



**UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE**  
**ECOLE DOCTORALE : Physique et Sciences de la**  
**Matière**  
Spécialité : Instrumentation

Laboratoire LISA : Instrumentation et Sciences Analytiques  
&  
Laboratoire MADIREL : MATERIAUX DIVISES, INTERFACES,  
REACTIVITE, ELECTROCHIMIE

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

**Maher BEN ABDA**

Etude de l'adsorption spécifique des isomères de dioxine sur  
des matériaux microporeux pour la mesure en ligne à  
l'émission des sources fixes

Soutenue le 02/03/2016 devant le jury :

**Jean-François MULLER**, Professeur Emérite, Université de Lorraine, Rapporteur  
**Angélique SIMON MASSERON**, Professeur, Université de Haute-Alsace, Rapporteur  
**Renaud DENOYEL**, Directeur de Recherche CNRS, Aix-Marseille Université, Examineur  
**Frédérique CUNIN**, Chargé de Recherche CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de  
Montpellier, Examinatrice  
**Yves ZEREGA**, Professeur, Aix-Marseille Université, Directeur de thèse  
**Oliver SCHÄF**, Chargé de Recherche CNRS, Aix-Marseille Université, Co-directeur de thèse  
**Emmanuel FIANI**, Ingénieur ADEME, Membre invité



# Résumé

Les dioxines/furanes sont des polluants organiques persistants générés principalement par l'activité anthropique et spécifiquement par l'industrie lors des procédés de combustion mettant en jeu des matières organochlorées. Etant donné leur transport à large échelle dans l'environnement et leur impact sur la santé de l'homme, il est nécessaire de contrôler en temps réel, les traces de dioxines à l'émission des sources fixes. Un tel contrôle est plus particulièrement requis lors de l'incinération de déchets hétérogènes non préalablement triés.

Le but ultime du projet METERDIOX+ est de développer un dispositif qui permettra de détecter en ligne des traces de dioxine à l'état gazeux dans les gaz d'incinération rejetés dans l'atmosphère. La difficulté de cette mesure est que les composés à détecter, les isomères toxiques de dioxines, sont à l'état de traces dans une matrice complexe et de plus quelques composés de cette matrice ainsi que les autres isomères de dioxines peuvent se révéler être des interférents. Il est donc prévu d'utiliser un étage de pré-concentration des composés ciblés en phase gazeuse par adsorption sélective, avant ionisation, pour une analyse de type spectrométrie de masse. Cet étage serait constitué d'un assemblage d'adsorbants spécifiques vis à vis de certains isomères.

Deux types de matériaux microporeux ont été sélectionnés pour l'adsorption des dioxines au vu de leurs propriétés physico-chimiques. Il s'agit des zéolithes et les Metal-Organic Frameworks (MOF). Les zéolithes sont particulièrement intéressantes car elles présentent une microporosité adaptée à la taille des molécules ciblées et une stabilité chimique en présence des vapeurs d'eau et de gaz CO<sub>2</sub>, principaux constituants de la combustion. Elles supportent aussi des températures élevées pour être thermo-désorbées.

D'une part, les travaux de cette thèse visent à étendre la capacité d'adsorption spécifique des zéolithes à tous les dioxines/furanes, jusqu'aux isomères les plus chlorés. D'autre part, ils portent sur l'amélioration de la compréhension des phénomènes interagissant lors de l'adsorption spécifique des dioxines.

Deux types de test d'adsorption ont été conduits, d'une part, en laboratoire en phase liquide avec la dioxine dans de l'isooctane comme solvant, et d'autre part, en phase gazeuse

lors des campagnes de prélèvement sur un site d'incinération de déchets avec une matrice réelle très complexe.

L'adsorption en phase liquide nous a permis de conclure sur l'efficacité des matériaux étudiés pour l'adsorption de trois congénères de dioxine de différentes tailles. Elle a ensuite été caractérisée par des techniques d'analyses spécifiques afin de remonter aux mécanismes d'adsorption. Les enthalpies d'adsorption ont été déterminées par micro-calorimétrie d'immersion. La combinaison de plusieurs techniques de RMN (notamment la DNP) a permis de confirmer vérifier pour la première fois l'adsorption de la dioxine sans dégradation dans les micropores.

L'efficacité d'adsorption a été testée en phase gaz sur un site d'incinération de déchets ménagers avec les mêmes matériaux testés en phase liquide au laboratoire. Vu la complexité des matrices des gaz, le nombre des isomères de dioxine/furane, la présence de plusieurs composés interférents et surtout des quantités de dioxines émises avec des profils différents selon les jours, l'interprétation des résultats des campagnes de prélèvement a été très compliquée et a donné lieu à plusieurs hypothèses possibles quant à l'adsorption des dioxines/furanes en phase gazeuse.

Finalement, en se basant sur les résultats d'adsorption en phases liquide et gaz, deux pistes ont été proposées pour la conception d'un dispositif de mesure de dioxines en ligne commercialisable. Toutefois, on privilégie une adsorption en phase liquide avec solvant, condition dans laquelle l'adsorption spécifique dans les micropores est favorisée, même si c'est une technique plus délicate à mettre en œuvre sur le terrain.

***Mots clés :** Environnement, Dioxines, Furanes, Mesure en ligne à l'émission, Zéolithes, MOF, Adsorption, Incinération, Matériaux poreux, Echange cationique, ...*

# Abstract

Dioxins and furans are persistent organic pollutants generated mainly by human activity and industry during combustion processes using organochlorine substances. Due to their long-range air transport and impact on human health, it is necessary to have on-line dioxin emission monitoring at stationary source. Such a control is typically required for incineration of no pre-sorted heterogeneous wastes.

The ultimate goal of METERDIOX+ project is to develop a device for on-line monitoring dioxin traces released into the atmosphere in incineration gases. The difficulty of this measurement is that toxic dioxin isomers are traces among a very complex matrix of gases where numerous other compounds may interfere. A preconcentration stage using selective adsorption will be used before mass spectrometry analysis. For this stage, an assembly of specific adsorbents is required in order to adsorb selectively targeted toxic isomers.

