonction automatique de l'appareil avant chaque mesure. Cet appareil est équipé d'une sonde de température intégrée.

c) Dosage du zinc par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

Les analyses de zinc ont été confiées à l'Institut Département d'Analyses et de Conseil (IDAC, Nantes, France). Le protocole suivi est détaillé dans la norme NF EN ISO 17294-2 (T90-164).

La technique utilisée pour quantifier le zinc dans les eaux de ruissellement dans cette étude est ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*), Varian 820-MS.

Les échantillons sont acidifiés à leur arrivée à l'IDAC pour les stabiliser. La digestion à l'acide nitrique est une mise en solution à chaud des éléments métalliques. Elle consiste à mettre en contact dans un tube en PP 25 ml d'eau à analyser et 6ml HNO_3 concentré. Le tube fermé est positionné dans un bloc chauffant en graphite à une température de 105°C durant plusieurs heures. Après refroidissement l'échantillon est complété à 50 ml puis dosé par ICP-MS. Il n'y a pas de filtration systématique de l'échantillon après minéralisation, les échantillons sont aluminates limpides sauf la présence de silicates.

3.3 Etude de la dynamique temporelle d'émission de zinc par des rampants en zinc

Afin de mieux caractériser et comprendre la dynamique temporelle d'émission du zinc par temps de pluie par les matériaux de rampant en zinc, l'approche expérimentale de (Robert-Sainte, 2009), basée sur l'exposition aux intempéries de bancs d'essais, a été adaptée à l'étude de périodes pluvieuses plus courtes. L'objectif visé est l'étude de la dynamique d'émission du zinc et l'influence des paramètres météorologiques sur cette émission à l'échelle intra et inter-évènementielle.

3.3.1 Banc d'essais exposé à la pluie naturelle

Un des bancs d'essais installés par Pauline Robert (2009) sur le site du CSTB de Champs-sur-Marne a été utilisé. Il est implanté sur le toit terrasse d'un des bâtiments du site (au niveau du 2ème étage).

Il s'agit d'un banc en zinc naturel, composé d'un alliage ZnCuTi (Ti: 0,06 à 0,2%; Cu: 0,08 à 1,0%, Al: 0,015% en masse. Le banc, de 4 m de longueur, 40 cm de largeur (soit 1.61 m²), est incliné de 5°, permettant d'obtenir une pente suffisante pour l'écoulement des eaux de ruissellement. Il est exposé en plein air depuis le 28 novembre 2006, avec une orientation face au sud-est.



Figure 25- Photographie du banc d'essai de zinc réservé à l'échantillonnage fractionné (gauche) et le système d'échantillonnage fractionné (droite).

Le dispositif d'échantillonnage fractionné a été basé sur la conception utilisée par Yaziz et al., (1989). Un système de collecte des eaux de pluie a été construit pour recueillir en fractions successives l'eau de ruissellement sur le toit, comme indiqué sur la Figure 25. Il se composait de récipients formés par des tubes en PVC de volumes variables (cf. Tableau 14), reliés entre eux en par un tube légèrement incliné (5°) de sorte que les récipients se remplissent tour à tour. Au total, 10 tubes étaient liés par une tuyauterie en PVC, chacun contenant une balle de ping-pong pour bloquer l'embouchure du tube une fois celui-ci rempli. D'après la littérature, la concentration de zinc émis en temps de pluie décroit très rapidement dans les premiers millimètres ; le volume des 5 premiers tubes a alors été fixé à 320 ml, ce qui correspond à 0.2 mm de ruissellement chacun, afin de visualiser correctement l'évolution des concentrations et début de pluie. Une deuxième série formée de deux tubes de 1.4 L permet de récupérer chacun 1 mm par tube. La troisième série formée de deux tubes de 3 L chacun permet de récupérer environ 2 mm par tube. Un bidon de 10 L est placé pour récupérer les 6.25 mm suivants et un gros bidon de 35 L est placé à la fin pour récolter tout le volume supplémentaire.

L'eau de ruissellement collectée dans les tubes 1 à 9 est recueillie par des bouchons à vis en bas de chaque tube. Un bouchon vissé situé au point bas du tube de distribution 0 permet de le vidanger préalablement à la collecte du contenu des différentes fractions, évitant ainsi de mélanger l'eau de fin de pluie contenue dans le tube 0 avec les fractions collectées dans les flacons 1 à 11. Néanmoins, il reste un volume mort piégé entre la balle de fermeture des fractions et la génératrice inférieure du

tube 0. Ce volume est cependant faible comparé au volume de la fraction. Il représente une erreur sur les volumes de 7.8% pour les 320 ml, 1.78% pour les 1.4 L et 1.25% pour les 2L.



Figure 26- Plan du dispositif du système d'échantillonnage fractionné avec l'ensemble des côtes.

Fraction N°	Hauteur de ruissellement cumulée associée à chaque fraction (mm)
1	0 à 0.21
2	0.21 à 0.43
3	0.43 à 0.64
4	0.64 à 0.85
5	0.85 à 1.07
6	1.07 à 1.98
7	1.98 à 2.90
8	2.90 à 4.91
9	4.91 à 6.97
10	6.97 à 14.6
11	14.6 à 36.5

Tableau 14 – Fraction de la hauteur de ruissellement cumulée collectée dans chaque tube ou récipient

3.3.2 Simulation de pluie pour l'étude du ruissellement du zinc en conditions contrôlées.

Dans le cas de l'exposition in situ, plusieurs facteurs extérieurs sont susceptibles d'interférer et d'influencer les flux de zinc mesurés et l'interprétation des résultats est donc généralement complexe. De nombreux paramètres influencent la dynamique de lessivage des contaminants métalliques, ce qui rend les interprétations plus difficile. Pour mieux comprendre les processus mis en jeu, il est nécessaire d'utiliser une approche plus souple au laboratoire, permettant d'obtenir un grand nombre de données pour des conditions d'exposition contrôlées. L'objectif est ici d'étudier l'influence de l'intensité de pluie et la durée de temps sec avant exposition à la pluie. Les essais de simulation de pluie ont été effectués en suivant la méthodologie mise en place par Van de Voorde (2012).

Nous avons principalement souhaité tester l'influence de :

- *L'intensité de la pluie* : sur les bancs d'essais les paramètres des pluies ont été imposés par les conditions météorologiques du site d'étude. Ce paramètre n'est pas maîtrisé, son effet est donc susceptible d'être masqué par d'autre facteur et d'être très variable au cours d'une pluie ; il n'est alors pas forcement toujours facile de juger de son impact. Au laboratoire nous utiliserons donc un système qui permettra un arrosage contrôlé et répétable à différentes intensités.
- *L'alternance entre périodes sèches et humides* : Au cours d'une période, les dispositifs sur les bancs d'essais ne permettent pas forcément de visualiser l'effet de la durée de temps sec, de même les mécanismes de la variabilité des flux de zinc lessivés d'un évènement à l'autre sont encore mal connus. On chercher donc à étudier si une période de temps sec plus longue entre deux épisodes de pluie donne ou non lieu à des concentrations en métal plus élevées pour les premiers millimètres de ruissellement.

3.3.2.1 Choix des plaques en zinc

Entre le début de mars et la fin de mai 2014 une plaque de zinc naturel neuve, ayant une dimension de 2 m de longueur et 0.5 m de largeur (1 m^2) a été laissée à l'air libre, exposée à la pluie, afin de subir les successions de tous les effets métrologique et que la couche de patine se forme. Le 21 mai 2014 la grande plaque de zinc avait été découpée en échantillons sous forme de plaque rectangulaire de 50 cm de longueur et 20 cm de largeur (0.1 m^2). Des rebords sur l'une des extrémités de la plaque sont effectués afin de canaliser l'eau de la pluie vers les gobelets de réception. L'exposition par temps sec est réalisée à l'air libre sous abri pour différentes durées. Les temps d'exposition sont calculés à partir du 23 mai 2014, date avant laquelle de fortes précipitations (17 mm entre le 21/05 et 22/05) ont permis un lessivage important des plaques de zinc.

Figure 27- Photographie des plaques en zinc utilisées.



3.3.2.2 Choix des intensités de pluie et des durées de temps sec

L'objectif des analyses laboratoire est de pouvoir non seulement apporter des données supplémentaires concernant les paramètres influençant le ruissellement du zinc, mais aussi de pouvoir comparer les résultats avec les bancs d'essais. Pour déterminer les caractéristiques de pluie à simuler, la distribution des intensités de pluies sur l'ensemble des volumes de précipitations de 5 années de mesure à Paris effectuée par (Van de Voorde, 2012), a été

analysée (cf. figure 26). Les données utilisées sont des enregistrements de pluie réalisés par le Leesu à Paris, sur la période 2004 – 2009, à pas de volume 0,2 mm.

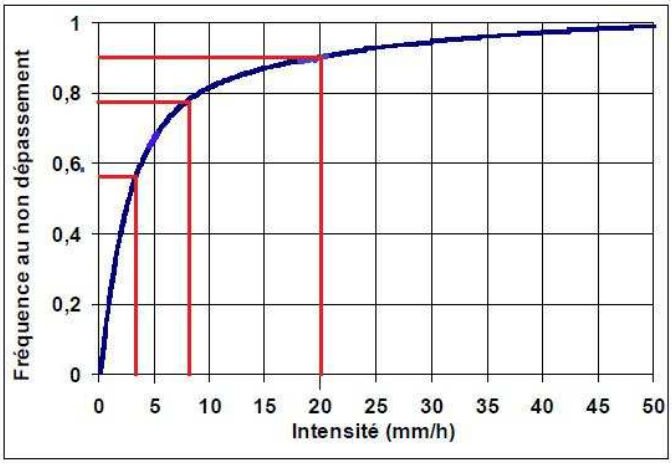


Figure 28- Fréquences au non dépassement (en volume) des intensités de pluies à Paris sur la période 2004 – 2009

Il est possible de voir que pour 90% des volumes précipités sur ce site, pour la période étudiée, les intensités de pluie n'ont pas dépassé 20 mm/h, et que pour 70% du volume précipité, elles n'ont pas dépassé 5 mm/h. Les précipitations de faible intensité représentent donc la majorité du volume de pluie annuel. Nous avons de ce fait choisi de réaliser la majorité des essais en conditions contrôlées à 3 intensités de pluie différentes : 4,5 mm/h, 9 mm/h, et 18 mm/h.

Pour 15 années de pluie en région parisienne, le nombre de périodes de temps sec de durée 2, 5, 10 et 21 jours a été calculé. Pour chacune de ces durées 661, 187, 51 et 3 occurrences ont respectivement été identifiées. En choisissant de telles durées de temps sec, nous testons donc l'influence de ce paramètre pour des valeurs à la fois très fréquentes (2 ou 5 jours) mais également pour des cas extrêmes (21jours). Le plan d'expérience est représenté dans le Tableau 15.

Intensité de pluie (mm/h)	4.5 mm/h		9 mm/h		18 mm/h	
Durée d'exposition au sec précédente (jours)	2	21	2	21	2	21
	5		5		5	

Tableau 15 : Plan d'expérience optimisé pour l'étude de la dynamique de lessivage du zinc au laboratoire.

La durée de chaque expérience été ajustée de façon à ce que la hauteur de pluie totale pour chaque simulation corresponde au cumul des 10 premières fractions des bancs d'essais in situ, soit environ 13 mm. Pour faciliter la comparaison avec les bancs extérieurs, la fréquence choisie d'échantillonnage est comparable à la séquence de fractionnement in situ : 3x0.3 mm + 2x1mm + 2x2mmm + 1x6mm = 12.9 mm. Néanmoins dans le cas de la simulation de pluie des échantillons quasi instantanés de 30 ml sont prélevés en fin de chaque séquence et non des échantillons moyens par séquence comme sur les bancs in situ. Cette valeur de 30ml correspond au volume nécessaire pour l'analyse des métaux.

4 Présentation et analyse des données acquises

4.1 Etude de l'émission de plomb par les matériaux d'étanchéité de toiture

4.1.1 Données collectées

Une première campagne d'échantillonnage a été menée d'avril 2012 à juin 2012, dans le cadre du stage de Qiao (2012). 15 échantillons ont été collectés. Le CSTB a collecté 14 échantillons complémentaires entre septembre 2012 et avril 2013. Les périodes d'exposition associées à ces échantillons allaient de quelques heures à 15 jours en fonction de la pluviométrie.

Les données de cette étude fait l'objet d'analyse et de modélisation plus approfondi dans le cadre de mon stage. Le Tableau 16 résume les conditions d'exposition pendant les périodes d'échantillonnage.

		Précipitation (mm)	Imax (mm/h)	Humidité (%)	TOW (jours)	Temps sec (jours)	Durée d'exposition (jours)
Avril- Juin 2012	Minimum	0.6	2.4	65.7	0.06	0.04	0.08
	Moyenne	7.81	8.08	75.2	0.8	2.26	3.04
	Maximum	30.4	16.8	82.28	2.96	15.25	15.25
Septembre 2012- Avril 2013	Minimum	0.8	1.2	70.8	0.03	0.07	0.12
	Moyenne	1.85	3.72	82.6	0.78	1.88	2.25
	Maximum	3.5	10.8	93.59	2.97	11.65	11.67

Tableau 16- conditions d'exposition pendant les périodes d'échantillonnage à Nantes

4.1.2 Evolution de la concentration et du flux de plomb dans les échantillons collectés

Les graphes de la Figure 29 illustrent l'évolution de la concentration (en sortie de banc) et du flux de plomb émis durant les périodes d'échantillonnage sur les bancs installés à Nantes.

Des fluctuations importantes sont observées durant les différents périodes vue que l'échantillonnage se fait durant des petites périodes. Les différents bancs suivent la même dynamique en fonction de temps.

Des concentrations extrêmes sont identifiées. Le premier point du plomb ancien milieu enregistre une concentration élevée qui peut être due à l'histoire d'exposition de ce plomb ancien ou à un biais expérimental. Le plomb ancien bas reçoit pendant le 24ème échantillonnage un volume d'eau plus petit que les autres bancs. Cela justifie la concentration élevée du plomb pour le point 24.

Sur le banc de plomb ancien milieu et le panneau plat, on identifie une évolution temporelle des flux émis semblable à celles trouvées dans la littérature par Faller 2005 et Robert-Sainte 2009. Le flux du plomb émis est élevée au début de l'exposition puis elle diminue jusqu'à un état presque stable.