Two types of microporous materials have been selected for dioxin adsorption due to their physicochemical properties: zeolites and Metal -Organic Frameworks (MOF). Zeolites are particularly interesting because of their pore sizes. This type of material stays stable even in presence of water vapor and CO<sub>2</sub>, major gases emitted by combustion processes like incineration. Furthermore, thermic stability of zeolites allows us to use them in thermal-desorption.

This work is designed both to extend zeolite specific adsorption capacities to all dioxins, especially the higher chlorinated isomers, and to understand the phenomena interacting during dioxin specific adsorption.

Two types of adsorption tests have been established. On the one hand, dioxin adsorption tests in liquid phase in laboratory with isooctane as solvent, and on the other hand, dioxin adsorption tests in dynamic gas phase during sampling campaigns on waste incineration site with a very complex matrix.

Liquid phase adsorption allowed us to conclude on the effectiveness of materials studied for dioxin adsorption. Three different sizes congeners were studied. Adsorption has been after characterized by specific analysis techniques to trace adsorption mechanisms.

Adsorption enthalpies have been established by micro-calorimetry. Several NMR techniques (such as DNP) have confirmed, for the first time, dioxin adsorption in micropores without any degradation.

Adsorption efficiencies were tested in gas phase on a household waste incinerator with the same materials tested in liquid phase in laboratory. The result interpretations of the sampling campaigns have been very complicated and have given rise to several possible hypotheses for dioxin adsorption due to the complexity of the gas matrix, the amounts of dioxin/furan congeners, the presence of multiple other interfering compounds and the dioxin isomer amounts and profiles depending on the sampling day.

Finally, taking into account liquid and gas phase results, two solutions have been proposed for a future commercialized device for on-line dioxin monitoring. However, liquid phase adsorption with solvent remains more suitable as specific dioxin adsorption in micropores is effective, even if this technique is more complicated for in-the-field implementation.

**Keywords:** *Environment, Dioxins, Furans, on-line monitoring, Zeolites, MOF, Adsorption, Incineration, Porous materials, Ion exchange, ...*

# Remerciements

*" Le fruit le plus agréable et le plus utile*

*au monde est la reconnaissance" [Ménandre]*

*"La reconnaissance silencieuse ne*

*sert à personne" [Stern]*

J'adresse mes sincères remerciements à Jean-François MULLER, Professeur émérite à l'Université de Lorraine et Angélique SIMON-MASSERON, Professeur à l'Université de Haute-Alsace pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce manuscrit et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse ainsi que, Renaud DENOYEL et Frédérique CUNIN d'avoir été examinateurs de mon travail et membres de mon jury de soutenance. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Emmanuel FIANI d'avoir été membre invité.

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire LISA (Laboratoire d'instrumentation et des Sciences Analytique) et du laboratoire MADIREL (Laboratoire des Matériaux divisés, Interfaces, Réactivités et Electrochimie). Je tiens tout d'abord à remercier mes deux responsables Yves ZEREGA et Oliver SCHÄF pour leurs aides et soutiens. Outre l'appui scientifique, ils ont toujours été là pour me donner les bons conseils professionnels et personnels afin de réussir cette thèse.

Je remercie aussi toutes les personnes qui ont permis la réalisation de cette thèse aux laboratoires LISA et MADIREL en commençant par les deux responsables : Michelle SERGENT et Renaud DENOYEL. Je remercie ainsi toute l'équipe IPCN du laboratoire LISA, Jacques et Aurika pour leurs soutiens, aides et amitiés. A tous les thésards que j'ai croisé en route au sien de notre équipe : Aurélie, Achouak et Lise. A tout le personnel du laboratoire MADIREL, spécialement Carine pour toutes les analyses DRX, Marilyne et

Zaina pour l'accueil et l'intégration au laboratoire, Philippe et Emily pour leur aide pour les analyses thermogravimétrique, Véronique pour son aide et le temps qu'elle m'a accordé pour l'utilisation de la Chromatographie à haute performance, Isabelle et Renaud pour toute la partie calorimétrie et Nicolas et Yvan responsables de l'Atelier pour leurs disponibilités, sympathies et toutes les "petites bricoles". Et finalement, à tout le personnel de MADIREL et tous les thésards que j'ai croisé en route.

Je tiens également à exprimer mes plus sincères et vifs remerciements pour tous les partenaires du Projet METERDIOX+. Cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans le financement de l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME). Je tiens d'abord à remercier son représentant Emmanuel FIANI. Mes remerciements vont ensuite à toute l'équipe de Mulhouse (Angélique, Joël, Gérald, Jean et Laétitia) pour la synthèse et la mise en forme des matériaux mais aussi pour nos discussions scientifiques enrichissantes et le partage des connaissances pendant mes trois ans de thèse. Je souhaite d'ailleurs bon courage à Laétitia pour sa fin de thèse. Ensuite, je tiens à remercier : le CETIAT pour les campagnes de prélèvement sur site, à Serge et Pierre mais aussi à Pierre et Davy pour leurs investissements et les discussions technique lors des campagnes ; LSEHL-CARSO, Stéphanie et Rosine, pour les analyses des cartouches après prélèvement ; SITA/Suez Environnement, Christophe, pour avoir sélectionné et facilité le déroulement des deux campagnes de terrain ; et enfin Environnement SA, Rony, pour les discussions techniques concernant la réalisation d'un dispositif de terrain.

Mes remerciements vont aussi à toute ma famille et mes amis en Tunisie qui m'ont toujours soutenu même avec la distance. Les questions que l'on me pose à chaque fois : "Alors, c'est quand que tu la soutiens cette thèse?" ou encore "Alors, comment ça avance les travaux et la rédaction?" m'ont permis de bien garder mon objectif en tête même pendant les moments les plus difficiles. Un grand merci en particulier à mes parents, mon frère et ma sœur. Malgré mon éloignement depuis de nombreuses années, leur confiance, leur tendresse et leur amour qu'ils me portent, me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Merci à mon "Madirel team" et mes compagnons : Cyrielle, Elodie, Cédric, Stéphane, Didier, Hicham, Nicolas, Thomas et Victor. Pendant mes années de thèse, vous avez toujours été là (ou pas si on tient compte des heures que Steph passe à la délégation) dans les

moments joyeux mais aussi les plus durs. Vous étiez mes collègues, certes, mais aussi ma famille marseillaise. J'en profite d'ailleurs pour souhaiter un bon courage à Cédric et Nicolas pour la fin de leurs thèses.

Un grand merci à tous mes "colocs" et à toutes les personnes que j'ai croisées pendant mes années de thèse à Marseille : Maria, Emiljia, Aurore, Elais, Jaiza, Violette, Alessandra, Thomas, Micka, Yanis, Chun, Julien et toute la famille Dugommier. Mes remerciements vont plus particulièrement à Emna Mezghani, Khaled Ben Jemaa, Yannick Bamouan, Frank Pagano et Valeska Winterhalter.

Enfin, ces remerciements ne peuvent pas s'achever sans une grande pensée pour Esther Waistell. Je voudrais te dire merci pour ton soutien pendant mes périodes de doutes et pour tes multiples encouragements répétés.

et à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront...



# Table des matières

<b>Résumé .....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>7</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre I : Généralités et contexte.....</b>	<b>21</b>
<b>I-1. Généralités sur les dioxines et furanes .....</b>	<b>21</b>
I-1.1. Présentation .....	21
I-1.2. Propriétés .....	22
I-1.3. Toxicité et estimation de la toxicité d'un mélange.....	22
<b>I-2. Origine des dioxines .....</b>	<b>23</b>
I-2.1. Les sources.....	23
I-2.2. Les voies de formation.....	25
I-2.3. Autres types de contamination .....	25
<b>I-3. Transport et contamination dans l'environnement.....</b>	<b>26</b>
I-3.1. Contamination de l'air .....	27
I-3.2. Contamination du sol.....	27
I-3.3. Contamination de l'eau .....	29
I-3.4. La contamination chez l'homme.....	30
I-3.5. Mesures de précaution.....	33
<b>I-4. Les émissions de dioxines en France .....</b>	<b>34</b>
<b>I-5. Réglementations sur les émissions de dioxines et le traitement des déchets .....</b>	<b>37</b>
I-5.1. Protocole d'Aarhus .....	37
I-5.2. La convention de Stockholm.....	38
I-5.3. Directive 2000/76/CE.....	39
I-5.4. Directive 2008/1/CE ou IPPC .....	39
I-5.5. Directive 2008/98/UE .....	40

I-5.6. Directive 2010/75/UE ou IED .....	40
I-5.7. Règlement (CE) no850/2004.....	41
I-5.8. Réglementation en France.....	41
<b>I-6. Généralités sur l'incinération .....</b>	<b>42</b>
I-6.1. Le contexte : le traitement des déchets .....	42
I-6.2. L'incinération en France, chiffres clés.....	44
I-6.3. Principe de fonctionnement d'une usine d'incinération.....	46
I-6.4. Procédés d'incinération .....	48
I-6.4.1. Les fours à grilles .....	48
I-6.4.2. Les fours tournants ou oscillants.....	49
I-6.4.3. Les fours à lit fluidisé .....	49
<b>I-7. Incinération et dioxines.....</b>	<b>50</b>
I-7.1. La matrice des gaz d'incinération .....	50
I-7.2. Réduction des dioxines des gaz d'incinération .....	52
I-7.2.1. Traitement à la source.....	52
I-7.2.2. Dépoussiérage .....	53
I-7.2.3. Traitement des acides dans les fumées.....	55
I-7.2.4. Traitement particuliers pour la dioxine .....	55
<b>I-8. Analyse des dioxines dans les gaz d'incinération .....</b>	<b>56</b>
I-8.1. La norme EN 1948.....	57
I-8.2. Le prélèvement (EN 1948-1) .....	57
I-8.2.1. Méthode à sonde refroidie.....	58
I-8.2.2. Méthode à filtre et condenseur .....	59
I-8.2.3. Méthode à dilution.....	61
I-8.3. L'extraction et la purification (EN 1948-2).....	62
I-8.4. L'identification et la quantification (EN 1948-3) .....	64
I-8.5. La norme Américaine Méthode 23 (US EPA 23) .....	65
I-8.6. Méthodes de prélèvements semi-continus .....	65
I-8.6.1. AMESA .....	67
I-8.6.2. DMS .....	68
I-8.6.3. DECS.....	68
I-8.7. Le prélèvement à temps réel .....	69
<b>I-9. Conclusion .....</b>	<b>70</b>
<b>I-10. Références bibliographiques .....</b>	<b>71</b>
 <b>Chapitre II : Les matériaux microporeux utilisés pour l'adsorption des dioxines ....</b>	 <b>81</b>

<b>II-1. Introduction .....</b>	<b>81</b>
<b>II-2. Généralités sur les matériaux poreux .....</b>	<b>82</b>
<b>II-3. Adsorbants classiques utilisés pour les prélèvements des dioxines.....</b>	<b>84</b>
II-3.1. Les adsorbants organiques .....	84
II-3.2. Les adsorbants inorganiques .....	86
II-3.3. Les charbons actifs et les adsorbants carbonés.....	86
<b>II-4. Les matériaux microporeux pour remplacer les adsorbants classiques .....</b>	<b>87</b>
II-4.1. Les zéolithes.....	88
II-4.1.1. Généralités, propriétés et applications .....	88
II-4.1.2. Synthèse .....	91
II-4.1.3. Familles de zéolithes retenues : Les faujasites.....	92
II-4.1.4. Familles de zéolithes retenues : la *BEA .....	96
II-4.1.5. Familles de zéolithes retenues : l'EMT .....	97
II-4.2. Les MOF .....	98
II-4.2.1. Généralités .....	98
II-4.2.2. Familles de MOF retenues.....	100
<b>II-5. Synthèse des matériaux utilisés.....</b>	<b>101</b>
II-5.1. Synthèse des *BEA.....	101
II-5.1.1. *BEA microcristaux.....	102
II-5.1.2. *BEA nanocrocristaux .....	102
II-5.1.3. *BEA modifiées .....	102
II-5.2. Synthèse des EMT.....	103
II-5.3. Synthèse du CPO-27-Ni.....	103
II-5.4. Synthèse du MIL-101 (Cr) .....	103
II-5.5. Synthèse et mise en forme de la FAU .....	104
<b>II-6. Caractéristiques des matériaux utilisés.....</b>	<b>104</b>
II-6.1. Caractéristiques des *BEA .....	105
II-6.1.1. *BEA microcristaux.....	105
II-6.1.2. *BEA nanocrocristaux .....	106
II-6.1.3. *BEA modifiées .....	107
II-6.2. Caractéristiques de l'EMT .....	108
II-6.3. Caractéristiques du CPO-27-Ni .....	108
II-6.4. Caractéristiques du MIL-101 (Cr) .....	109
<b>II-7. Echange cationique .....</b>	<b>110</b>
II-7.1. Introduction .....	110
II-7.2. Caractérisation de la FAU13X Na commerciale .....	111