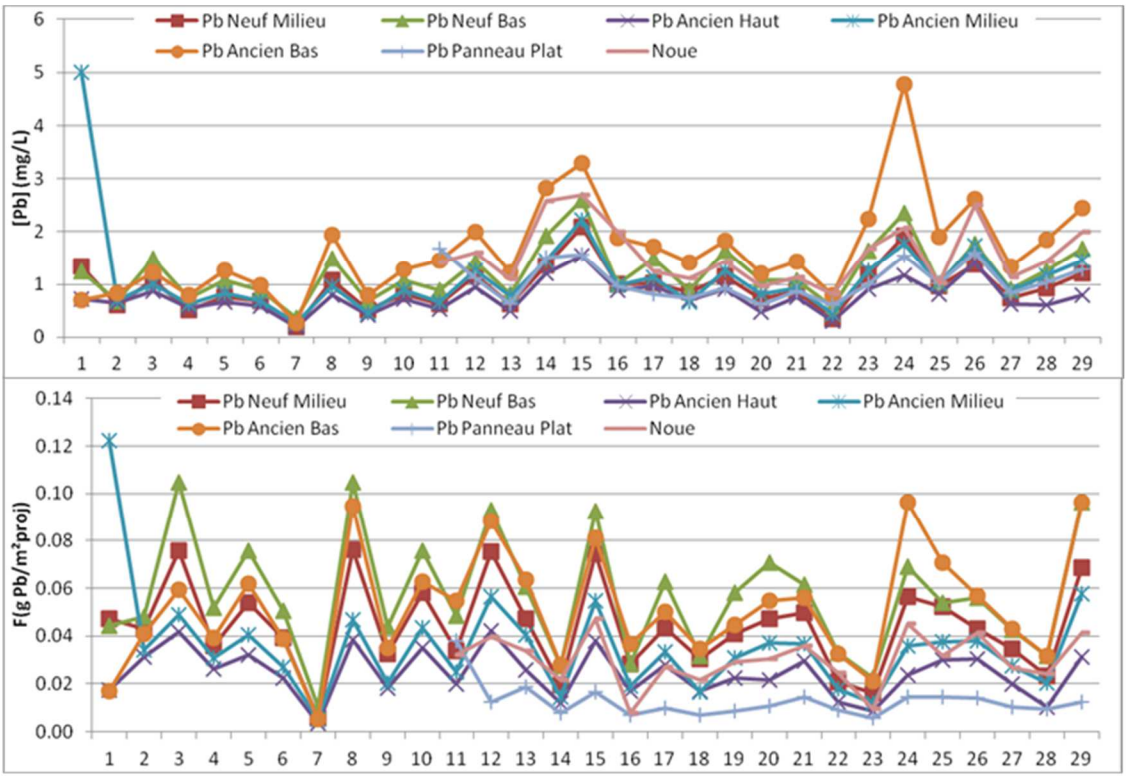


Figure 29- L'évolution temporelle de la concentration de plomb (mg/L) et de flux de plomb émis (g Pb/m² projetée)

4.1.3 Comparaison des flux de plomb mesurés avec ceux émis dans entre les différentes études de la littérature

Afin de pouvoir comparer ces résultats avec ceux des études précédentes, compte tenu des différences dans les conditions d'exposition, on calcule les variables suivantes:

a) Flux du plomb émis en g/ m² projeté/ an

Pour éliminer l'effet de l'inclinaison qui varie d'une étude à l'autre, on passe à la surface projetée des bancs d'essais, avec θ l'inclinaison des bancs d'essais.

$$F\left({}^{g}/_{m^2\ projetée\ x\ an}\right) = \frac{F\left({}^{g}/_{m^2\ x\ an}\right)}{\cos\theta}$$

b) Flux du plomb émis en g/ m² projeté/ m de pluie

Les régions où les études sont effectuées reçoivent des taux de précipitation différents. Pour bien comparer entre les différentes études, on calcule le flux du plomb émis par mètre de pluie précipitée durant la période d'exposition des bancs d'essais.

$$F\left({}^{g}/_{m^2\ projetée\ x\ m\ de\ pluie}\right) = \frac{\Sigma F\left({}^{g}/_{m^2 projetée}\right)}{\Sigma H\ (mm)} * 1000$$

c) Hauteur de pluie ruisselée en mm/an

Le plomb est installé sur les bancs d'essais de différentes formes et surfaces. Pour savoir la quantité de pluie qui a ruisselé sur les pièces de plomb, on calcule la hauteur de pluie ruisselée sur le plomb.

$$H\ ruisselé\ (mm/an) = H\ (mm/an)\ x\ \frac{S_1 + S_2}{S_2}$$

Avec S_1 – la surface en amont de la pièce en plomb

S_2 – la surface de la pièce en plomb

d) Flux du plomb émis en g/ m² projeté/ m de pluie ruisselé

Ce flux est calculé pour éliminer l'effet de la variation de la position du matériau en plomb sur les bancs d'essais des différentes études. Ainsi, ce flux met en évidence l'effet de lessivage de la surface par l'eau ruisselée. Il correspond également à la concentration moyenne des eaux sortant de la surface de plomb

$$F\ \left({}^{g}/_{m^2\ projetée\ x\ m\ de\ pluie\ ruisselé}\right) = \frac{\Sigma F\left({}^{g}/_{m^2 projetée}\right)}{\Sigma H ruisselé\ (mm\ )} * 1000$$

Le Tableau 17 permet de comparer les flux du plomb émis pendant les différentes études déjà citées. Les flux annuels totaux sont compris entre 0.76 et 20.7 g/m² projeté/an. La valeur minimale est enregistrée par la série 2 à Munich, Allemagne. En la comparant avec celle de Munich série 1, on remarque que la série 2 reçoit moins de pluie que la série 1. De plus, on note une température moyenne (8.2 °C) basse et un faible taux de SO_2, en la comparant avec celle de Bottrop série 2. Le panneau plat de Nantes présente également un flux faible. Ce banc est dirigé vers le nord-est dans une région où le vent dominant est direction du sud-est, pour cela on a une sous-estimation du flux de plomb émis par le panneau plat.

Les deux valeurs maximales sont enregistrées pour le plomb ancien de Créteil et Champs-sur-Marne. Ce plomb a été exposé pendant 50 ans en étanchéité sur un monument historique en région parisienne. Il s'agit d'un plomb très ancien qui avait peut-être une composition différente du plomb actuellement en usage. Robert-Sainte justifie cette émission élevée par les impuretés originales des alliages ou par la capture progressive des éléments atmosphériques durant les années d'exposition.

D'après les résultats de CSTB, on déduit que plus le plomb est en bas de toitures, plus il reçoit de la pluie ruisselée, plus il émet des produits de corrosion.

En comparant les flux du plomb émis en g/ m² projeté/ m de pluie ruisselé, on observe que les flux sont d'ordre 2 ~ 5 g/ m² projeté/ m de pluie ruisselé sauf pour la série 2 à Munich, Allemagne, le plomb ancien à Créteil et Champs sur Marne, et le panneau plat à Nantes. En comparant, à Nantes, ces flux par mètre de ruissellement, qui sont équivalents à des concentrations corrigées par un facteur de surface, on trouve que le plomb ancien relargue un peu plus que le plomb neuf lorsqu'il est exposé dans les même conditions (panneaux horizontaux milieu et bas). Cependant, le panneau plat en plomb neuf et celui le plomb ancien haut, ont presque la même surface à l'amont du plomb, mais la longueur d'écoulement est 8 fois plus pour le panneau plat. On trouve que le panneau plat émis du plomb 1.6 fois plus que l'autre, malgré que le plomb ancien à Nantes émis presque le même flux que le plomb neuf. Ce résultat met en évidence un effet de la longueur d'écoulement.

Référence	Date	Location	type	Flux (g/m²/an)	Flux (g/m² projeté/an)	Flux (g/m² projeté/ m de pluie)	Flux (g/m² projeté/ m pluie ruisselé)	Flux (g/m² projeté/m pluie ruisselé/an)	H pluie ruisselé (mm/an)
Faller et Reiss	1995-2000	Dubendorf, Suisse	neuf	4.0	5.7	5.4	5.4	1.1	1046
Matthes et al. *	1996-1999	Newport, Etats-Unis	neuf	4.1	4.7	2.6	2.6	1.1	1820
		Albany, Etats-Unis	neuf	3.0	3.4	3.2	3.2	1.4	1080
Bittner *	2003-2005	Bottrop, Allemagne	neuf (série1)	2.5	3.5	3.4	3.4	1.7	1038
			neuf (série2)	2.1	3.0	2.6	2.6	2.6	1130
		Munich, Allemagne	neuf (série1)	2.0	2.8	3.2	3.2	1.6	867
			neuf (série2)	0.5	0.76	0.78	0.78	0.78	970
Robert-Sainte	2006-2007	Champs-sur-Marne, France	neuf	7.3	7.3	12.2	2.3	2.0	3416
			ancien	14.7	14.6	22.3	10.0	8.4	1464
		Créteil, France	neuf	7.9	7.9	12.2	2.3	1.9	3379
			ancien	20.6	20.7	34.9	15.6	12.6	1448
CSTB	2012-2013	Nantes, France	neuf(Milieu)	4.3	6.0	17.9	2.6	12.3	2321
			neuf(bas)	5.5	7.8	23.2	1.7	8.3	4475
			ancien(haut)	2.4	3.3	10.0	4.7	22.4	708
			ancien(milieu)	3.4	4.9	14.5	2.6	12.3	1868
			ancien(bas)	5.0	7.1	21.0	2.3	10.7	3132
			panneau plat	1.2	1.7	8.6	7.9	55.2	212
			noue	2.8	4.0	23.4	3.5	24.7	1122

Tableau 17- Comparaison des flux du plomb sur les différents bancs d'essais en plomb
(*) Ces auteurs ont mesurés [Pb] dissous alors que les autres ont mesurés [Pb] total

4.1.4 Analyse de l'influence de différents paramètres sur l'émission de plomb

4.1.4.1 Relation entre les flux moyens annuels de plomb et le taux de précipitation ruisselé annuel

Une relation linéaire est mise en évidence entre le flux de plomb émis par an et par m² de surface projetée sur les différents bancs d'essais des différentes études citées et la hauteur de pluie ruisselée sur ces surfaces en plomb. La corrélation linéaire entre ces deux paramètres est 0.864 (Figure 30). Ce qui nous permet d'utiliser la hauteur de pluie ruisselée dans la modélisation d'émission de plomb à l'échelle annuelle. Notons que les flux (g Pb/m²projeté) sur les bancs de plomb ancien mesurés par Robert-Sainte 2009 et ceux de la série 2 à Munich mesurés par Bittner 2006 paraissent aberrants et n'ont pas été pris en compte dans cette régression. Cela peut être dû au type de plomb mise en place et aux conditions d'exposition.

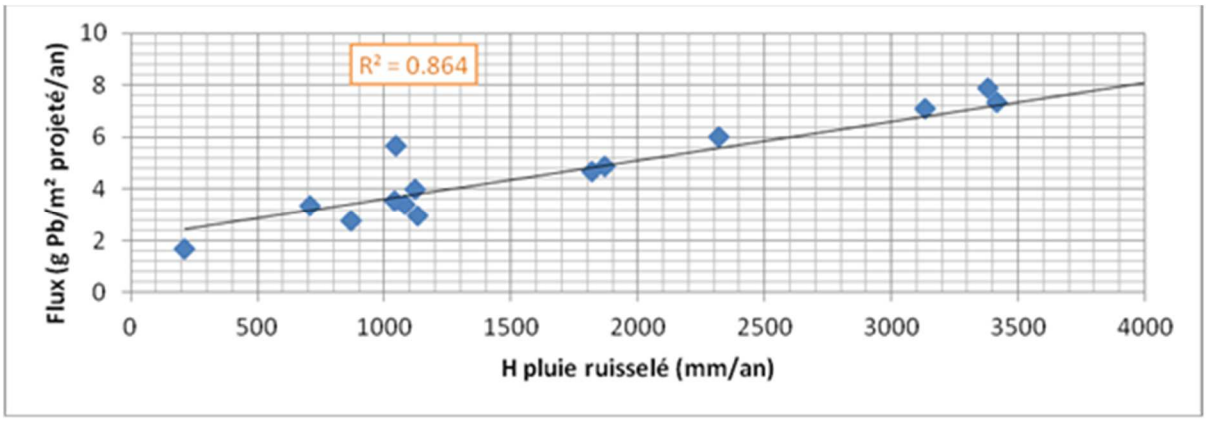


Figure 30- La corrélation linéaire entre le flux de plomb (g Pb/m²projete/an) émis sur les différents bancs d'essais des études et la hauteur de pluie ruisselée (mm/an)

f) Relation entre la concentration corrigée de plomb à Nantes et la précipitation ruisselée

La concentration corrigée de plomb est équivalent au flux de plomb émis par m de pluie ruisselée. Elle est calculée pour éliminer l'effet de la variation de la position d'espèces de plomb sur les différents bancs d'essais. Le graphe de Figure 31 illustre la variation de la concentration corrigée de plomb sur les différents bancs en fonction de la hauteur de pluie ruisselée.

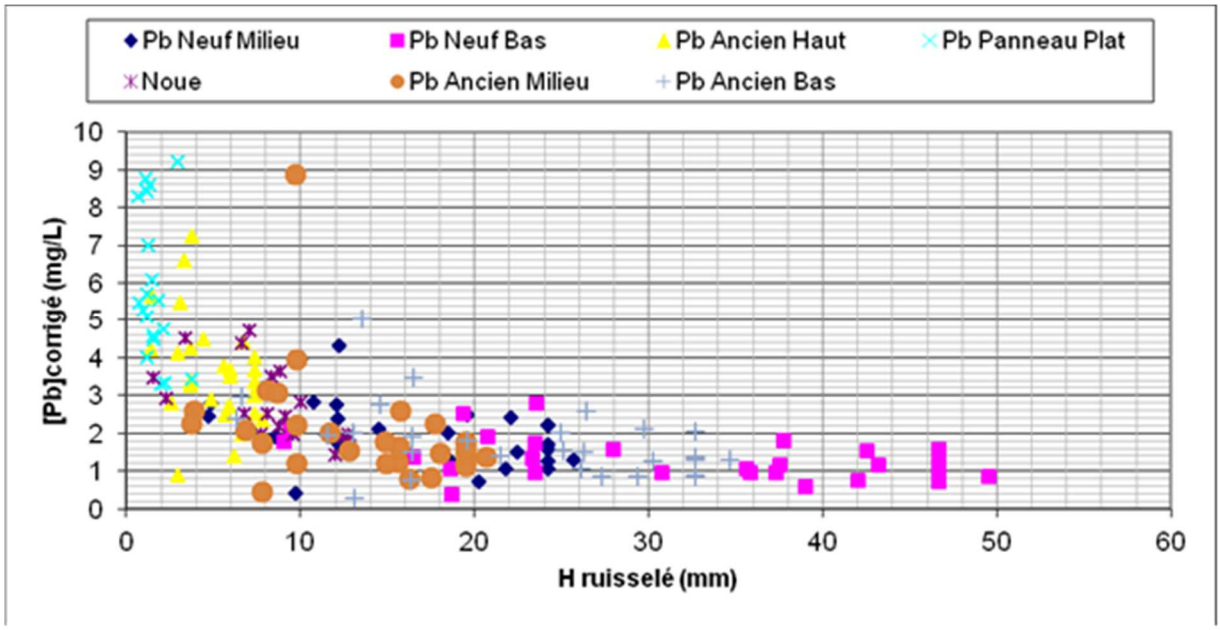


Figure 31- La Concentration du plomb corrigée (mg/L) en fonction de la hauteur de pluie ruisselée

On remarque dans ce graphe la tendance exponentielle décroissante qui tend vers une limite minimale et qui justifie les modèles de lessivage utilisés ultérieurement.

g) Relations entre les flux de plomb émis à Nantes et les paramètres d'exposition

Les corrélations linéaires entre le flux de plomb émis par période d'échantillonnage et la hauteur de pluie ruisselée en mm sur la durée d'exposition en années sur les surfaces en plomb pour les différents bancs d'essais à Nantes sont présentées dans le Tableau 18. Ces coefficients sont satisfaisants pour introduire la hauteur de pluie ruisselée sur la durée d'exposition comme un facteur dans la modélisation des émissions de plomb.

F (g Pb/m²projete/an) x [H ruisselé (mm)/ $T_{exposition}$ (ans)]	Coefficients de régression (y = a*x + b)		Coefficients de corrélations R^2
	a	b	
Pb Neuf Milieu	2.2×10^{-3}	2.42	0.90
Pb Neuf Bas	1.6×10^{-3}	3.28	0.91
Pb Ancien Haut	4×10^{-3}	1.86	0.88
Pb Ancien Milieu	2×10^{-3}	3.01	0.89
Pb Ancien Bas	1.8×10^{-3}	4.81	0.87
Pb Panneau Plat	5.4×10^{-3}	1.58	0.87
Noue	2.8×10^{-3}	3.46	0.88

Tableau 18- Les coefficients de régression et corrélation entre le flux de plomb (g Pb/m²projete/an) émis sur les différents bancs d'essais à Nantes et la hauteur de pluie ruisselée (mm/an)

Bien qu'on obtienne un bon coefficient de corrélation sur les différents bancs, le graphe de la Figure 32, qui illustre la relation précédente, met en évidence une dispersion des différents points

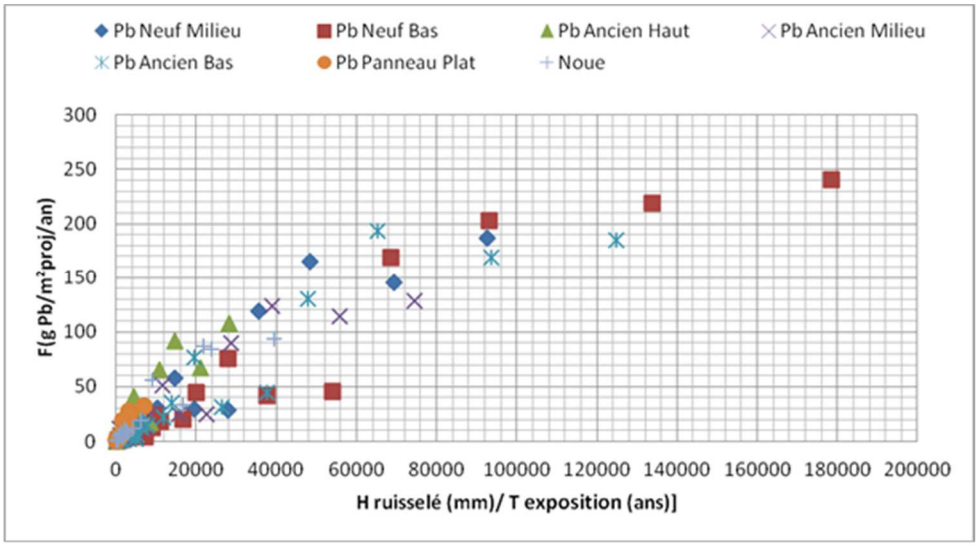


Figure 32- Graphe montrant la relation entre le flux de plomb (g Pb/m²proj/an) émis par période d'échantillonnage et la hauteur de pluie ruisselée (mm) sur la durée d'exposition (années)

Le graphe de la Figure 33 illustre la linéarité entre le flux de plomb cumulé (g/m² projeté) et la hauteur de pluie ruisselée cumulée (mm). On trouve des coefficients de corrélation élevés entre ces deux facteurs pour les différents bancs.