II-7.3. Protocole de l'échange cationique .....	112
II-7.4. Caractérisation des FAU échangées.....	112
<b>II-8. Conclusion .....</b>	<b>115</b>
<b>II-9. Références bibliographiques .....</b>	<b>116</b>
<b>Chapitre III : Adsorption des dioxines en phase liquide .....</b>	<b>123</b>
<b>III-1. Introduction .....</b>	<b>123</b>
<b>III-2. Généralités sur l'adsorption .....</b>	<b>125</b>
III-2.1. Phénomènes d'adsorption.....	125
III-2.2. Adsorption physique d'un adsorbant sur un solide .....	126
III-2.3. Les isothermes d'adsorption.....	127
III-2.3.1. Méthode.....	127
III-2.3.2. Les types d'isothermes d'adsorption.....	128
III-2.3.3. Les modèles d'interprétation des isothermes d'adsorption.....	131
i) Modèle de LANGMUIR.....	131
ii) Modèle de "BET".....	132
III-2.3.4. Interprétation des isothermes d'adsorption en phase liquide .....	133
III-2.4. Les zéolithes et les dioxines .....	134
<b>III-3. Matériel et méthodes .....</b>	<b>136</b>
III-3.1. Préparation des matériaux avant utilisation.....	136
III-3.2. Protocoles et méthodes utilisés pour l'adsorption en phase liquide.....	136
III-3.2.1. Protocole des cinétiques d'adsorption .....	136
III-3.2.2. Protocole d'adsorption des dioxines .....	137
III-3.2.3. Dosage des dioxines .....	138
III-3.3. Protocoles et méthodes pour caractériser l'adsorption en phase liquide.....	140
III-3.3.1. La thermogravimétrie.....	140
III-3.3.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	141
III-3.3.3. La calorimétrie.....	143
<b>III-4. Résultats d'adsorption sur les zéolithes.....</b>	<b>146</b>
III-4.1. Cinétiques d'adsorption.....	146
III-4.2. Adsorption de la 2,3-DCDD .....	147
III-4.2.1. Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur les FAU13X Na, EMT et *BEA .....	148
III-4.2.2. Influence de la mise en forme et la composition chimique dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la *BEA .....	149
III-4.2.3. Influence du liant CMC dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la Faujasite .....	151
III-4.2.4. Influence de l'humidité dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na .....	152
III-4.3. Adsorption de la 1,4-DCDD .....	154

III-4.4. Adsorption de la 1,2,3,4-TCDD .....	155
III-4.4.1. Isotherme d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X Na .....	155
III-4.4.2. Isothermes d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur les FAU modifiées .....	156
<b>III-5. Caractérisations de l'adsorption sur la FAU .....</b>	<b>158</b>
III-5.1. Caractérisation de l'adsorption de l'isooctane sur la FAU13X Na .....	158
III-5.1.1. Analyse par thermogravimétrie .....	158
III-5.1.2. Analyse par résonance magnétique nucléaire (MAS-RMN) .....	159
III-5.2. La co-adsorption dioxine / isooctane.....	161
III-5.3. Caractérisation de l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na .....	162
III-5.3.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire .....	162
III-5.3.2. Analyse par calorimétrie .....	163
III-5.4. Caractérisation de l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X La .....	164
III-5.4.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire .....	164
III-5.4.2. Analyse par calorimétrie .....	165
<b>III-6. Résultats d'adsorption sur le MOF CPO-27-Ni.....</b>	<b>166</b>
<b>III-7. Conclusion .....</b>	<b>167</b>
<b>III-8. Références bibliographiques .....</b>	<b>168</b>
<b>Chapitre IV : Adsorption des dioxines en phase gazeuse dynamique.....</b>	<b>173</b>
<b>IV-1. Introduction.....</b>	<b>173</b>
<b>IV-2. Etude de l'adsorption en phase gazeuse au laboratoire.....</b>	<b>174</b>
IV-2.1. Le dispositif de laboratoire .....	174
IV-2.2. Le générateur de dioxines en phase gazeuse .....	175
IV-2.2.1. Fonctionnement.....	175
IV-2.2.2. Résultat : influence de la pression sur les concentrations générées .....	177
IV-2.3. Le thermo-désorbeur .....	178
IV-2.4. Le couplage chromatographe en phase gazeuse - spectromètre de masse.....	178
IV-2.5. Résultats antérieurs d'adsorption en phase gaz dynamique.....	179
<b>IV-3. Campagnes de prélèvement sur site.....</b>	<b>180</b>
IV-3.1. Introduction.....	180
IV-3.2. Matériel et méthodes.....	181
IV-3.2.1. Le préleveur .....	181
IV-3.2.2. Adaptation du préleveur .....	182
IV-3.2.3. Dispositifs de mesures complémentaires .....	183
IV-3.2.4. Choix du point d'échantillonnage .....	186
IV-3.2.5. Choix des matériaux adsorbants.....	187
IV-3.2.6. Préparation du système de prélèvement .....	188