Un changement de comportement est cependant identifié dès la fin de la première période d'échantillonnage, au mois de juillet (entre le 14ème et le 15ème point). Cela peut être dû à la

température et l'humidité élevées d'été qui favorise la fissuration de métal. Ce qui conduit à l'augmentation des flux de plomb émis pendant l'été.

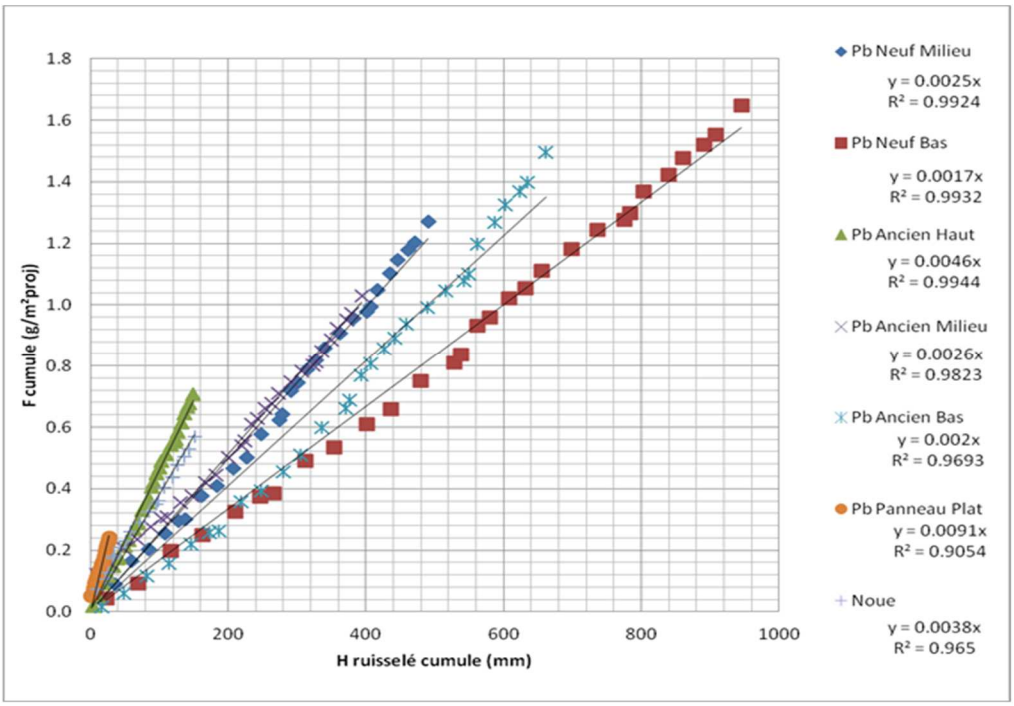


Figure 33- Corrélation entre le flux de plomb cumulé (g/m2 projeté) et la hauteur de pluie ruisselée cumulée (mm)

Il n'a pas été mis en évidence de corrélation significative entre les flux de plomb émis et l'intensité de pluie tombée sur les bancs d'essais. D'après notre étude bibliographique, l'alternance des périodes sèches et humides influe l'émission de plomb. Ce phénomène a été pris en compte en introduisant les paramètres suivants : TOW, durée de temps sec et l'humidité relative. Cependant, les corrélations trouvées entre ces paramètres et l'émission de plomb ne sont pas significatives.

4.2 Etude des émissions de zinc par les descentes en zinc

Le travail expérimental mené en quelques chiffres :

- 11 séries d'échantillonnages effectuées
- Plus de 13 m^3 d'eau de ruissellement ont été utilisées
- 148 échantillons ont été recueillis pour l'analyse du zinc.

4.2.1 Le pH et la conductivité de l'eau de pluie

Le pH et la conductivité de l'eau collectée ont été mesurés dès que les échantillons ont été amenés au laboratoire pendant toute la période d'exposition. Les données détaillées sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19- Résultats des expérimentations gouttières : pH et conductivité

Prélèvement 10/07/2014	PH	conductivité (µs/cm)
Q50 5 MIN	6,37	93,4
Q50 15 MIN	6,33	91,6
Q50 30 MIN	6,39	93,5
Q50 60 MIN	6,37	90,4
Q250 5 MIN	6,41	93,4
Q250 15 MIN	6,33	96,7
Q250 30 MIN	6,5	93
Q250 60 MIN	6,37	89,8
Q600 5 MIN	6,4	93,4
Q600 15 MIN	6,36	93,4
Q600 30 MIN	6,33	94
Q600 60 MIN	6,4	90,1
Q800 5 MIN	6,49	90,4
Q800 15 MIN	6,36	92,4
Q800 30 MIN	6,4	93,4
Q800 60 MIN	6,38	89,6
Témoin	6,36	90,7

Prélèvement 11/07/2014	PH	conductivité (µs/cm)
Q50 5 MIN	6,37	93,4
Q50 15 MIN	6,33	91,6
Q50 30 MIN	6,39	93,5
Q50 60 MIN	6,37	90,4
Q250 5 MIN	6,41	93,4
Q250 15 MIN	6,33	96,7
Q250 30 MIN	6,5	93
Q250 60 MIN	6,37	89,8
Q600 5 MIN	6,4	93,4
Q600 15 MIN	6,36	93,4
Q600 30 MIN	6,33	94
Q600 60 MIN	6,4	90,1
Q800 5 MIN	6,49	90,4
Q800 15 MIN	6,36	92,4
Q800 30 MIN	6,4	93,4
Q800 60 MIN	6,38	89,6
Témoin	6,36	90,7

Prélèvement 15/07/2014	PH	conductivité (µs/cm)
Q50 5 MIN	6,64	93,4
Q50 15 MIN	6,64	91,6
Q50 30 MIN	6,66	93,5
Q50 60 MIN	6,6	90,4
Q250 5 MIN	6,61	93,4
Q250 15 MIN	6,66	96,7
Q250 30 MIN	6,68	93
Q250 60 MIN	6,67	89,8
Q600 5 MIN	6,7	93,4
Q600 15 MIN	6,74	93,4
Q600 30 MIN	6,74	94
Q600 60 MIN	6,62	90,1
Q800 5 MIN	6,7	90,4
Q800 15 MIN	6,56	92,4
Q800 30 MIN	6,47	93,4
Q800 60 MIN	6,53	89,6
Témoin	6,66	90,7

Prélèvement 25/07/2014	PH	conductivité (µs/cm)
Q50 5 MIN	6,65	56,2
Q50 15 MIN	6,43	57
Q50 30 MIN	6,66	56
Q50 60 MIN	6,55	56,9
Q250 5 MIN	6,53	58
Q250 15 MIN	6,6	57,7
Q250 30 MIN	6,5	55,1
Q250 60 MIN	6,59	58,1
Q600 5 MIN	6,4	56,8
Q600 15 MIN	6,59	57
Q600 30 MIN	6,49	55,5
Q600 60 MIN	6,4	58,6
Q800 5 MIN	6,46	57,6
Q800 15 MIN	6,56	58
Q800 30 MIN	6,47	60
Q800 60 MIN	6,53	58
Témoin	6,43	57

Prélèvement 30/07/2014	pH	conductivité (µs/cm)
1 M 5 MIN	6,85	85,8
1M 15 MIN	6,98	85,3
1 M 30 MIN	6,83	82,5
1 M 60 MIN	6,86	86,3
2 M 5 MIN	6,91	83,3
2 M 15 MIN	6,82	85,1
2 M 30 MIN	6,8	83,9
2 M 60 MIN	6,78	85,8
3 M 5 MIN	6,9	103
3 M 15 MIN	6,78	87,1
3 M 30 MIN	6,98	89,6
3 M 60 MIN	6,99	86,5
4 M 5 MIN	6,89	83,3
4 M 15 MIN	6,89	84,1
4 M 30 MIN	6,92	87,9
4 M 60 MIN	6,91	84,4
Témoin	6,91	88

Prélèvement 31/07/2014	pH	conductivité (µs/cm)
1 M 5 MIN	6,8	85,8
1M 15 MIN	6,88	85,3
1 M 30 MIN	6,93	82,5
1 M 60 MIN	6,88	86,3
2 M 5 MIN	6,91	83,3
2 M 15 MIN	6,92	85,1
2 M 30 MIN	6,8	83,9
2 M 60 MIN	6,88	85,8
3 M 5 MIN	6,9	103
3 M 15 MIN	6,85	87,1
3 M 30 MIN	6,78	89,6
3 M 60 MIN	6,9	86,5
4 M 5 MIN	6,91	83,3
4 M 15 MIN	6,9	84,1
4 M 30 MIN	6,88	87,9
4 M 60 MIN	6,86	84,4
Témoin	6,9	88

Prélèvement 04/08/2014	pH	conductivité (µs/cm)
1 M 5 MIN	6,6	93,4
1M 15 MIN	6,56	91
1 M 30 MIN	6,62	94
1 M 60 MIN	6,58	90,7
2 M 5 MIN	6,69	90,7
2 M 15 MIN	6,7	96,7
2 M 30 MIN	6,58	94
2 M 60 MIN	6,58	87,2
3 M 5 MIN	6,6	85,3
3 M 15 MIN	6,65	89
3 M 30 MIN	6,68	89,6
3 M 60 MIN	6,58	90,1
4 M 5 MIN	6,61	92,6
4 M 15 MIN	6,55	88
4 M 30 MIN	6,58	87,9
4 M 60 MIN	6,6	91,4
Témoin	6,68	92

Prélèvement 04/08/2014	pH	conductivité (µs/cm)
1 M 5 MIN	6,43	48,1
1M 15 MIN	6,43	50
1 M 30 MIN	6,66	49,8
1 M 60 MIN	6,55	48
2 M 5 MIN	6,53	51
2 M 15 MIN	6,6	51,8
2 M 30 MIN	6,5	51,4
2 M 60 MIN	6,59	57
3 M 5 MIN	6,4	57
3 M 15 MIN	6,59	51,5
3 M 30 MIN	6,49	45,5
3 M 60 MIN	6,4	49,2
4 M 5 MIN	6,46	54,2
4 M 15 MIN	6,56	52,2
4 M 30 MIN	6,47	47,1
4 M 60 MIN	6,53	43,2
Témoin	6,43	47,2

Les valeurs du pH de l'eau de ruissellement sont légèrement acides et étaient comprises entre 6.2 à 6.98, avec une valeur moyenne de 6.42 pour l'ensemble des mesures effectuées. Ces résultats montrent que les valeurs pH dans les eaux de ruissellement ne diffèrent pas considérablement au cours de la période d'étude. Leur pH est similaire à celui des échantillons témoins. En Grande-Bretagne, Chester et al. (2000) ont étudié la solubilité des métaux et leur relation avec le pH de l'eau pluviale d'une zone marine, ils ont trouvé une forte corrélation entre le pH et le pourcentage moyen de métaux sous forme dissoute, à savoir que la solubilité des métaux diminue lorsque le pH augmente. Dans notre étude, le pH étant légèrement acide, la solubilité du zinc n'est pas favorisée.

4.2.2 Évolution des concentrations en zinc au cours du ruissellement

Une étude des variations temporelles de la concentration du zinc dans les eaux de ruissellement a été réalisée. L'analyse des échantillons prélevés à 5, 15, 30 et 60 min a donné les résultats présentés dans le Tableau 20 (pour l'influence du débit) et Tableau 21 (pour l'influence de la longueur). Ces résultats

montrent qu'il n'y a pas une charge plus élevée en zinc au début des échantillonnages qui aurait pu correspondre au phénomène de premier flux, comme rapporté dans les travaux de Flint et al. (2007) et Joshi et al. (2010). L'étude des phénomènes de premier flux d'eaux est importante, car dans ce cas, la concentration en oligo- éléments est susceptible de dépasser les normes de qualité de l'eau, même si les concentrations moyennes restent inférieures aux limites classiques (Joshi et al., 2010). Cet effet est directement lié aux caractéristiques de la surface de la couche de produit de corrosion, surtout sa rugosité (Horvath 2010) et aux durées d'exposition, surtout la durée d'exposition en temps sec et le pH de l'eau de pluie. Donc plus la surface de la couche de produits de corrosion est rugueuse, plus la pluie peut les arracher facilement, alors l'absence de ce phénomène dans notre étude peut s'expliquer par l'absence d'une couche de corrosion assez rugueuse pour être arrachée.

Tableau 20- Suivi de l'évolution de la concentration en zinc en fonction du débit appliqué

	Valeur de la concentration en zinc (µg/l Zn)			
	10/07/2014	11/07/2014	15/07/2014	25/07/2014
	t_0	t_{1jsec}	t_{4jsec}	t_{10jsec}
Q50 5 MIN	190	210	190	170
Q50 15 MIN	180	190	170	170
Q50 30 MIN	180	190	160	180
Q50 60 MIN	180	200	200	180
Q250 5 MIN	220	220	200	200
Q250 15 MIN	220	220	180	190
Q250 30 MIN	220	210	180	200
Q250 60 MIN	220	200	240	220
Q600 5 MIN	190	190	180	170
Q600 15 MIN	190	200	160	170
Q600 30 MIN	200	190	150	170
Q600 60 MIN	200	200	160	170
Q800 5 MIN	190	190	160	160
Q800 15 MIN	180	190	160	170
Q800 30 MIN	190	200	150	160
Q800 60 MIN	190	210	140	160
Témoin	150	150		120

Q50 5min= échantillon prélevé à un débit de 50 L/h après 5 min de ruissellement.

T_{1jsec} = prélèvement réalisé après 1 journée de temps sec.

Tableau 21- Suivi de l'évolution de la concentration en zinc en fonction de la longueur de la descente

	Zn (µg/l Zn)			
	30/07/2014	31/07/2014	04/08/2014	14/08/2014
	t_0	t_{1jsec}	t_{4jsec}	t_{10jsec}
1 M 5 MIN	140	120	190	170
1 M 15 MIN	170	120	110	120
1 M 30 MIN	140	120	110	120
1 M 60 MIN	140	160	110	140
2 M 5 MIN	160	170	270	270
2 M 15 MIN	170	150	180	170
2 M 30 MIN	150	150	150	170
2 M 60 MIN	150	200	150	180
3 M 5 MIN	260	220	210	200
3 M 15 MIN	200	210	210	170
3 M 30 MIN	220	210	170	170
3 M 60 MIN	220	200	290	180
4 M 5 MIN	190	230	240	170
4 M 15 MIN	230	200	200	190
4 M 30 MIN	230	210	200	190
4 M 60 MIN	230	220	240	220
Témoin	110	91	90	110

1 M 5 MIN = échantillon prélevé sur la descente de 1 m après 5 min de ruissellement.

4.2.3 Analyse de l'influence de différents paramètres sur l'émission de zinc

4.2.3.1 Influence de la hauteur de pluie sur les émissions en zinc

Le Tableau 22 donne la moyenne des concentrations de zinc dans les eaux de ruissellement du montage étudié. On peut voir que cette moyenne des 4 échantillons prélevés à 5, 15, 30, 60 min variait de 152,5 µg L^{-1} à 220 µg L^{-1} correspondant aux 4 hauteurs de pluie 1, 4, 12 et 16 mm, ce qui est inférieur aux valeurs rapportées dans la littérature (Robert-Sainte, 2009).

Tableau 22- Valeurs moyennes de la concentration en zinc sur toute la durée de ruissellement en fonction du débit appliqué

	Concentration en Zn (µg/l)			
	10/07/2014	11/07/2014	15/07/2014	25/07/2014
Hauteur de pluie (mm)	t_0	t_{1jsec}	t_{4jsec}	t_{10jsec}
1	182,5	197,5	180	175
4	220	212,5	200	202,5
12	195	195	162,5	170
16	187,5	197,5	152,5	162,5

Les incertitudes de mesure (environ égales à 10-15% des valeurs mesurées) ne permettent pas de conclure quant à une différence significative de concentration entre les échantillons pris à des différentes hauteurs de pluie. D'après la Figure 6 on a pu constater qu'il n'existe pas de décalage entre les concentrations en zinc sauf pour le débit de 250 L/h pour lequel une légère augmentation de la concentration a été observée, indépendamment des durées des temps secs.