IV-3.2.7. Préparation des cartouches d'adsorbants à tester .....	190
IV-3.2.8. Déroulement des campagnes de prélèvement .....	191
IV-3.2.9. Extraction, purification et analyse HR en laboratoire .....	193
<b>IV-3.3. Résultats .....</b>	<b>195</b>
IV-3.3.1. Conditions de prélèvement .....	195
IV-3.3.2. Recouvrement des isomères .....	196
IV-3.3.3. Analyse des phases en TEQ .....	196
IV-3.3.4. Comparaison de l'adsorption entre la XAD-2 et la FAU .....	199
IV-3.3.5. Comparaison de l'adsorption entre la FAU et la *BEA .....	199
IV-3.3.6. Influence de la taille de billes de FAU sur l'adsorption .....	201
IV-3.3.7. Influence de l'échange cationique de la FAU sur l'adsorption .....	202
IV-3.3.8. Influence du MOF MIL-101 sur l'adsorption .....	203
IV-3.3.9. Influence de la température d'adsorption .....	204
IV-3.3.10. Analyse de dioxines dissymétriques testées au laboratoire .....	205
<b>IV-4. Vers un dispositif de terrain .....</b>	<b>207</b>
IV-4.1. Introduction .....	207
IV-4.2. Adsorption en cascade .....	208
IV-4.3. Choix des phases d'adsorption .....	208
IV-4.4. Désorption thermique .....	209
IV-4.5. Design du dispositif .....	211
IV-4.5.1. Concept de base .....	211
IV-4.5.2. Dispositif adapté à l'adsorption en phase gaz .....	212
IV-4.5.3. Dispositif adapté à l'adsorption en phase liquide .....	213
<b>IV-5. Conclusions .....</b>	<b>216</b>
<b>IV-6. Références bibliographiques .....</b>	<b>217</b>
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>223</b>

# Introduction

De nos jours, la gestion des déchets ménagers représente un défi majeur pour la société. En combinaison avec le recyclage, l'incinération est considérée comme un moyen efficace pour l'élimination de tous types de déchets : les déchets municipaux, les déchets médicaux et les déchets dangereux. En effet, ce procédé permet de réduire les volumes initiaux de déchets de 20 à 30 %. Cependant, de faibles quantités de polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et de polychlorodibenzofuranes (PCDF), mieux connus comme «dioxines», sont libérées dans l'atmosphère lors de la combustion des déchets.

Les dioxines sont des composés chimiques qui font partie des polluants organiques persistants (POP). Elles sont composées de deux cycles benzéniques reliés par deux atomes d'oxygène pour les PCDD et un seul pour les PCDF. Ces molécules peuvent avoir jusqu'à huit atomes de chlore sur les cycles benzéniques. Ainsi, au total, 75 congénères de dioxines et 135 congénères de furanes existent. La toxicité des dioxines varie en fonction de la position et du nombre d'atomes de chlore. La dioxine la plus toxique est la 2,3,7,8-TCDD, mieux connu comme la dioxine de Seveso. Pour être toxique, la dioxine ou le furane doit avoir au moins 4 atomes de chlore en position 2,3,7 et 8. Ainsi, parmi les 210 congénères possibles, seuls 17 sont très toxiques.

Ayant des températures de fusion très élevées et des pressions de vapeur très faibles, les dioxines sont très stables. Elles se transportent dans les différents compartiments de l'environnement et s'accumulent facilement dans la chaîne alimentaire. Un rapport publié par l'Agence Américaine de protection de l'environnement décrit clairement les dioxines en tant que substances cancérigènes pour l'homme. En effet, les dioxines nuisent aux systèmes immunitaires et endocriniens. Une exposition constante aux dioxines peut aussi causer des problèmes de reproduction.

Ainsi les émissions de PCDD/PCDF dans l'atmosphère doivent être limitées et contrôlées, notamment les émissions issues d'incinération de déchets, car leurs taux varient selon les déchets brûlés. La directive européenne 2000/76/CE fixe un seuil d'émission de dioxine dans

les procédés d'incinération à  $0,1 \text{ ng I-TEQ} \times \text{Nm}^{-3}$ . Ces quantités sont déterminées selon des méthodes de prélèvement et d'analyse imposées par la norme européenne EN 1948.

Dans la méthode utilisée, les fumées sont prélevées isocinétiquement et la phase gaz est adsorbée sur une cartouche de XAD-2. A l'origine, la réglementation européenne a fixé la durée du prélèvement à 6-8 heures. En France, depuis 2010, les prélèvements semi-continus sur des périodes de 28 à 31 jours ont été introduits.

Après le prélèvement, les supports et les matériaux sont envoyés à des laboratoires accrédités. L'extraction est réalisée par un procédé Soxhlet. A la suite, plusieurs techniques de chromatographie sont utilisées afin d'éliminer tous les composés qui peuvent interférer. L'identification et la quantification de chaque congénère toxique de dioxine et furane sont établies grâce à un chromatographe en phase gazeuse à haute résolution (HRGC) couplée avec un spectromètre de masse haute résolution. Les taux de dioxines ne sont disponibles que trois semaines après l'analyse.

L'utilisation de matériaux spécifiques permettant une adsorption sélective des congénères toxiques peut réduire la durée de l'étape de purification. Certaines zéolithes peuvent répondre à cet objectif. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure est formée par un enchainement régulier de tétraèdres  $\text{TO}_4$  (T désigne soit un atome d'aluminium soit de silicium). Cette structure génère une microporosité ordonnée et caractérisée par des canaux et des cages réguliers qui permettent l'adsorption de petites molécules.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier l'adsorption de différents congénères de dioxines sur plusieurs types de matériaux poreux afin de déterminer leur sélectivité. Plusieurs familles et différentes mises en forme de zéolithes ont été testées. Les zéolithes standard ont également été modifiées afin d'étudier l'influence de certains paramètres physiques et chimiques dans l'adsorption des dioxines. Des premiers tests d'adsorption de dioxines sur des matériaux de type Metal-Organic-Frameworks (MOF) ont aussi été réalisés dans le cadre de ces travaux de thèse.

L'adsorption de certains congénères de dioxine sur certains types de zéolithe a été caractérisée par plusieurs techniques analytiques afin de comprendre le mécanisme d'adsorption. Les tests d'adsorption ont été réalisés à l'échelle laboratoire en phase liquide.

Dans le cadre de la thèse, des campagnes de prélèvement et de mesure sur un site d'incinération de déchets ménagers ont été réalisées afin de tester les matériaux sélectionnés au laboratoire dans l'adsorption de tous congénères toxiques de dioxines et furanes en phase gazeuse à l'émission des gaz d'incinération.

Le plan de ce manuscrit de thèse se présente de la manière suivante :

Le chapitre 1 détaille la problématique des dioxines comme polluants organiques persistants. Sont ainsi abordés leurs sources d'émission, leur propagation spatiale et dans la chaîne alimentaire et enfin les facteurs d'exposition pour les humains. Par la suite, les procédés d'incinération de déchets sont présentés. Les différentes régulations, normes, techniques de prélèvement, méthodes d'analyses concernant les mesures de dioxines et furanes sont aussi traitées dans ce chapitre.

Le chapitre 2 s'intéresse aux les matériaux utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse : leurs synthèses, leurs mises en forme et les modifications effectuées afin de changer leurs efficacités dans l'adsorption des dioxines. Les différentes techniques de caractérisation de ces matériaux sont également détaillées dans ce chapitre.

Les tests d'adsorption de dioxine en phase liquide sont détaillés dans le chapitre 3. Une classification des zéolithes par affinité avec les différents congénères de dioxines en phase liquide est établie. Les résultats de cette partie permettent de sélectionner différents matériaux testés plus tard dans le chapitre (4), lors des campagnes de prélèvements réalisés sur un site d'incinération pour adsorber les dioxines et furanes en phase gazeuse. Les techniques de prélèvement et de mesure utilisées lors des deux campagnes ainsi que tous les résultats obtenus seront détaillés dans ce chapitre.

Le chapitre (4) présente brièvement le dispositif du laboratoire permettant de générer en phase gazeuse des taux stables de dioxines, de réaliser l'adsorption et la thermo-désorption sur différents types de matériaux et l'analyse GC/MS. C'est un dispositif pilote du futur appareil de terrain. Seuls quelques paramètres sont étudiés afin d'optimiser la génération des dioxines. Le chapitre 4 aborde ensuite les campagnes de terrains dans lesquelles les adsorbants sélectionnés au laboratoire sont testés. Nous justifions le choix des matériaux et du point de prélèvement, décrivons le matériel de prélèvement ainsi que les différentes méthodes utilisées jusqu'à l'identification et la quantification des dioxines. Puis les

principaux résultats obtenus sont présentés et comparés. Enfin, deux concepts pour un éventuel appareil de terrain sont donnés dans ce dernier chapitre.

Ces travaux de thèse ont été effectués dans le cadre d'un projet réunissant deux universités et plusieurs entreprises et laboratoires. L'objectif de ce projet est de construire un dispositif de terrain permettant la mesure en ligne et en temps réel de dioxines et furanes à l'émission des sources fixes comme les unités d'incinération d'ordures ménagères. Ce projet « Mesure en ligne de dioxines à l'émission de sources fixes - Prise en compte de la complexité de la matrice d'effluents » est financé par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME ; Project METERDIOX+ ; 1281C0038). Ce programme de travail avait déjà bénéficié d'un premier soutien financier de l'ADEME et du Programme Ecotechnologies et Développement Durable de l'ANR (Agence Nationale de la Recherche).

La grande partie des matériaux utilisés dans les travaux de cette thèse a été synthétisée, mise en forme et caractérisée par l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) de l'Université de Haute-Alsace. Les campagnes de prélèvement ont nécessité la contribution de plusieurs partenaires : SITA/Suez Environnement (Paris, la Défense) pour la mise à disposition d'une unité d'incinération, incluant la supervision des campagnes ; le Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques (CETIAT) (Villeurbanne) pour l'adaptation du préleveur et la réalisation des prélèvements sur site ; le Laboratoire Santé Environnement Hygiène de Lyon (LSEHL) du groupe CARSO (Vénissieux) pour l'analyse des dioxines après prélèvement ; et Environnement SA (Poissy) pour l'appui technique concernant l'industrialisation d'un futur appareil de terrain.

# Chapitre I : Généralités et contexte

## I-1. Généralités sur les dioxines et furanes

### I-1.1. Présentation

Par le terme "dioxine", on désigne un membre de deux familles de composés aromatiques polychlorés : les polychlorodibenzoparadioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF). Il s'agit de composés organiques inodores et incolores qui contiennent du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et un ou plusieurs atomes de chlore. Les furanes se différencient des dioxines par la présence d'un seul atome d'oxygène pontant les deux cycles aromatiques (Figure 1).

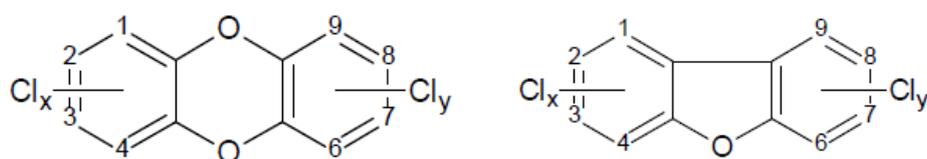


Figure 1 : Formules chimiques des dioxines et furanes

Selon la position des atomes de chlore, on peut distinguer 75 isomères possibles du polychlorodibenzo-para-dioxine (PCDD) et 135 isomères du polychlorodibenzofuranes (PCDF). La nomenclature de ces 210 congénères, selon le nombre d'atome de chlore par molécule, est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Nomenclature des dioxines et furanes selon le nombre d'atome de chlore

Nombre d'atomes de chlore	1	2	3	4	5	6	7	8
Préfixe	Mono (M)	Di (D)	Tri (Tr)	Tétra (T)	Penta (Pe)	Hexa (Hx)	Hepta (Hp)	Octa (O)
Nombre d'isomères de PCDD	2	10	14	22	14	10	2	1
Nombre d'isomères de PCDF	4	16	28	38	28	16	4	1