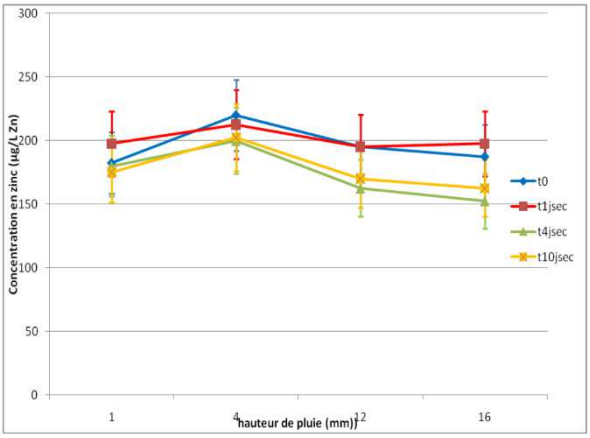


Figure 34- Évolution de la concentration en zinc en fonction de la hauteur de pluie et de la durée de temps sec entre deux ruissellements

4.2.3.2 Influence de la longueur sur les émissions en zinc

Le Tableau 23 donne la moyenne des concentrations de zinc dans les eaux de ruissellement du montage étudié pour l'influence de la longueur. On peut voir que cette moyenne des 4 échantillons prélevés variait de 130 µg L^{-1} à 225 µg L^{-1} correspondant à une hauteur de pluie de 4 mm.

Tableau 23- Valeurs moyennes de la concentration en zinc sur toute la durée de ruissellement sous l'influence de la longueur

	Concentration en zinc (µg/l Zn)			
	30/07/2014	31/07/2014	04/08/2014	14/08/2014
Longueur (m)	t_0	t_{1jsec}	t_{4jsec}	t_{10jsec}
1	147,5	130	130	137,5
2	157,5	167,5	187,5	197,5
3	225	210	220	180
4	220	215	220	192,5

En tenant compte des incertitudes, il est difficile de dégager une tendance sur la base des résultats de concentrations (pas vraiment de différence observée en fonction des longueurs des descentes).

D'après la Figure 35, l'on a pu constater que les concentrations varient plus ou moins en fonction de la longueur de la descente, et que la différence observée se trouve entre la longueur de 1 m et celle de 3 et 4 m et indépendamment des durées de temps sec. On observe que les descentes les plus longues émettent plus de zinc. Ces résultats ne confirment pas ce qui a été rapporté dans la littérature par Robert-Sainte (2009) qui avait observé que la concentration du métal émis ne dépendait pas de la longueur parcourue par la pluie dans les panneaux. Par contre ils sont cohérents avec les travaux de Bielmyer et al (2012) pour le cuivre.

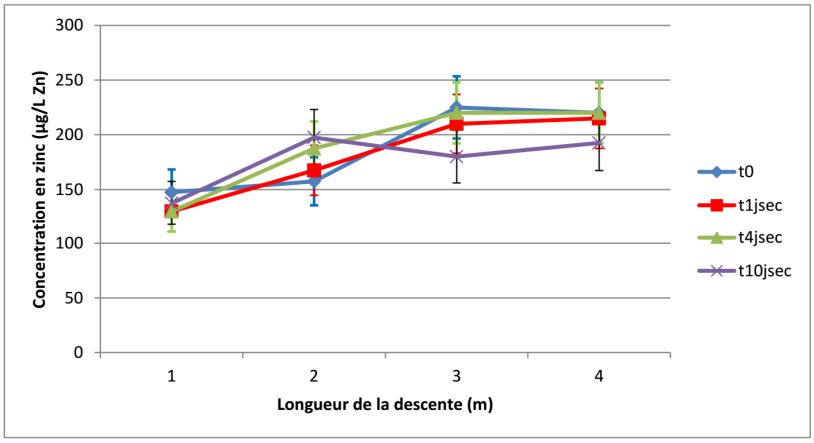


Figure 35- Evolution de la concentration en zinc en fonction de la longueur de la descente et de la durée de temps sec entre deux ruissellements

4.2.3.3 Influence de l'intensité de pluie sur les émissions en zinc

D'après le

Tableau 24, l'on peut toujours constater qu'il n'y a pas de différence entre les concentrations du zinc en fonction du temps d'échantillonnage même si l'exposition a été de plusieurs heures comme dans le cas d'intensité de 3 mm/h et que le phénomène de premier flux n'apparait pas.

	Concentration Zn (µg/l)
3 mm/h ECH N°1 (0.33 h)	200
3 mm/h ECH N°2 (1.67 h)	180
3 mm/h ECH N°3 (4.00 h)	180
3 mm/h ECH N°4 (5.33 h)	180
Moyenne	185
7 mm/h ECH N°1 (0.14 h)	160
7 mm/h ECH N°2 (0.71 h)	150
7 mm/h ECH N°3 (1.71 h)	140
7 mm/h ECH N°4 (2.29 h)	140
Moyenne	147,5
15 mm/h ECH N°1 (0.07 h)	140
15 mm/h ECH N°2 (0.33 h)	120
15 mm/h ECH N°3 (0.80 h)	130
15 mm/h ECH N°4 (1.07 h)	130
Moyenne	130
Témoin	81

3 mm/h ECH N°1 (0.33 h) = premier échantillon prélevé après 0.33 h de ruissellement correspondant à une intensité de pluie de 3 mm/h.

Tableau 24- Suivi de l'évolution de la concentration en zinc en fonction de l'intensité de la pluie

La Figure 36 montre une légère différence entre les concentrations du zinc en fonction de l'intensité de pluie, on remarque que plus l'intensité est forte, plus la concentration en zinc émis est faible.

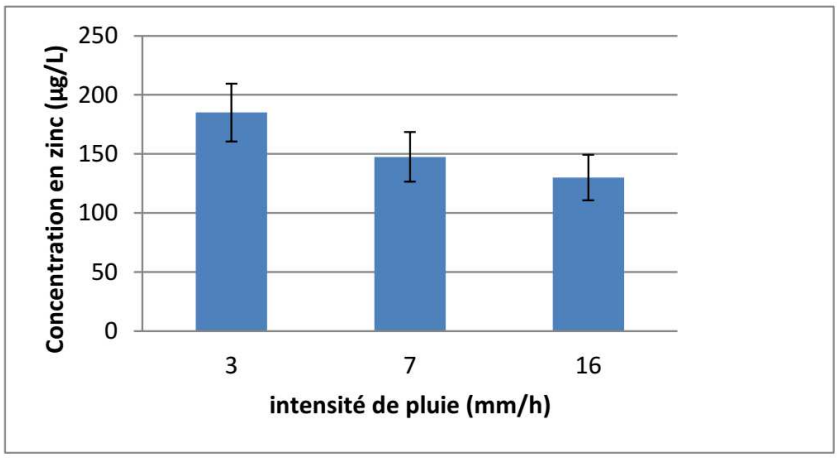


Figure 36- Évolution de la concentration en zinc en fonction de l'intensité de pluie

4.2.4 Discussion des résultats sur l'émission de Zn par les descentes en zinc

Dans notre étude nos résultats ne suivent pas forcément ce qui été trouvé dans la littérature (plus la hauteur de pluie est importante, plus le taux d'émission sera élevé, l'influence des durées de temps sec et phénomène de premier flux). Pour comprendre les raisons probables de ces invariances et l'écart de concentration observé par rapport à ce qui a été rapporté à la littérature, les hypothèses suivantes sont avancées :

- Les descentes utilisées sont revêtues d'un traitement chimique qui réduit les émissions. En effet d'après le fabricant, le zinc prépatiné est un matériau qui a subi un traitement de surface consistant en une phosphatation chimique, qui correspond en fait à la réalisation industrielle d'une patine accélérée. Le traitement de surface occasionne donc la formation d'une mince couche de $Zn_3(PO_4)_2$ sur une épaisseur d'environ 5 µm. Le poids de cette couche de «prépatine» est de l'ordre de 4 à 6 $g.m^{-2}$ et contient entre 1 et 2 % de nickel (données RHEINZINK). Le nickel employé a pour rôle de renforcer la protection de la couche de phosphatation et donc la résistance du matériau à la corrosion. La patine évolue néanmoins dans le temps pour protéger le matériau.
- La durée d'exposition des descentes est relativement courte (trois mois dans notre étude) par rapport aux autres études faites dans le domaine qui durent d'une année à trois ans (ex : 11 mois pour Joshi et al., 2010) et que les toits étaient exposés à des événements naturels de pluie.
- Les métaux sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement urbain sont généralement emportés par agrégation avec une matrice solide, de sorte que les niveaux de matières en suspension (MES) pourraient être un paramètre influençant les émissions des métaux dans les eaux de ruissellement urbain (Thomson et al., 1997). Donc la concentration des matières en suspension dans les eaux de ruissellement urbain joue un rôle important dans l'émission des métaux, et dans notre cas l'eau de pluie utilisée à une concentration en MES qui varie de 1 à 5.8 mg/L ce qui est inférieur aux données rapportées par Thomson et al. (1997) avec une moyenne de 111 mg/L, ce qui ne favorise pas l'érosion du zinc.
- Dans le cadre de notre étude, les surfaces de contact entre l'eau ruisselée et la descente en zinc sont plus faibles que celles rapportées dans la littérature pour des toitures ou gouttières,

ce qui peut expliquer les plus faibles concentrations observées. La position verticale de ces descentes peut aussi expliquer ces faibles concentrations, dans ma mesure où une forte inclinaison diminue les émissions en zinc (Odnevall Wallinder et al., 2000).

Schulze-Rettmer (1995) propose deux interprétations théoriques à propos du détachement du zinc des toitures durant le temps de pluie :

- l'eau de pluie contenant des traces acides fait dissoudre les produits de corrosion (dissolution) ;
- l'énergie des gouttelettes de pluie détache la couche protectrice des éléments d'étanchéité (érosion).

Le zinc exposé à l'atmosphère forme une couche relativement insoluble solidement attachée pour protéger le métal. Sur les descentes, l'eau de pluie ruisselle très rapidement (verticalement) donc le temps de contact (eau/zinc) n'est suffisant que pour dissoudre une petite partie des produits de corrosion de la surface et qui plus est, le pH de l'eau de pluie utilisée n'est pas assez acide pour favoriser la dissolution.

La plupart du zinc serait donc émis sous forme particulaire dû au détachement par érosion grâce à l'énergie de la pluie. Comme les descentes sont en zinc traité (présence d'une mince couche d'environ 5 µm d'épaisseur), cette hypothèse ne peut pas être considérée.

Ces deux phénomènes de dissolution et érosion ne pouvant avoir lieu dans nos conditions expérimentales, ceci explique les faibles émissions en zinc par les descentes trouvées lors notre étude.

4.3 Dynamique temporelle d'émission du zinc par les rampants en zinc

4.3.1 Dynamique temporelle des concentrations de zinc au cours des simulations de pluie

Pour chaque intensité de pluie (i) et durée de la période sèche antérieure (T_{DRY}), les concentrations de zinc présentent un profil temporel similaire, avec une forte diminution dans les premiers millimètres, en allant d'une concentration initiale élevée à une valeur plutôt stable. On peut néanmoins noter que cette région "de régime permanent" semble être atteinte plus rapidement pour les courtes périodes sèches antérieures et les fortes intensités pluviométriques (cf. Figure 37).

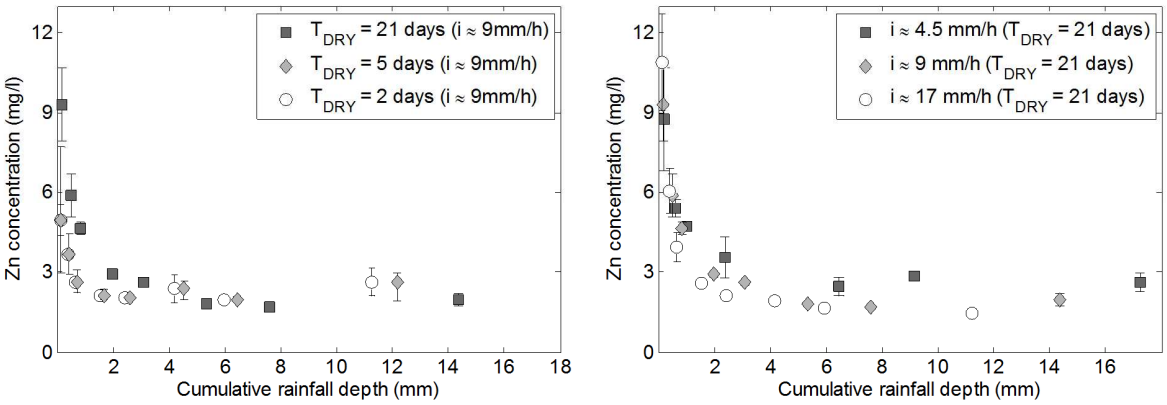


Figure 37- Résultats d'expériences de laboratoire - 2a : effet de la période sèche antérieure pour une intensité pluviométrique de 9 mm/h, 2b : effet de l'intensité pluviométrique pour une période sèche antérieure de 21 jours (les barres d'erreur représentent les mesures associées à chaque duplicata).

Des variations significatives sont observées pour les concentrations de Zn dans la première fraction du ruissellement (μ =7,30 mg/l, σ = 2,56 mg/l) qui est positivement corrélée à la durée de la période sèche antérieure T_{DRY}. Ce résultat est conforme à ceux de He et al (2001) qui suggèrent que cette dépendance pourrait être associée à la formation de produits de corrosion en dehors des périodes de pluie. En revanche, aucune corrélation n'est ici observée entre la concentration dans les premiers échantillons et l'intensité des précipitations. Cependant, cette différence avec les résultats de He et al (2001) provient probablement de la très faible intensité des précipitations (<1mm/h) utilisée dans leur expérience de bruine, pour laquelle un temps de contact plus élevé avec les surfaces métalliques et des conditions de ruissellement très spécifiques sont vraisemblablement atteints (l'eau s'écoulant sous forme de gouttelettes). Il est intéressant de noter que la concentration de Zn dans le dernier échantillon semble être corrélée négativement à i, ce qui peut résulter d'une dilution à des intensités pluviométriques plus élevées ou d'une augmentation du temps de contact à mesure que i diminue. Comme indiqué précédemment, il n'y a cependant pas de conclusion claire sur les mécanismes qui sous-tendent l'effet de l'intensité des précipitations ou du temps de contact dans la littérature (Bielmyer et al., 2012 ; He et al., 2001 ; Schriewer et al., 2008) et aucune ne peut être tirée de cette expérience. D'ailleurs, cette relation doit probablement être interprétée avec prudence car la durée de chaque expérience est ici choisie en fonction de l'intensité des précipitations (pour obtenir le même volume pour chaque expérience). Par conséquent, l'augmentation des concentrations à des valeurs i plus faibles pourrait aussi bien être une conséquence d'une exposition plus longue aux précipitations.

4.3.2 Dynamique temporelle des concentrations sur le banc de zinc exposé à la pluie réelle

Les concentrations de zinc dans les 150 échantillons de ruissellement prélevés de mai à septembre 2014 se situent entre 0,58 et 15,16 mg/l (μ =4,23 mg/l, σ = 2,20 mg/l). Étonnamment, ces concentrations sont relativement proches de celles obtenues dans le cadre de l'expérience de simulation des précipitations, malgré les différences d'âge des panneaux de zinc. Par rapport à l'expérience de simulation de pluie, le pH reste ici relativement élevé et présente des variations modérées (μ =6,7 σ = 0,4).

L'évolution des concentrations de zinc du banc d'essai extérieur est généralement similaire à celle observée pour l'expérience de simulation de pluie, à partir de concentrations relativement élevées et décroissant rapidement dans les premiers échantillons (cf. Figure 38.a). Comme le montre la Figure 38.b, l'ampleur de cette diminution peut toutefois varier considérablement selon la période d'échantillonnage. De plus, les concentrations associées aux dernières fractions de ruissellement ne se stabilisent pas nécessairement autour d'une valeur approximativement constante (comme dans l'expérience de simulation des précipitations). De telles variations ne sont cependant pas facilement interprétables dans le cas de concentrations moyennes sous des intensités de précipitations instables (car une fraction de ruissellement peut en fait être associée à plusieurs événements pluvieux).