La taille (la largeur) de la dioxine dépend du nombre et de la position des atomes de chlore. Les différentes tailles des PCDD en angströms, établies par [Jager2004] sont données dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Dimension dynamique des différents congénères de PCDD selon le nombre et la position des atomes de chlore**

Congénère	Dimension dynamique (Å)
DD	7,4
1-MCDD	8,6
2-MCDD	7,4
1,2-DCDD	8,6
1,3-DCDD	8,6
1,4-DCDD	9,9
2,3-DCDD	7,4
1,2,3-TrCDD	8,6
1,2,4-TrCDD	9,9
1,2,3,4-TCDD	9,9

## I-1.2. Propriétés

La liaison des atomes de chlore avec les atomes de carbone rend ces molécules organiques très stables et très peu biodégradables, ce qui confère aux dioxines une durée de demi-vie (durée nécessaire à la diminution de la concentration d'un facteur 2) de quelques dizaines d'années au niveau des sols. Elles sont plus rapidement dégradées (de quelques heures à quelques jours) par la lumière et certains micro-organismes du sol [INERIS2006].

Les dioxines ont des pressions de vapeur saturante faibles à très faibles, liées entre autre au nombre de chlore. Par exemple, la pression de vapeur saturante est de  $3,9 \times 10^{-4}$  Pa pour la 2,3-DCDD,  $6,4 \times 10^{-6}$  Pa pour la 1,2,3,4-TCDD,  $2,0 \times 10^{-7}$  Pa pour la 2,3,7,8-TCDD,  $5,1 \times 10^{-9}$  Pa pour la 1,2,3,4,7,8-HCDD et  $5,0 \times 10^{-10}$  Pa pour l'OCDD [DelleSite1997], [INERIS2006]. Ces valeurs sont indicatives à prendre comme ordre de grandeur. Elles peuvent légèrement différer selon la méthode de mesure utilisée par différents auteurs.

## I-1.3. Toxicité et estimation de la toxicité d'un mélange

Les dioxines sont toxiques pour l'environnement et la santé de l'être humain. La toxicité des différents isomères varie fortement selon la position des atomes de chlore.

La 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine, notée 2,3,7,8-TCDD, est la plus toxique. 17 autres dioxines et furanes parmi les 210 existantes, ayant entre 4 et 8 atomes de chlore dont 4 au moins en position 2,3,7,8, sont les principaux responsables de la toxicité d'un mélange de différents isomères.

Un équivalent toxique pour chaque isomère ainsi qu'un système de calcul d'Equivalence Toxique pour un mélange d'isomères ont été mis au point initialement en 1989 par l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN), puis en 1997 par l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS). En 2005, l'OMS a réévalué les facteurs TEF des isomères [VandenBerg2006]. Un facteur 1 000 sépare la plus de la moins toxique.

La méthode TEQ se sert donc de la toxicité de chaque isomère par rapport à l'isomère le plus toxique, la 2,3,7,8-TCDD, dont le facteur d'équivalent toxique (TEF) est par définition égal à 1. L'équivalent toxique (TEQ) d'un mélange est calculé en additionnant la quantité des différents isomères présents après les avoir multipliés par leur TEF.

## I-2. Origine des dioxines

### I-2.1. Les sources

Les dioxines et les furanes sont formés, lors d'une combustion, généralement en présence d'une source contenant du carbone, de l'oxygène et du chlore. Les origines sont naturelles ou anthropiques à deux niveaux différents, individuel/domestique ou industriel.

Comme procédés de combustion, on peut citer :

- L'incinération des déchets ménagers et industriels.
- La métallurgie, la sidérurgie (agglomération de minerai de fer, production d'acier) et les cimenteries.
- La combustion industrielle et résidentielle de bois et de charbon.
- Les émissions des moteurs automobiles.
- L'incinération des boues dans les stations d'épuration.

Les dioxines et furanes peuvent également se former lors de la synthèse de composés aromatiques chlorés ou bien lors de réactions photochimiques en présence de la lumière [Schreiner1997] , [Wu2005] , [Wu2008].

Comme processus chimiques de formation de ces composés, on peut citer :

- L'industrie de la papeterie et du blanchiment de la pâte à papier.
- L'industrie chimique fabriquant des pesticides et des herbicides.

Comme autres émetteurs de dioxines on peut citer les incendies, les feux de forêts ainsi que les activités volcaniques.

On peut classer les sources d'émission de dioxines et furanes dans l'atmosphère selon deux types : les sources fixes et les sources diffuses.

Les sources fixes résultent essentiellement des procédés industriels et sont bien identifiées. Les quantités et la composition de PCDD/PCDF émises dans l'atmosphère sont propres à chaque type de source fixe. Ainsi, en cas de contamination, il reste possible souvent de retrouver la source de cette contamination [Lee2005]. Les PCDD/PCDF dans le cas des procédés d'incinération se forment principalement lors de la combustion à de très hautes températures [INSERM2000]. Ces composés peuvent également se former au cours du refroidissement des gaz après combustion. Dans le cas de déchets particuliers, les dioxines peuvent être déjà présentes avant combustion. Après synthèse, les PCDD/PCDF se retrouvent majoritairement dans les cendres et sur les particules de petites tailles. Bien que dépendant des déchets, la distribution des congénères toxiques de dioxines et furanes reste représentative d'un incinérateur à un autre [Briois2002].

Contrairement aux sources fixes, les sources diffuses ne sont pas facilement contrôlables. Les principales sources diffuses d'émission de PCDD/PCDF sont le trafic routier et les feux/incendies : du simples feux domestique dans le jardin aux feux de forêts. Dans plusieurs cas, les sources diffuses peuvent être la cause de formation de quantités de dioxines plus élevées que les sources fixes. En effet, la combustion de déchets domestiques en plein air, par exemple, favorise fortement la production des PCDD/PCDF. La combustion des déchets ménagers en plein air peut produire jusqu'à  $3,6 \text{ ng TEQ} \times \text{Nm}^{-3}$  [Wevers2004]. Cette valeur

est nettement supérieure aux quantités émises par les Usines d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM).