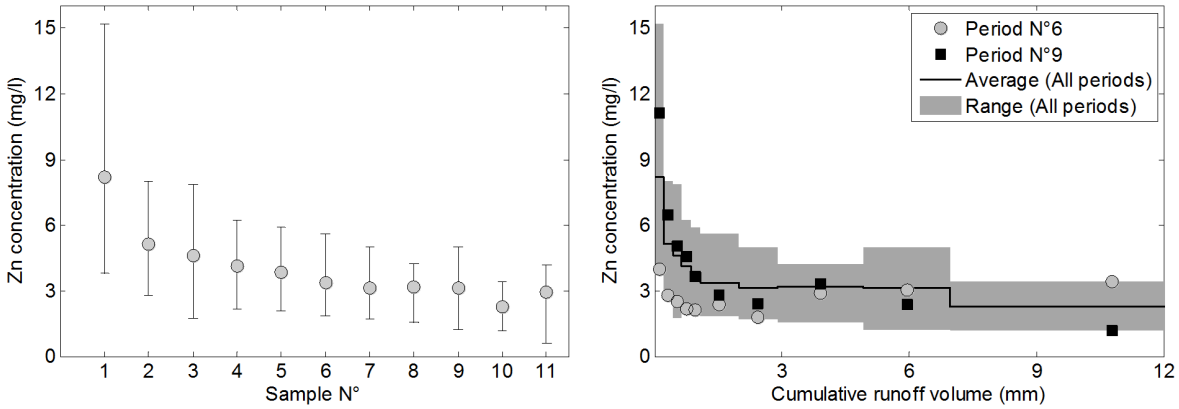


Figure 38– Résultats des expériences in situ - a : concentration en zinc des différentes fractions de ruissellement (les cercles représentent les valeurs moyennes sur les 15 périodes de pluie et les valeurs minimales et maximales sont affichées sous forme de barres d'erreur), b. Concentrations en zinc en fonction du volume cumulé des eaux de ruissellement (exemple pour les périodes 6 et 9)

Là encore, l'évolution globale des concentrations de zinc (en fonction du volume de ruissellement) est conforme aux résultats antérieurs, bien que des valeurs plus élevées aient généralement été signalées. Dans l'expérience menée par Schriewer et al (2008), des concentrations allant de 6 à 20 mg/l ont été mesurées dans les premières fractions de ruissellement, avec des concentrations "stables" entre 3 et 8 mg/l. Ces différences ne sont cependant pas complètement surprenantes puisqu'une surface métallique plus ancienne a été considérée (toiture en zinc de 14 ans). Les concentrations à l'état d'équilibre sont également inférieures à celles obtenues par He et al (2001) pour les panneaux de zinc neuf, mais ce résultat est tout à fait prévisible puisque des valeurs de pH plus acides (3,8 à 4,8) ont été prises en compte dans leur cas.

5 Résultats des différents essais de modélisation

5.1 Modélisation des émissions de plomb à différentes échelles de temps

5.1.1 Synthèse des approches de modélisation décrites dans la littérature

5.1.1.1 Modélisation temporelle des flux émis par le plomb

Dans sa thèse, Robert-Sainte 2009 propose trois modèles pour estimer l'émission de métaux par les matériaux de couverture métalliques sur des durées typiquement mensuelles :

Modèle A: $M_i = K_1 \, x \, H_i$

Modèle B: $M_i = K_2 \, H_i + K_3 \, T_i$

Modèle C: $M_i = M_{stock\,i}(1 - exp^{-K_4 H_i^{\alpha}})$ avec $M_{stock\,i} = K_5 T_i + (M_{stock\,i-1} - M_{i-1})$

Avec : i la période d'exposition

M_i masse de métal émise par unité de surface ($g.m^{-2}$)

H_i hauteur de précipitations (mm)

T_i durée d'exposition (an)

Ces modèles sont proposés pour l'estimation des masses métalliques émises sur des durées de quelques semaines. Ils sont testés pour le plomb et le zinc en particulier par le même auteur dans un article publié en 2010 (Gromaire et al. 2010). Les modèles 1 et 2 sont apparus satisfaisants pour le plomb sauf pour la période 8 comme il apparaît dans le graphe de la figure 14, avec les paramètres de modèles calibrés suivants :

Modèle A : $K_1 = 10{,}5.\ 10^{-3}\ g.m^{-2}.mm^{-1}$

Modèle B : $K_2 = 12{,}4.\ 10^{-3}$ $g.m^{-2}.mm^{-1}$ et $K_3 = -1.35\ g.m^{-2}.an^{-1}$

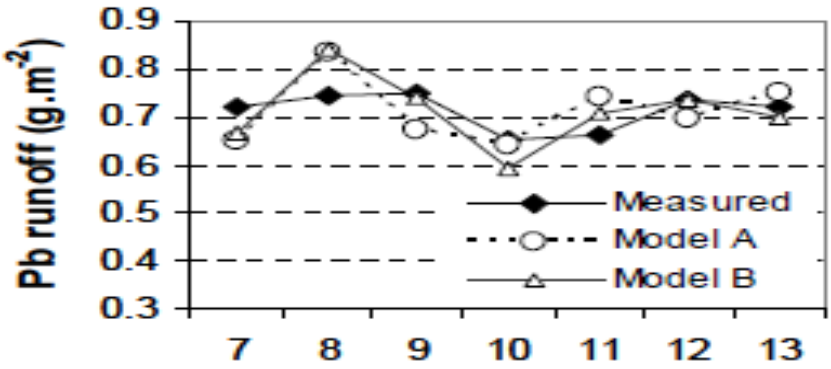


Figure 39- Comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles A et B pendant 13 périodes d'exposition de plomb (Gromaire et al. 2010)

Notons que le modèle A n'est performant qu'à de grandes échelles de temps car la hauteur de pluie seule n'est pas suffisante pour estimer les émissions à des échelles de temps courtes. Le modèle B est plus fiable mais il pourrait être amélioré en introduisant d'autres paramètres. Robert-Sainte conseille d'introduire le paramètre de TOW dans ce but.

Le modèle C n'est pas satisfaisant pour le plomb. Robert-Sainte 2009, explique cela par des processus d'abrasion/érosion qui contrôleraient le détachement du plomb et non pas la dissolution comme dans le cas du cuivre ou du zinc.

Dans sa thèse, Bittner 2006 a proposé un modèle pour calculer le flux de plomb émis dans le ruissellement par périodes de trois mois d'exposition. Son modèle dépend de quatre paramètres : la durée d'exposition, la température, SO_2 et l'humidité.

$$Ln\,[M_i] = 1{,}039\,Ln\,[T_i] + 0{,}033[t°] + 0{,}016[SO2] + 0{,}003[\%\ humidité] + 0{,}029$$

Dans ce modèle, on remarque cependant la très faible contribution à la variabilité des flux de plomb émis du taux de SO_2, qui est multiplié par un coefficient de 0.016, et de l'humidité, qui est multiplié par un coefficient de 0.003. C'est pourquoi, Bittner y introduit le facteur de la température, alors que ce paramètre n'est pas introduit dans la modélisation des flux des autres métaux testés (Zinc, cuivre et acier). Le graphe de la figure 15 illustre la corrélation entre le flux de plomb mesuré et celui calculé par le modèle précèdent.

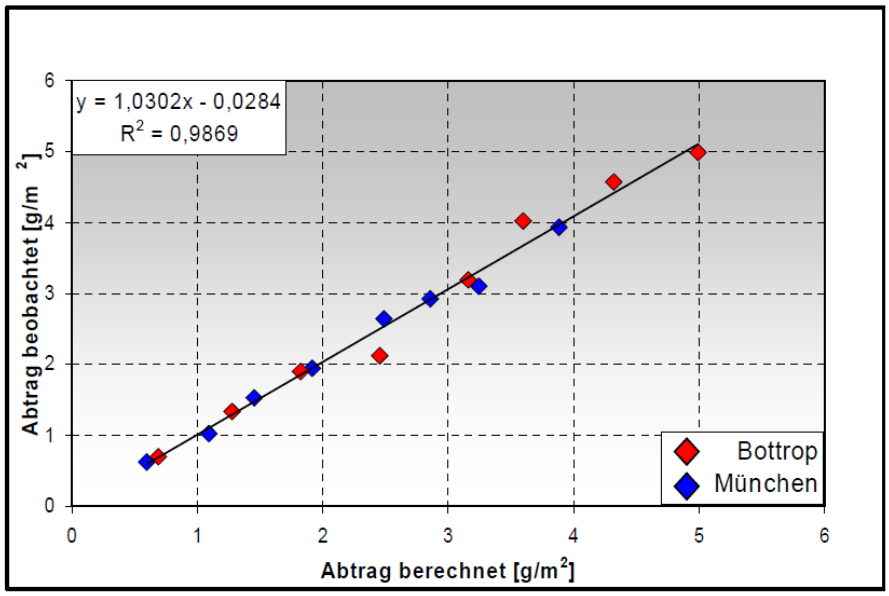


Figure 40- Flux de plomb mesuré en fonction de celui calculé (Bittner 2006)

Aux Pays-Bas, un modèle d'émission de plomb est testé pour calculer l'émission annuelle totale du plomb à l'échelle du pays. Il considère que l'émission de plomb des toitures est égale à la surface de métal exposé multiplié par un facteur d'émission (2.2 g/m²/an) basé sur une étude faite par « the Netherlands Centre for Water Management » (Van Hoorn 2008).

5.1.2 Modélisation des émissions de plomb à partir des données acquises sur les bancs d'essai OPUR4

5.1.2.1 Formulation des modèles testés

Modélisation des flux moyens de plomb de différentes études

Il s'agit de reproduire le flux moyen annuel d'un site donné et la variabilité de ce flux en fonction des conditions d'exposition du plomb. Le principal paramètre explicatif retenu est la hauteur de pluie

ruisselée sur le plomb qui dépend de la pluviométrie sur site et de la condition d'implantation du plomb en toiture (surface de collecte).

Hypothèse 1: La concentration de plomb dépend de deux paramètres : la hauteur de pluie ruisselée, qui caractérise le lessivage des produits de corrosion, et la durée d'exposition, qui caractérise l'accumulation de ces produits pendant cette période.

Modèle 1 : $$F(g\ Pb/m^2\ projeté/an) = K_4\ x\ \left(\frac{H\ ruisselé\ (mm)}{T\ exposition\ (ans)}\right) + K_2$$

Hypothèse 2: Le lessivage des produits de corrosion suit une loi exponentielle limitée par une valeur maximale qui dépend des produits de corrosion disponible au lessivage. L'allure des graphes de flux de plomb en fonction de la hauteur de pluie ruisselé met en évidence cette loi (Figure 32).

Modèle 2 : $$F(g\ Pb/m^2\ projeté/an) = M_{max}(1 - e^{-K_3\frac{H\ ruisselé\ (mm)}{T\ exposition\ (ans)}})$$

Hypothèse 3: Le lessivage des produits de corrosion suit une loi de puissance. C'est une loi empirique qui illustre la tendance des flux émis en fonction de la hauteur de pluie ruisselé.

Modèle 3 : $$F(g\ Pb/m^2\ projeté/an) = K_4\ x\ (\frac{H\ ruisselé\ (mm)}{T\ exposition\ (ans)})^{\alpha 1}$$

Modélisation de la variabilité temporelle des flux de plomb émis à Nantes

A cette échelle, les modèles sont appliqués aux données des bancs d'essais à Nantes. Les modèles sont appuyés sur des phénomènes physiques : les phénomènes de lessivage et d'accumulation des produits de corrosion.

Au début, un modèle discontinu est appliqué sur les périodes d'échantillonnage. Puis, on applique un modèle à l'échelle des événements pluvieux. Enfin, on passe à un modèle à pas de temps de 10 minutes.

a. Modèles discontinu

Deux hypothèses sont proposées pour modéliser les émissions de plomb d'une manière discontinue. Ces hypothèses prennent en compte la masse lessiveé, la masse stockée et la masse accumulée. La masse lessivée est la masse des produits de corrosion entrainée durant le temps de pluie. La masse stockée est la masse des produits de corrosion disponible au lessivage au début de temps de pluie. La masse accumulée est la masse des produits de corrosion qui s'accumule sur la surface de métal pendant la durée d'exposition aux conditions atmosphériques.

Hypothèse 1: tous les produits de corrosion disponibles sont lessivés après chaque pluie. Et par suite, la masse stockée initiale est nulle. Donc $M_{i\ stock}$ est égale à $M_{i\ accumulée}$

Modèle 4 : $M_{i\ lessivé}$ (g Pb/m² projeté) = $M_{i\ stock}\ [1 - \exp(-K_3\ H^{\alpha 2}{}_{i\ ruisselé\ (mm)})]$

Or $M_{accumulée}$ peut être estimé selon trois propositions :

A- $M_{accumulée}$ est constante

$M_{i\ accumulée} = M_0$

B- $M_{accumulée}$ varie linéairement en fonction de la durée d'exposition

$M_{i\ accumulée} = a + b_1\ T_{i\ exposition\ (an)}$

C- $M_{accumulée}$ suit une loi exponentielle qui tend vers un limite maximal

$$M_{i\ accumulée} = M_{max1}\ [1 - \exp(-\beta_1\ T_{i\ exposition\ (an)})]$$

Hypothèse 2: Le lessivage des produits de corrosion suit une loi de puissance.

Modèle 5: $M_{i\ lessivé}$ (g Pb/m² projeté) = $K_5 \times H^{\gamma}{}_{i\ ruisselé\ (mm)}$

b. Modèle continu par évènement pluvieux

Hypothèse 1: La pluie ne lessive pas tous les produits de corrosion. Une partie de la masse accumulée durant la période d'exposition est lessivée alors qu'une autre partie reste stockée.

Le modèle 6 prend en considération la masse des produits de corrosion disponibles au lessivage, qui sont restés sur la surface de métal après la pluie précédente et qui sont accumulés durant la durée d'exposition. La masse lessivée au cours de l'évènement pluvieux i suit une loi exponentielle en fonction de la hauteur de pluie ruisselée H_i de cet évènement.

Modèle 6 : $M_{i\ lessivé}$ (g Pb/m² projeté) = $M_{i\ stock}\ [1 - \exp(-K_3\ H_i^{\alpha 3}{}_{ruisselé\ (mm)})]$

La masse stockée disponible au début de l'événement i est estimée comme suit :

$$M_{i\ stock} = M_{i-1\ stock} + M_{i-1\ accumulée} - M_{i-1\ lessivé}$$

La masse accumulée peut être estimé selon deux propositions :

A- $M_{accumulée}$ varie linéairement en fonction de la durée d'exposition

$$M_{i\ accumulée} = b_2\ T_{i\ exposition}$$

B- $M_{accumulée}$ suit une loi exponentielle en fonction de la durée d'exposition et qui tend vers une limite maximale M_{max2}

$$M_{i\ accumulée} = M_{max2}\ [1 - \exp(-\beta_2\ T_{i\ exposition})]$$

Hypothèse 2: On suppose qu'au cours de la pluie, la concentration décroit suivant la loi suivante :

$$C(h) = C_{min} + C_0 \exp(-\alpha_4 h)$$

Le flux de plomb lessivé à l'instant t vaut : $\Phi = C(h) \times dh/dt$

La masse lessivée au cours d'un pas de temps dt vaut : $dM_{lessivé} = C(h) \times dh$

Avec h – hauteur de pluie cumulée depuis le début de l'événement pluvieux
dh – hauteur de pluie durant le pas de temps dt

Donc, la masse cumulée au cours de l'évènement de hauteur H vaut :

$$M_{lessivé} = \int_0^H C(h)dh$$

Modèle 7: $$M_{lessivé} = C_{min}H + \frac{C_0}{\alpha}(1 - \exp(-\alpha_4 H))$$

C_0 peut être estimé suivant trois propositions :

A- C_0 est constante

$$C_0 = \text{constante}$$

B- C_0 varie linéairement en fonction de la durée d'exposition

$$C_0 = b_2\ T_{i\ exposition\ (an)}$$

C- $M_{accumulée}$ suit une loi exponentielle qui tend vers un limite maximal

$C_0 = C_{max} [1 – \exp (-\beta_2 T_{i\ exposition\ (an)})]$

a. Modèle continu sur un pas de temps de 10 minutes

A pas de temps de 10 minutes, on applique les lois d'accumulation et de lessivage expliquées ci-dessous (**modèle 8**).

Loi d'accumulation

La masse stockée suit une loi exponentielle : $M_{stock} = M_{max}[1 - e^{-Acc \times t}]$

La variation de la masse stockée est alors : $\frac{dM_{stock}}{dt} = Acc[M_{max} - M_{stock}(t)]$

Sur un petit pas de temps Δt, la variation de la masse stockée est comme suit :

$$\Delta M_{stock} \approx Acc[M_{max} - M_{stock}(t)]\Delta t$$

Or la masse accumulée pendant un petit pas de temps i est égale à la variation de la masse stockée durant ce temps i. Donc : $M_{accumulé}(i) = Acc[M_{max} - M_{stock}(i)]\Delta t$

Loi de lessivage

La masse lessivée cumulée depuis le début de l'événement pluvieux suit une loi exponentielle. $M_{lessivé} = M_0[1 - e^{-K \times H^{\alpha}}]$

Avec $M_{lessivé}$ – masse lessivée cumulée depuis le début de la pluie ; M_0 – stock lessivable initial au début de la pluie ; H – hauteur de pluie cumulée depuis le début de la pluie ; Δh_i – hauteur de pluie pendant le pas de temps i.

Soit $M_{stock}(i)$ le stock lessivable disponible au temps t_i

$$M_{stock}(i) = M_0 - M_{lessivé} = M_0 e^{-K \times H^{\alpha}}$$

$$\frac{dM_{lessivé}}{dt} = -\frac{dM_{stock}}{dt} = K\, H^{\alpha-1} \frac{dH}{dt} M_{stock}(t)$$

Sur un petit pas de temps Δt, la variation de la masse lessivée s'écrit : $\Delta M_{lessivé} = KH^{\alpha-1}\Delta h_i M_{stock}(i)$

Ces différents modèles sont résumés dans le Tableau 25.

	Modèles	Modèle de lessivage	Modèle d'accumulation
Modèles annuels globaux	1	$F(g\ Pb/m^2\ projeté/an) = K_4\ x \left(\frac{H\ ruisselé\ (mm)}{T\ exposition\ (ans)}\right) + K_2$	-
	2	$F(g\ Pb/m^2\ projeté/an) = M_{max}(1 - e^{-K_3 \frac{H\ ruisselé\ (mm)}{T\ exposition\ (ans)}})$	-
	3	$F(g\ Pb/m^2\ projeté/an) = K_4\ x\ (\frac{H\ ruisselé\ (mm)}{T\ exposition\ (ans)})^{\alpha 1}$	-
Modèles événementiels discontinus	4	$M_{i\ lessivé}\ (g\ Pb/m^2\ projeté) = M_{i\ stock}\ [1 - exp\ (-K_3\ H^{\alpha 2}{}_{i\ ruisselé\ (mm)})]$	$A\text{-}\ M_{i\ stock} = M_0$
			$B\text{-}\ M_{i\ stock} = a + b_1\ T_{i\ exposition\ (an)}$
			$C\text{-}\ M_{i\ stock} = M_{max1}\ [1 - exp\ (-\beta_1\ T_{iexposition(an)})]$
	5	$M_{i\ lessivé}\ (g\ Pb/m^2\ projeté) = K_5\ x\ H^{\gamma}{}_{i\ ruisselé\ (mm)}$	
Modèles événementiel continus	6	$M_{i\ lessivé}\ (g\ Pb/m^2\ projeté) = M_{i\ stock}\ [1 - exp\ (-K_3\ H_i^{\alpha 3}{}_{ruisselé\ (mm)})]$	$M_{i\ stock} = M_{i\text{-}1\ stock} + M_{i\text{-}1\ accumulée} - M_{i\text{-}1\ lessivé}$ $A\text{-}\ M_{i\ accumulée} = b_2\ T_{i\ exposition}$ $B\text{-}\ M_{i\ accumulée} = M_{max2}\ [1 - exp\ (-\beta_2\ T_{i\ exposition})]$
	7	$M_{lessivé} = C_{min}H + \frac{C_0}{\alpha}(1 - \exp(-\alpha_4 H))$	$A\text{-}\ C_0 = constante$ $B\text{-}\ C_0 = b_2\ T_{i\ exposition\ (an)}$ $C\text{-}\ C_0 = C_{max}\ [1 - exp\ (-\beta_2\ T_{i\ exposition\ (an)})]$
	8	$\Delta M_{lessivé} = KH^{\alpha-1}\Delta h_i M_{stock}(i)$	$M_{accumulé}(i) = Acc[M_{max} - M_{stock}(i)]\Delta t$

Tableau 25- Différents Modèles testées pour modéliser l'émission de plomb

5.1.2.2 *Résultats – modélisation des émissions de plomb à différentes échelles de temps*

Pour caler les paramètres des modèles, on minimise la somme des erreurs entre les masses mesurées et celles calculés pour les pluies pour lesquelles nous disposons de données expérimentales fiables. Le logiciel « Solveur » ajoutée au logiciel «Microsoft Excel » est utilisé pour réaliser cette optimisation.

a) <u>Modélisation de la variabilité des flux moyens de plomb entre différents bancs d'essai</u>

Pour comparer entre les différentes études, on applique les modèles 1, 2 et 3 sur les valeurs moyennes annuelles calculées sur les bancs des Nantes. Les constantes de ces modèles ainsi leurs coefficients de corrélation sont rapportés dans le tableau 15. Notons que les flux des bancs ancien de Robert-Sainte 2009 ne sont pas cohérentes avec les autres résultats de la littérature pour cela on les a enlevés du calage des modèles.

Modèle 1	$K_1 = 1.4 \times 10^{-3}$	$K_2 = 2.17$	$R^2 = 0.94$
Modèle 2	$M_{max} = 8.17$	$K_3 = 6.02 \times 10^{-4}$	$R^2 = 0.97$
Modèle 3	$K_4 = 0.1125$	$\alpha = 0.51$	$R^2 = 0.99$

Tableau 26- Les constantes de deux modèles ainsi leur coefficient de corrélation

On trouve que le modèle 3 donne la meilleure corrélation. Le modèle 2 illustre plus le phénomène physique vu que l'émission de plomb est limité par la disponibilité des produits de corrosion. Mais il explique la variabilité entre les différents sites moins que les autres modèles.

Donc, à l'échelle des longues périodes d'exposition, la relation de puissance entre le flux de plomb émis et la hauteur de pluie ruisselée est satisfaisante pour estimer l'émission de plomb dans les eaux de ruissellement.

On remarque que les résultats trouvés par Matthes 2002, Bittner 2006 (sauf la série 2 à Munich) et ceux du plomb neuf trouvés par Robert-Sainte 2009 sont cohérents avec les modèles ajustée aux résultats de CSTB. Le flux calculé pour la série 2 de Bittner à Munich et celui de Faller 2005 sont plus dispersés (Figure 41).

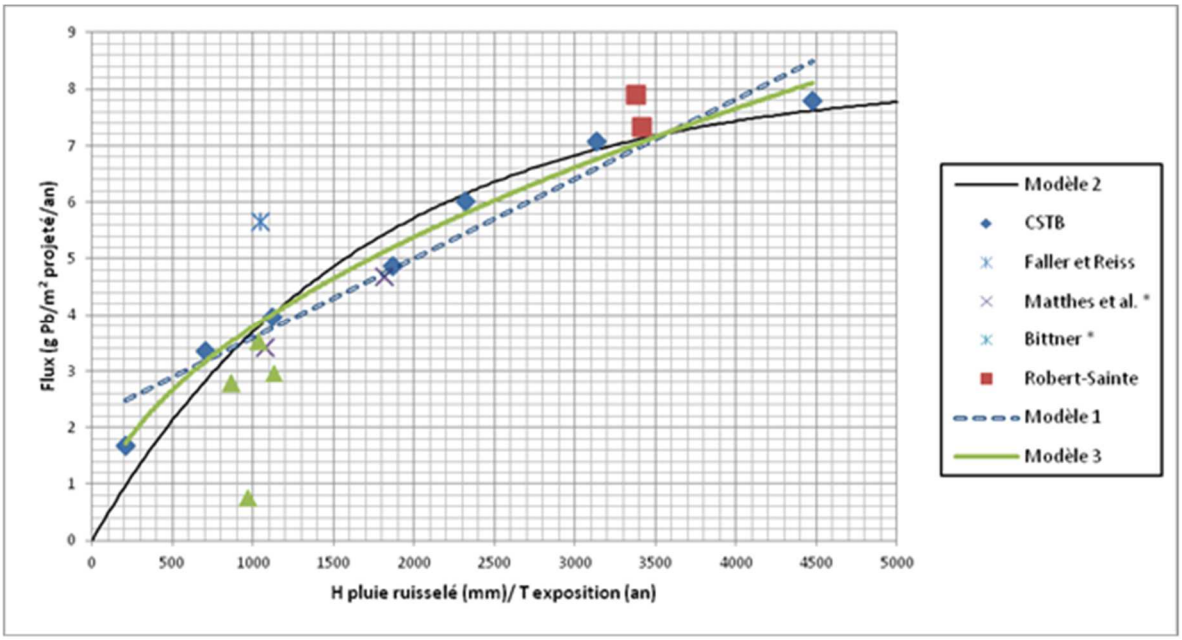


Figure 41- Comparaison entre les modèles 1, 2 et 3 appliqué sur les valeurs moyennes de CSTB et les différentes études

b) Modélisation de la variabilité temporelle des flux de plomb émis à Nantes

i. Modèles discontinus

On applique les modèles 4 et 5 sur les bancs d'essais où du plomb neuf est installé (Pb neuf milieu, Pb neuf bas, panneau plat et noue). Les paramètres calés de ces modèles sont presentés dans le Tableau 27.

	Modèle 4- A	Modèle 4- B	Modèle 4- C	Modèle 5
Loi de lessivage	$K_3 = 3.55 \times 10^{-2}$ $\alpha = 0.54$	$K_3 = 6.63 \times 10^{-2}$ $\alpha = 0.59$	$K_3 = 3.38 \times 10^{-6}$ $\alpha = 0.50$	$K_5 = 9.1 \times 10^{-3}$ $\gamma = 0.5254$
Loi d'accumulation	$M_0 = 0.288$	$a = 0.147$ $b_1 = -0.093$	$M_{max} = 3169.89$ $\beta_1 = 4065.299$	-
Coeff. de correlation R^2	0.62	0.62	0.64	0.72

Tableau 27- Paramètres de Modèle 1 à l'echelle des evenements pluvieux

Comme le montre la figure 29, les 3 modèles testés aboutissent presque aux mêmes résultats. Ils illustrent la tendance générale des flux mesurés sur les différents bancs en plomb neuf en fonction de $H_{ruisselé}$, mais ils n'arrivent pas expliquer la variabilité des flux d'une période à l'autre. Le modèle 4-C donne des valeurs de flux différents pour la même hauteur de pluie ruisselée. Cette variabilité est due à la loi d'accumulation qui valorise la différence entre les périodes d'exposition. Les points situés au-dessous de la courbe de tendance correspondent à des évènements dont le temps sec précèdent est de quelque heures. Un simple modèle de lessivage sous forme de puissance (modèle 5) donne le meilleur coefficient de corrélation 0.7195. L'accumulation des produits de corrosion constante (modèle 4-A) et celui pendant le temps (modèle 4-B et 4-C) donnent les mêmes résultats. Donc, l'accumulation des produits de corrosion pendant la durée d'exposition T_i n'est pas un facteur explicatif de la variabilité des flux d'une pluie à l'autre.

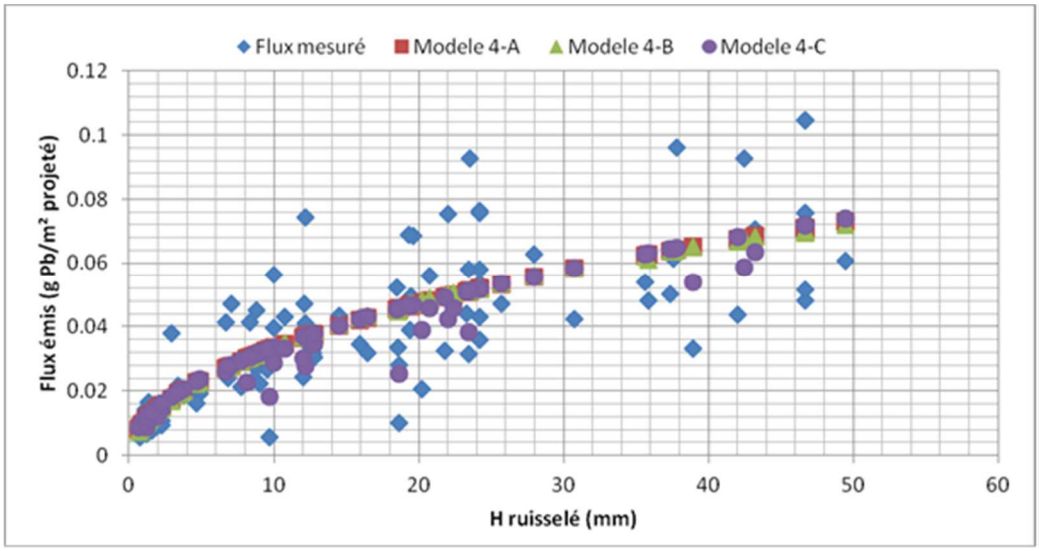


Figure 42- Les flux mesurés et modélisés en fonction de la hauteur de pluie ruisselée

La modélisation discontinue a réussi à illustrer la tendance générale des flux mesurés sur les différents bancs en plomb neuf. Mais pour expliquer la variabilité entre les différentes périodes d'échantillonnage, il faut qu'on prenne compte de ce qui déroule avant et pendant chaque évènement pluvieux. Donc, on passe aux modèles continus par évènement pluvieux.

ii. Modèles continus

L'application des modèles 6 et 7 consiste tout d'abord à isoler les évènements pluvieux sur l'ensemble de la période d'étude du Avril 2012 à Avril 2013. On définit un évènement pluvieux par une pluie de hauteur totale supérieure à 0.5 mm et séparée de la pluie précédent par une durée de temps sec supérieure à 30 minutes. Un programme est codé sur le logiciel « Matlab » pour faire cette identification des événements pluvieux. Après comparaison des hauteurs de pluie des évènements pluvieux et les hauteurs de pluie reçues sur les bancs d'essais (calculés à partir des volumes collectés dans les bidons) à Nantes, on note une différence significative entre ces deux données pour certains événements. Plusieurs raisons contribuent à cette différence. En outre, ces derniers sont orientées 45° de l'horizontale ce qui a un effet sur la quantité de pluie reçu sur les bancs selon la direction de vent. De plus, au début de la première période d'échantillonnage, des petits bidons (5L puis 10L puis 20L) ont été utilisés pour collecter les eaux de ruissellement. Le volume de ces bidons était insuffisant pour collecter l'ensemble du volume de la pluie sur certains événements forts.

Cette différence cause un biais entre les flux modélisés lors de la modélisation en continu et les flux mesurés. Pour cela, on élimine du calage du modèle les flux mesurés sur les périodes ayant un écart de plus que 1 mm entre la hauteur de pluie reçue sur les bancs et la hauteur de pluie donnée par le pluviomètre.

Après calage des paramètres des modèles 6, 7 et 8 sur les différents bancs à essais, on n'a pas trouvé une bonne corrélation entre les flux mesurés sur ces bancs et ceux calculés par les modèles (figure 30). On a trouvé beaucoup de difficultés à caler ces modèles. Les résultats du calage sont sensibles aux valeurs initiales données pour les paramètres. En fait, on peut trouver plusieurs jeux de paramètres très différents qui conduisent à des résultats de modélisation comparables. Ces modèles semblent donc mal formulés.

En outre, la tendance générale est la même entre les 3 modèles. Celui qui semble le mieux reproduire les flux est le modèle 6B. Certains évènements pluvieux sont très mal modélisés quel que soit le modèle, il s'agit en particulier des pluies (12, 14, 19, 24 et 26).

Les modèles basés sur des représentations conceptuelles de l'accumulation et du lessivage ne permettent pas de reproduire la variabilité des flux entre les évènements pluvieux – d'autres processus s'entre sans doutes en ligne de compte – le processus d'accumulation du stock de produit de corrosion n'est sans doute pas le processus dominants expliquant la masse de plomb disponible au lessivage. Autres facteurs pouvant expliquer la variabilité d'une pluie à l'autre : effet des fluctuations de température des matériaux (dilation / contraction), du pH de la pluie, peut-être de l'intensité…

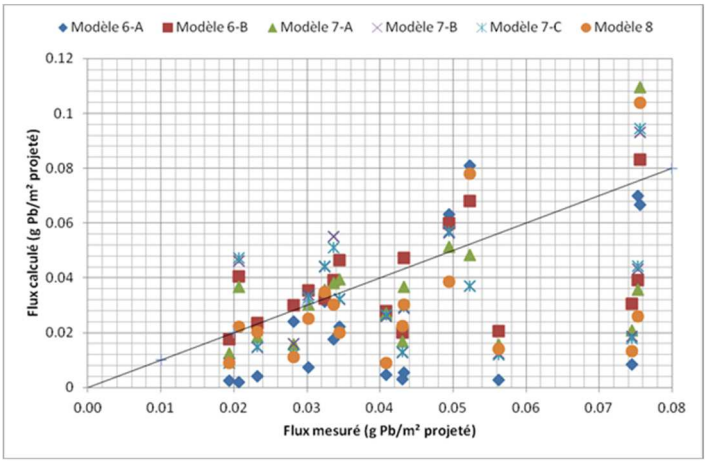


Figure 43- Flux calculé par les modèles 6, 7 et 8 en fonction des flux mesurés sur le banc d'essai en plomb neuf milieu

5.2 Modélisation de la dynamique temporelle d'émission de zinc

5.2.1 Formulation du modèle d'émission de zinc

Un modèle de qualité des eaux de ruissellement basé sur des fonctions d'accumulation exponentielle et de lessivage largement utilisées (Alley et Smith, 1981 ; Alley, 1981) est introduit. L'équation suivante est adoptée pour une description continue de la formation et de l'élimination des produits de corrosion sur les panneaux de zinc :

$$\frac{dM_{ACC}(t)}{dt} = D \times \left[M_{LIM} - M_{ACC}(t)\right] - M_{ACC}(t) \times C_1 \times i(t)^{C_2} \quad (1)$$

Où : $M_{ACC}(t)$ = masse de produits de corrosion facilement érodables ou solubles accumulés sur la surface du zinc [$M.L^{-2}$], M_{LIM} = limite asymptotique du modèle d'accumulation [$M.L^{-2}$], D = coefficient d'accumulation [T-1], i(t) = intensité des précipitations [$L.T^{-1}$], C1 et C2 = paramètres du modèle de lavage.

La formation de produits de corrosion sur les surfaces métalliques peut raisonnablement être considérée comme un processus lent par rapport à son élimination lors d'événements pluvieux (Zhang et al., 2002). Par conséquent, la quantité de produits de corrosion M_t ruisselés au cours d'un pas de temps Δt, sous une intensité de pluie constante, peut s'obtenir par l'intégration de l'équation (1) en négligeant le terme associé à l'accumulation :

$$M_t = -\int_t^{t+\Delta t} dM_{ACC} = M_{ACC}(t) \times \left[1 - \exp\left(-C_1 \times i_t^{C_2} \times \Delta t\right)\right] \quad (2)$$

On peut noter que l'équation (2) ne reflète que l'élimination des produits de corrosion peu adhérents ou solubles pendant la pluie. Étant donné que les concentrations de métaux atteignent généralement une valeur non nulle approximativement constante, après une forte diminution au cours des premiers millimètres de ruissellement (Förster, 1996 ; He et al., 2001 ; Schriewer et al., 2008), le lessivage du zinc ne peut être décrit uniquement comme un procédé à source limitée. L'équation précédente est donc combinée à une seconde fonction de lessivage (émission « limitée par le transport ») afin de reproduire le comportement "quasi-stable" observé après la diminution initiale des concentrations de zinc. La forme générale du modèle de qualité de l'eau étudié dans cette étude peut donc s'écrire comme suit :

$$C_t = \frac{1}{i_t \times \Delta t} \times \left(M_{ACC}(t) \times \left[1 - \exp\left(-C_1 \times i_t^{C_2} \times \Delta t\right)\right] + C_0 \times i_t^{C_3} \right) \quad (3)$$

Où : Ct = concentration des eaux de ruissellement entre t et t+Δt, C0 et C3 = paramètres de la composante limitée au transport du modèle de la qualité de l'eau.

Après avoir calculé M_t, la quantité de produits de corrosion facilement érodables ou solubles peut être mise à jour en soustrayant M_t au stock de polluants disponible $M_{ACC}(t)$. L'accumulation est simulée à l'aide de l'équation (1), cette fois ci en négligeant le terme de lessivage. La quantité de produits de corrosion disponible à l'étape suivante est calculée à partir de l'équation (4) :

$$M_{ACC}(t + \Delta t) = \left[M_{ACC}(t) - M_t\right] \times \exp\left(-D \times \Delta t\right) + M_{LIM} \times \left[1 - \exp\left(-D \times \Delta t\right)\right] \quad (4)$$

Une approche par étapes est adoptée ici pour l'évaluation du modèle de qualité de l'eau. La capacité de l'équation de lessivage à reproduire les concentrations de zinc de la pluie simulée et de l'expérience in situ est d'abord étudiée avec C3 = 1. Pour l'expérience de simulation de pluie, le modèle est ajusté aux données pour chacun des 18 modèles de concentration (3 valeurs T_{DRY} × 3 intensités de précipitations × 2 répétitions) avec une optimisation simple par les moindres carrés. Comme chaque essai est effectué sous une intensité de pluie constante, le paramètre C2 du modèle est fixé à 1 (la dépendance entre C1 et i doit donc être étudiée). L'accumulation n'est pas prise en compte pour cette application et la quantité initiale de produits de corrosion M_{ACC} (t=0) est ajustée ainsi que les paramètres du modèle de lavage C0 de C1. La performance du modèle est ensuite vérifiée par rapport à des mesures in situ, en utilisant la méthode de calage et d'analyse d'incertitude décrite par Sage 2016. Le modèle est mis en œuvre à un pas de temps d'une minute pour reproduire les concentrations de zinc dans les eaux de ruissellement à partir des enregistrements de précipitations (modélisation continue de mai à septembre 2014) et des valeurs moyennes de concentration simulées sont dérivées pour les fractions d'eaux de ruissellement correspondant aux mesures. Sur la base des résultats obtenus à la fois pour la pluviométrie simulée et pour l'expérience in situ, une reformulation de l'équation de lavage est finalement introduite en considérant que C2 = 1 et C3 ≠ 1.

5.2.2 Calage du modèle à partir des données issues des simulations de pluie

Le modèle de lessivage (3) a été ajusté pour chacun des 18 scénarios de simulation de pluie (3 valeurs T_{DRY} × 3 intensités de précipitations × 2 répétitions) avec une optimisation simple par la méthode des moindres carrés. Comme chaque essai est effectué sous une intensité de pluie constante, le paramètre C2 du modèle est fixé à 1 (la dépendance entre C1 et i doit donc être étudiée). Étant donné les faibles variations des concentrations observées en régime permanent, on considère un modèle de concentration constante en régime permanent, avec C3 = 1. L'accumulation n'est pas prise en compte pour cette application et la quantité initiale de produits de corrosion MA_{CC} (t=0) est donc calée en même temps que les paramètres C0 et C1 du modèle de lessivage. Le but de ces ajustements est (1) de déterminer si les concentrations mesurées lors des expériences de simulation de pluie peuvent être décrites par une simple fonction exponentielle et (2) d'évaluer la variabilité des paramètres calés d'une expérience à l'autre afin de compléter l'analyse des mesures et d'étudier plus avant l'effet de l'intensité de pluie i ou de la période de temps sec T_{DRY} sur la dynamique des émissions de zinc.

La dynamique d'émission simulée à partir de l'équation (3) décrit de manière satisfaisante la variation de la concentration de zinc pour les différentes expériences (R^2 = 0,86 à 0,99). Les valeurs optimales pour les paramètres C0 et C1 varient modérément d'une expérience à l'autre (μ = 2,0 mg/l, σ = 0,46 mg/l pour C0 et μ = 2,6, σ = 0,69 pour C1), alors que des différences importantes sont observées pour les valeurs M_{ACC}(t=0) ajustées. Bien que modérée, la corrélation entre M_{ACC}(t=0) et T_{DRY} reste statistiquement significative (R^2 = 0,66, valeur p < 0,01). Les résultats de ces simples ajustements du modèle indiquent donc que le lessivage du zinc peut bien être décrit comme un processus à source limitée au début des périodes de pluie, et suggère encore une fois que la variabilité temporelle des concentrations de zinc pourrait être largement influencée par la formation de produits de corrosion facilement solubles sur les surfaces de zinc pendant les périodes sèches (même si le taux de corrosion est vraisemblablement instable et affecté par d'autres facteurs environnementaux). D'autre part, aucune relation entre C1 et l'intensité des précipitations n'est observée, et la valeur du second paramètre de lavage C2 peut donc raisonnablement être prise égale à 1.

5.2.3 Calage du modèle à partir des concentrations mesurées sur le banc d'essai in situ

La performance du modèle d'accumulation et de lessivage (équations 3 et 4) a été évaluée par rapport aux mesures in situ, à l'aide de la méthode de calage et d'analyse d'incertitude décrite par Sage 2016 (méthode de calage non détaillée ici, voir livrable OPUR4 action 5.1). Le modèle est mis en œuvre à un pas de temps d'une minute pour reproduire les concentrations de zinc dans les eaux de ruissellement à partir des enregistrements de précipitations (modélisation continue de mai à septembre 2014) et des valeurs moyennes de concentration simulées sont dérivées pour les fractions d'eaux de ruissellement correspondant aux mesures.

5.2.3.1 Application du modèle avec C3 = 1.

Le modèle est d'abord évalué sous l'hypothèse simplificatrice que les concentrations "en régime permanent" restent constantes, quelle que soit l'intensité des précipitations, c'est-à-dire en considérant C3 = 1.

La performance du modèle apparaît tout à fait satisfaisante, avec un coefficient Nash-Sutcliffe de 0,61 (cf. Figure 44) au maximum de vraisemblance. Cependant, le modèle ne parvient pas systématiquement à reproduire les mesures du zinc (cf. Figure 44.a) et présente donc une forte incertitude prédictive, malgré une performance globale décente. Fait intéressant, bien que l'effet de l'incertitude sur les paramètres du modèle demeure relativement modérée, les intervalles de confiance tendent à être plus larges pour les valeurs de concentration élevées, ce qui suggère que des incertitudes plus grandes pourraient être associées aux paramètres d'accumulation (M_{LIM} et D) contrôlant l'ampleur des concentrations au début de chaque période.

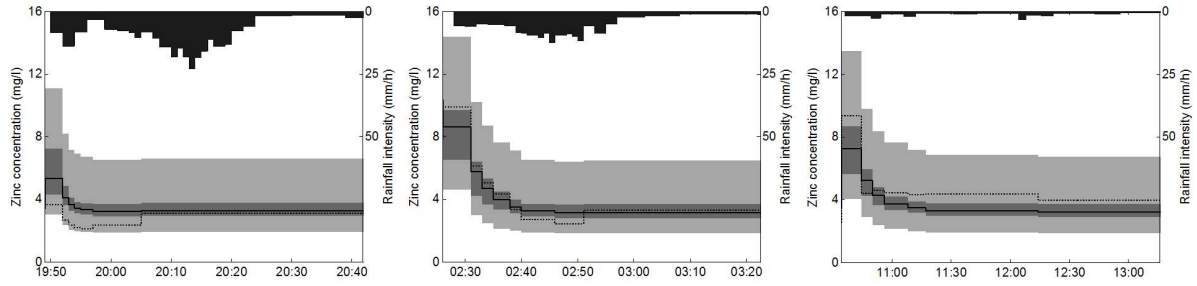


Figure 44 – Résultats de simulation (modèle initial avec C3=1)

a: Période n°6, b: Période n°9, c: Période n°13 (ligne continue noire = concentration modélisée pour la maximum de vraisemblance, ligne pointillée = mesures, zone gris clair = intervalle de confiance 5-95% de la modélisation, zone gris foncé = intervalle de confiance 5-95% lié à l'incertitude sur les paramètres du modèle, surface noire = pluviométrie)

Le modèle présente clairement une sensibilité élevée à C0, C1 et C2 (faible dispersion des paramètres du modèle) et les valeurs optimales pour ces paramètres (C0 = 3,12 mg/l, C1 = 3,08, C2 = 1,01) sont relativement similaires à celles obtenues pour l'expérience de simulation des précipitations (les différences résultent vraisemblablement de l'âge du matériau ou des conditions d'exposition). Le paramètre C2 reste proche de 1 et suggère une fois de plus que l'intensité des précipitations n'affecte pas de manière significative l'élimination des produits de corrosion au début d'un événement pluvieux.

Comme C2 ne diffère pas significativement de 1, la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre la majorité des produits de corrosion peut être directement estimée à partir de C1 : selon les résultats de calage du modèle, 99 % des charges accumulées sont ici lessivées en 0,8 à 2,0 mm de ruissellement. Dans le cas de faibles précipitations (moins de 5 mm), cette première fraction du

ruissellement peut donc contribuer de manière significative à la charge globale rejetée dans les eaux de surface ou les réseaux d'égouts.

L'incertitude associée au paramètre C0 demeure importante, avec des valeurs possibles allant de 2,7 à 3,9 mg/l. Cette incertitude reflète vraisemblablement l'incapacité du modèle à reproduire les fluctuations de la teneur en zinc après la phase de décroissance initiale.

5.2.3.2 Application du modèle avec C3 ≠ 1 et C2 = 1.

Sur la base des résultats de modélisation précédents, un paramétrage différent du modèle est testé. La composante "source-limitée" de l'équation (3) est simplifiée en fixant C2 = 1, tandis qu'une dépendance entre les concentrations simulées par la composante « limitée par le transport » et l'intensité de pluie est introduite (C3 ≠ 1) afin de déterminer si la description des fluctuations de la concentration en zinc à l'état d'équilibre peut être améliorée.

Les résultats de modélisation montrent une légère augmentation du coefficient d'efficacité de Nash-Sutcliffe, de E = 0,61 à 0,67. Ceci s'accompagne d'une diminution de l'incertitude sur les paramètres, particulièrement visible pour le paramètre d'accumulation D. Pour la valeur D optimale, deux semaines sont nécessaires pour atteindre 97% du maximum de la M_{LIM} de stockage facilement lessivable, ce qui est encore une fois cohérent avec l'expérience de simulation de pluie. Les résultats de calage confortent donc les hypothèses antérieures concernant la formation de produits de corrosion pendant les périodes sèches et suggèrent une fois de plus que le T_{DRY} peut être un prédicteur pertinent des concentrations de zinc dans les premiers millimètres de ruissellement.

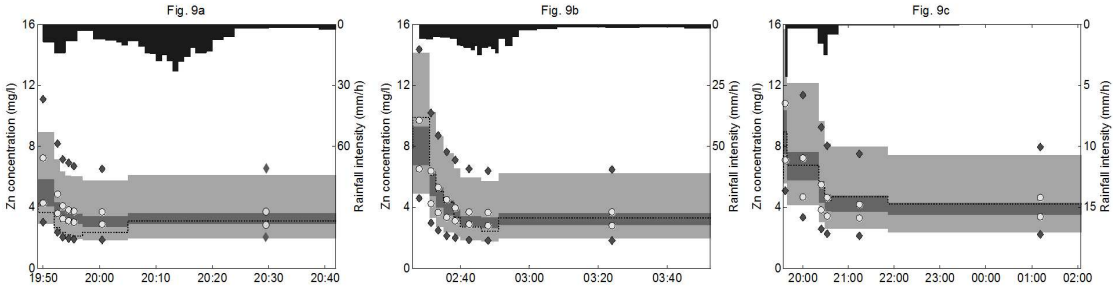


Figure 45– Résultats de simulation (modèle reformulé avec C2=1 et C3 ≠ 1)a: Période n°6, b: Période n°9, c: Période n°14 (ligne continue noire = concentration modélisée pour la maximum de vraisemblance, ligne pointillée = mesures, zone gris clair = intervalle de confiance 5-95% de la modélisation (losanges noirs= modèle initial), zone gris foncé = intervalle de confiance 5-95% lié à l'incertitude sur les paramètres du modèle (points blancs = modèle initial), surface noire = pluviométrie)

Les résultats de calage indiquent première vue que l'introduction dans le modèle reformulé de la dépendance entre les concentrations de zinc en régime « permanent » et l'intensité des précipitations (contrôlée par le paramètre C3) est pertinente. Ce paramètre tend à rester inférieur à l'unité, ce qui entraîne une diminution des concentrations de zinc avec l'augmentation de l'intensité de pluie. Néanmoins, comme C3 reste généralement supérieur à 0,90 (valeur la plus probable = 0,94), ce paramètre ne produit que de légères fluctuations des concentrations en régime permanent (différence de 20 % entre 0,5 et 20 mm/h pour C3 = 0,94). Aussi, bien que le modèle modifié puisse être préféré à la formulation initiale (car il entraîne une réduction de l'incertitude des paramètres), une simplification supplémentaire de l'équation de lessivage avec C2=C3=1 pourrait tout aussi bien être envisagée (puisque la reformulation ne produit qu'une légère amélioration des performances du modèle).

6 Conclusions

6.1 Conclusions concernant l'émission de plomb par les éléments singuliers de toitures

Une analyse approfondie des données de la littérature a été réalisée. Elle fait apparaitre une variation importante d'une étude à une autre des concentrations de plomb mesurées dans les ruissellements issus des matériaux en plomb. Cela est dû à la différence des conditions d'expositions (taux de précipitation, température, orientation, inclinaison ...) ou à la différence des méthodes expérimentales de mesure des concentrations de plomb (dissous ou totale).

Sur la base d'essais sur bancs dédiés réalisés au CSTB de Nantes, la relation entre les conditions d'exposition du plomb et les flux émis dans le ruissellement a été analysée. Il apparait que le flux de plomb émis par unité de surface et par unité de temps est fonction de la hauteur de pluie ruisselée sur la surface de plomb par unité de temps d'exposition. Un bon coefficient de corrélation est trouvé entre ce rapport $H_{ruisselé}/T_{exposition}$ et les flux de plomb émis par m² de matériau et par an, tant dans les différents travaux de la littérature et que dans les mesures sur les bancs d'essais de Nantes. Ce ratio dépend des conditions météorologiques locales mais aussi, et surtout, de l'emplacement et la fonction de l'élément en plomb sur la toiture. En effet le flux d'eau s'écoulant sur la surface en plomb est très différent entre un faitage, un dessous de lucarne ou de chien assis, et une noue, et conditionne la quantité de plomb émise sur une période donnée par m² de matériau.

Plusieurs modèles, continu ou discontinu, ont été testés sur les différentes études et sur les résultats des bancs d'essais au CSTB, Nantes. Le modèle de puissance ($F=K \times H_{ruisselé}^{\alpha}$) reliant le flux émis à la hauteur d'eau ruisselée sur la surface en plomb ($H_{ruisselé}$ = hauteur de pluie précipitée sur la surface de plomb + hauteur apportée par les surfaces en amont) est le modèle le plus représentatif à l'échelle de durées d'exposition relativement longues. Ce modèle permet d'expliquer les différences d'émission de plomb en fonction des conditions d'exposition des éléments de plomb toiture.

La variabilité des flux à l'échelle événementielle a ensuite été explorée. Différents modèles d'accumulation et de lessivage ont été testés. Cependant, ils ne reproduisent pas d'une manière satisfaisante la variabilité des flux mesurés à l'échelle événementielle sur les bancs d'essais à Nantes.

Ces travaux indiquent que le plomb a un comportement très différent d'autres métaux tels que le zinc ou le cuivre. Son émission ne suit pas les lois d'accumulation et de lessivage classiques. Les flux émis sur une échelle de temps longue par élément de toiture en plomb peuvent cependant être assez bien estimés en connaissant la surface d'apport drainant les eaux de pluie vers la surface de plomb et la hauteur pluviométrique.

6.2 Conclusions concernant l'émission en zinc par les descentes de gouttières en zinc

En étudiant la relation entre les flux émis et les différents paramètres d'exposition, la hauteur de pluie ruisselée sur les descentes ainsi que la durée de temps sec ne sont pas apparus comme étant des facteurs influant sur les émissions en zinc dans la mesure où aucune corrélation probante entre la concentration totale en zinc et ces 2 paramètres n'a pu être établie.

Pour l'intensité de pluie et la longueur des descentes il apparait qu'une influence de ces deux paramètres peut être considérée. Un écart de concentration a été observé par rapport à ce qui a été rapporté dans la littérature et des hypothèses ont été avancées pour comprendre ces différences. En perspective, il serait souhaitable de compléter cette étude par une approche plus approfondie à savoir :

- rapporter les concentrations trouvées à une même surface de contact avec le zinc, - prolonger les durées d'exposition des descentes pour avoir une stabilité plus importante sur du zinc neuf et une formation de la couche de patine,
- faire une étude de comparaison entre différents types de descentes (zinc neuf, zinc ancien et zinc pré-patiné) pour voir quels matériaux émettent plus de polluant,
- faire un suivi du zinc dissous et particulaire pour bien comprendre quel phénomène de dissolution ou d'érosion est le plus dominant dans notre pollution en zinc.

6.3 Conclusion sur la dynamique temporelle des émissions de zinc par les rampants en zinc

Les résultats peuvent être résumés comme suit :

- Des schémas de concentration similaires ont été obtenus pour les expériences en pluie simulée et in situ, avec des concentrations relativement élevées en début d'événement pluvieux (4 à 15 mg/l), une diminution rapide dans les premiers millimètres de ruissellement (0,5 à 2 mm), puis une stabilisation des concentrations autour de valeurs inférieures (1,5 à 5 mg/l) avec des fluctuations modérées. Cette observation est cohérente avec les études antérieures et reflète vraisemblablement la nature "source limitée" du zinc lessivé au début d'un événement pluvieux (par dissolution d'un stock de produits de corrosion hautement solubles), et la nature « limitée par le transport » des émissions de zinc ultérieures. Pour l'expérience de simulation de pluie, ce comportement a pu être décrit par une équation de décroissance du premier ordre.

- L'expérience de simulation de pluie en laboratoire a mis en évidence une augmentation des concentrations de zinc dans les premiers millimètres de ruissellement succédant à des périodes sèches plus longues. Cette dépendance était cependant moins visible pour l'expérience in situ. Alors que le modèle simule généralement assez bien l'évolution des concentrations de zinc dans les eaux de ruissellement, la moins bonne performance observée pour certaines périodes de pluie suggère que de nombreux facteurs environnementaux (tels que la pollution de l'air, l'humidité relative, la température...) régissent en fait la formation de produits de corrosion sur les surfaces de zinc, qui ne peut s'expliquer uniquement par la durée du temps sec. Il est donc probablement nécessaire de poursuivre l'étude du processus de corrosion à court terme, pendant les périodes humides et sèches, afin de mieux reproduire la variabilité des concentrations de zinc et de tenir compte de l'influence de ces facteurs environnementaux sur la dynamique des émissions de zinc.

- En ce qui concerne l'intensité des précipitations, aucune des deux expériences n'a pu mettre en évidence un impact de l'intensité des précipitations en début de ruissellement, ce qui suggère que l'élimination des produits de corrosion facilement mobilisables n'est ni influencée par des forces mécaniques (en raison d'intensités plus élevées), ni par des temps de contact plus longs de l'eau de pluie (en raison d'intensités plus faibles). Inversement, les deux expériences tendent à indiquer qu'une baisse de l'intensité des précipitations pourrait entraîner une légère augmentation des concentrations de zinc pour la fraction restante du ruissellement (p. ex. après la diminution initiale des concentrations de zinc).

- La performance du modèle d'émission de zinc était généralement satisfaisante, malgré une incertitude prédictive relativement élevée, ce qui indique que la dynamique globale des émissions de zinc pourrait être approchée à partir d'équations conceptuelles très simples utilisant les mesures des précipitations comme seule donnée d'entrée du modèle. Le modèle pourrait donc être adopté pour générer de longues séries chronologiques de concentrations de zinc, présentant une variabilité réaliste

inter et intra-événements, différente de celles traditionnellement considérées dans la modélisation de la qualité des eaux de ruissellement (se concentrant essentiellement sur les solides en suspension).

7 Références bibliographiques

AFNOR DTU ANNEXE P3 (août 2013) : Travaux de bâtiment -Règles de calcul des installations de plomberie sanitaire et d'eaux pluviales - Partie 3 : Evacuation des eaux pluviales (Indice de classement : P40-202-3).

Alley, W.M., 1981. Estimation of impervious-area Washoff Parameters. Water Resour. Res. doi:10.1029/WR017i004p01161

Alley, W.M., Smith, P.E., 1981. Estimation of accumulation parameters for urban runoff quality modeling. Water Resour. Res. doi:10.1029/WR017i006p01657

Bassir, F. (2011). The development of an experimental test bed for characterising lead runoff in roofing materials, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Nantes.

Bergback,B. et al.(2000),"Urban metal flows – a case study of Stockholm review and conclusions", Water, Air, and Soil Pollution: Focus 1: 3–24

Bielmyer, G.K. et al. (2012),"Effects of roof and rainwater characteristics on copper concentrations in roof runoff", Environ Monit Assess 184: 2797–2804

Bittner, S. (2006),"Ermittlung der Schwermetallabgabe (Run-off) metallischer Werkstoffe infolge atmosphärischer Korrosion, insbesondere bei Blei, Kupfer und Zink", Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Doktorgrades

Black, L. et Allen, G.C.(1999),"Nature of lead patination",British Corrosion Journal Vol. 34 No. 3

Castano, J. G., De La Fuente, D. and Morcillo, M. (2007). "A laboratory study of the effect of NO_2 on the atmospheric corrosion of zinc." Atmospheric Environment 41: 8681-8696.

Chang, M. et al. (2004),"Roofing as a source of nonpoint water pollution", Journal of Environmental Management 73,307–315.

Chen, Z. Y. (2005). The role of particles on initial atmospheric corrosion of copper and zinc – Lateral distribution, Secondary spreading and CO_2-/SO_2- influence. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, Division of corrosion science**:** P48.

Chen, Y. Y., Chung, S. C. and Shih, H. C. (2006). "Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride." Corrosion Science **48**: 3547-3564.

Chen, Z. Y., Persson, D. and Leygraf, C. (2008). "Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc - Effect of CO_2 and SO_2." Corrosion Science 50: 111-123.

Chester, R. et al. (2000),"The solubility of Pb in coastal marine rainwaters: pH-dependent relationships", Atmospheric Environment 34, p. 3875-3887

CSTB ; 2012. Rapport d'activité : l'essentiel 2012: P2.

De La Fuente, D., Castano, J. G. and Morcillo, M. (2007). "Long-term atmospheric corrosion of zinc."Corrosion Science 49(3): 1420-1436.

Delamain, M., (2013). Comparaison des pratiques d'entretien des surfaces urbaines entre le Pin Sec (Nantes) et un écoquartier adjacent. Cas des pesticides et des métaux traces : p9.

Faller, M. et Leuenberger, A. (2001),"Modeling corrosion effects of air pollutants on copper", Materials and Corrosion 53

Faller, M., Reiss, D., (2005),"Runoff behaviour of metallic materials used for roofs and facades – a 5-year field exposure study in Switzerland", Materials and Corrosion, 56, No. 4

Falk, T., Svensson, J. E. and Johansson, L. G. (1998). "The role of carbon dioxide in the atmospheric corrosion of zinc - a laboratory study." Journal of electrochemical society 145(1): 39 - 44.

Flint, K.R., DavisA.P (2007). "Pollutant mass flushing characterization of highway stormwater runoff from an ultra-urban area"J. Environ. Eng., 133 (6): 616–626.

Förster, J. (1996). "Roof runoff: a source of pollutants in urban storm drainage systems?". 5th International Conference on Urban Storm Drainage, Osaka, Japan.

year field exposure study in Switzerland", Materials and Corrosion, 56, No. 4

Forster, J. et Quek, U. (1993),"Trace metals in roof runoff", Water, Air and Soil Pollution 68, p. 373-389

Göbel, P. et al. (2007),"Storm water runoff concentration matrix for urban areas», Journal of Contaminant Hydrology, 91, pp.26–42

Godelitsas, A. et al. (2011),"Lead patination in the atmosphere of Athens, Greece", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 269, pp.3074-3076

Graedel, T.E. (1994),"Chemical Mechanisms for the Atmospheric Corrosion of Lead", J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No.4

Gromaire-Mertz, M. C., Garnaud, S., Gonzalez, A. and Chebbo, G. (1999). "Characterisation of urban runoff pollution in Paris." Water, Science and Technology 39(2): 1 - 8.

Gromaire, M.C. et al. (2001),"Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers", Water Research, Vol. 35, No. 2, pp. 521±533.

Gromaire, M.C. et al. (2010),"Zn and Pb emissions from roofing materials –Modelling and mass balance attempt at the scale of a small urban catchment", NOVATECH.

He, W. (2002). Atmospheric corrosion and runoff processes on copper and zinc as roofing materials. Doctoral Thesis - Department of Materials Science and Engineering - Division of Corrosion Science. Stockholm, Royal Institute of Technology**:** 50 p.

Heijerick D.G, Janssen C.R, Karlen C, Odnevall Wallinder I, Leygraf C. (2002). "Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials" Chemosphere 47: 1073–1080.

Horváth, A. (2010),"Pollution sources and quality of roof runoff", Conference of Junior Researchers in Civil Engineering

Joshi U.M, Balasubramanian.R (2010). "Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff" Chemosphere 80: 310-318.

Kelly, D.G. et al. (2011),"An investigation of roof runoff during rain events at the Royal Military College of Canada and potential discharge to Lake Ontario», Journal of Environmental Sciences, 23(7), p. 1072–1078.

Lamprea D.K., (2009). Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

Lee, J.Y. (2012),"Quality of roof-harvested rainwater - Comparison of different roofing materials», Environmental Pollution 162: 422-429.

Leuenberger, A. (2001), "Modelling corrosion effects of air pollutants on copper", Materials and Corrosion 53

Ligier, V., Wéry, M., Hihn, J. Y., Faucheu, J. and Tachez, M. (1999). "Formation of the main atmospheric zinc end-products: $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4.6H_2O$, $Zn_4SO_4(OH)_6.nH_2O$ and $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4.5H_2O$in [Cl^-], [SO_4^{2-}], [HCO_3^-] and [H_2O_2] electrolytes." Corrosion Science 41: 1139-1164.

Odnevall, I. (1994). Atmospheric corrosion of field exposed zinc – A multianalytical characterization of corrosion products from initial films to fully developed layers. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, Division of corrosion science. Parlement Européen (2000). Directive Cadre 2000/60/CE sur l'Eau, Journal Officiel n°L327 du 22/12/2000**:** 0001-0073.

Lye, D.J. (2009),"Rooftop runoff as a source of contamination: A review", Science of the Total Environment 407, 5429–5434.

Matthes, S.A. et al. (2002)," Precipitation runoff from lead», Outdoor AtmosphericCorrosioll,ASTMS1P 1421,H. E. Townsend, Ed., American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, P A.

Matthes, S.A. et al. (2003),"Atmospheric Corrosion and precipitation runoff from zinc and zinc alloy surfaces",DOE/ARC-03-003

Mendez, C.B. (2011),"The effect of roofing material on the quality of harvested rainwater", Water Research 45, 2049e2059.

Oesch, S. and Faller, M. (1997)."Environmental effects on materials: the effect of air pollutants SO_2, NO_2, NO and O_3 on the corrosion of copper, zinc and aluminium.A short literature survey and results of laboratory exposures." Corrosion Science 39(9): 1505 - 1530.

Qiao, Y. (2012), "Contribution à l'élaboration d'un modèle d'émission dans les eaux de ruissellement du plomb mis en œuvre sur les toitures», Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Nantes.

Qu, Q., Li, L., Bai, W., Yan, C. and Cao, C. (2005). "Effects of NaCl and NH_4Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc."Corrosion Science 47: 2832 - 2840.

Qu, Q., Yan, C., Wan, Y. and Cao, C. (2002)."Effects of NaCl and SO2 on the initial atmospheric corrosion of zinc."Corrosion Science 44: 2789 - 2803.

Robert-Sainte, P. (2009), "Contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement", Thèse doctorat, Science et Technique de l'Environnement, Université Paris-Est.

Robert-Sainte, P., Gromaire,M. C., de Gouvello, B., Chebbo, G. (2007). Impact des matériaux de toiture sur la contamination métallique des eaux de ruissellement urbaines. 17èmes Journées Scientifiques de l'Environnement : le Citoyen, la Ville et l'Environnement,23-24 mai 2006

Sage J. (2016). « Concevoir et optimiser la gestion hydrologique du ruissellement pour une maîtrise à la source de la contamination des eaux pluviales urbaines ». Thèse de doctorat, Science et Technique de l'Environnement, Université Paris-Est.

Schriewer, A. et al. (2008),"Time focused measurements of roof runoff quality», Corrosion Science 50, p.384–391.

Schulze-Rettmer, R. (1995),"Lead roofing and rainwater", Bleiberatung, Dusseldrof

Takamatsu, T. et al. (2010),"Weathering and dissolution rates among Pb shot pellets of differing elemental compositions exposed to various aqueous and soil conditions", Arch Environ Contac Toxicol 59, p. 91-99

Van de Voorde A. (2012), "Incidence des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement : cas des traitements par produits biocides", Thèse doctorat, Science et Technique de l'Environnement, Université Paris-Est.

Van Hoorn, R. et al. (2008),"Atmospheric corrosion of lead sheet used as flashings and weatherproofing", Netherlands National Water Board-Water Unit

Van Metre, P.C. et al. (2003),"The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams", Chemosphere 52 1727–1741

Wallinder, I.O. et al. (2000),"effects of exposure direction and inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs", Corrosion Science 42, p.1471±1487.

Wilson, D.N., (2003), "Atmospheric corrosion of lead", Release of Metals Due to Corrosion of Materials: Proceedings of a UN ECE Workshop: Munich, Germany, St. Fitz a. V. Kucera, Swedish Corrosion Institute, p. 65-81

Yanjiao, X. et al. (2010), "Effects of pH and Carbonate concentration on dissolution rates of the lead corrosion product PbO2", Environment Science Technology 44, p.1093-1099

Yaziz, M.I., Gunting, H., Sapari, N., Ghazali, A.W., 1989. Variations in rainwater quality from roof catchments. Water Res. doi:10.1016/0043-1354(89)90211-X

Zhang, X., He, W., Odnevall Wallinder, I., Pan, J., Leygraf, C., 2002. Determination of instantaneous corrosion rates and runoff rates of copper from naturally patinated copper during continuous rain events. Corros. Sci. 44, 2131–2151. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00015-X