## I-2.2. Les voies de formation

Dans les procédés thermiques, on peut distinguer trois voies possibles pour la formation des PCDD/PCDFs :

- **La voie homogène** : La formation de dioxines et furanes est réalisée à partir de précurseurs gazeux à hautes températures (entre 500 et 800 °C). Cette voie reste minoritaire dans les émissions de PCDD/PCDF comparée à la voie hétérogène [Everaert2002].
- **La voie hétérogène** : La formation de dioxines et furanes est réalisée à partir de précurseurs gazeux réagissant à la surface des cendres volantes.
- **La synthèse de novo** : La formation de dioxines et furanes, dans ce cas, est réalisée à partir de carbone présent dans les cendres et la matrice des gaz (O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl) à faibles températures (entre 200 °C et 400 °C) [Stanmore2002].

La formation par voie homogène est obtenue par un réarrangement de précurseurs chlorés à hautes températures. Certains composés, comme les chlorobenzènes, peuvent se transformer en dioxines par voie homogène. La formation par voie hétérogène est une réaction catalytique qui a lieu sur les cendres et/ou les petites particules présentes dans la matrice des gaz de combustion. La *synthèse de novo* est la seule voie donnant des taux stables de PCDD/PCDF lors de l'incinération [Visez2005]. La formation de dioxines, dans ce cas, est due à l'oxydation et la chloration de carbone présent dans les cendres et la matrice des gaz.

## I-2.3. Autres types de contamination

Comme contaminations tristement historiques, on peut citer l'agent orange et l'accident de Seveso.

L'agent orange est un herbicide qui a été largement utilisé par l'armée américaine pendant la guerre du Vietnam entre 1962 et 1971. Il s'agit d'un mélange de deux molécules herbicides, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et l'acide 2,4,5-

trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T), découvertes dans les années 1940 par des équipes de recherches britanniques et américaines. Connue à l'époque par ses effets néfastes sur la végétation, le produit était épandu par avion au-dessus des forêts vietnamiennes pour détruire les récoltes. Environ 25000 tonnes d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et 20000 tonnes d'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique ont été utilisées pendant cette période de guerre. On a découvert plus tard que la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-para-dioxine (la dioxine de Seveso) était présente parmi les impuretés dérivant de la fabrication du 2,4,5-T et donc présente dans l'agent orange. Plusieurs types de maladies comme le cancer ont été observés [Sawerysyn2006] ainsi que des malformations chez les nouveaux nés.

L'accident de Seveso a eu lieu, en Italie près de Milan, le 10 Juillet 1976 dans une industrie chimique fabriquant le 2,4,5-trichlorophénol utilisé surtout comme bactéricide et herbicide. L'origine de l'incident était une forte augmentation anormale de la température du réacteur chimique. Une grande quantité (entre 1 et 5 kg) de 2,3,7,8-TCDD a été libérée dans l'atmosphère sur un diamètre de 6 Km [Mocarelli2001]. Plus de 18 % de la population dans cette région ont été touchés par des problèmes hépatiques.

D'autres types de contaminations ont été observés surtout chez les animaux d'élevage. On peut citer le cas des producteurs d'œufs en Belgique en 1999. Après les recherches effectuées dues au comportement anormal des poulets, il s'est avéré que la nourriture était contaminée par la dioxine. Cette contamination provenait de la graisse ajoutée aux aliments. Cette graisse était contaminée par des polychlorobiphényles (PCB) mélangés volontairement à la nourriture.

## I-3. Transport et contamination dans l'environnement

Après l'émission dans l'atmosphère, du fait de leurs propriétés physico-chimiques et leur transport, les dioxines et furanes sont ensuite repartis dans les différents compartiments de l'environnement. Tous peuvent être la cible d'une contamination aux PCDD/PCDF. Les dioxines et furanes peuvent ainsi se retrouver dans l'air, dans l'eau et au sol.

## I-3.1. Contamination de l'air

Les quantités de dioxines et furanes dans l'air sont très faibles. Cependant, ces polluants peuvent être transportés dans l'atmosphère bien loin des sources d'émission. Leur parcours dans l'air est connu : ils sont formés dans les milieux chauds dû à des fortes activités humaines et se déplacent vers les milieux froids. Des recherches, dans ce domaine, ont montré que les populations qui habitent dans l'Arctique, loin de toute source d'émission, ne sont pas à l'abri de dioxines. En effet, les PCDD/PCDF libérés en Amérique du Nord migrent vers cette région **[Lohmann1998]**.

Le transport des dioxines dans l'air dépend de leur répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Cette répartition est liée à plusieurs facteurs :

- Les propriétés physico-chimiques des dioxines mises en jeu : leur masse molaire, leur pression de vapeur saturante, leur solubilité dans l'eau et les solvants organiques.
- Les propriétés des particules portant les PCDD/PCDF : la distribution des tailles, le pourcentage de l'humidité, la composition chimique des particules ...
- Les conditions météorologiques : la température, l'humidité, le vent ...

Concernant les propriétés des particules portant les dioxines, une étude a été réalisée lors des prélèvements effectués en présence du vent. Les résultats montrent que plus de 80 % de la concentration totale en PCDD/PCDF est associé aux particules de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  **[Chao2003]**. De plus, les dioxines dans la phase gazeuse sont plus dégradées par des réactions de photolyse que celles présentes sur les particules. Les temps de demi-vie sont plus faibles pour les congénères peu chlorés. En conséquence, les molécules fortement chlorées se déposent de préférence sur les sols et les végétaux.

Après transport dans la phase gazeuse, les dioxines se posent sous forme de particules sèches ou humides contaminant ainsi le sol, les sédiments et l'eau **[INERIS2006]**.

## I-3.2. Contamination du sol

La contamination du sol par les PCDD/PCDF est liée à la présence de sources d'émission dans la zone. Les dioxines sont très persistantes dans les sols. La durée de vie de la 2,3,7,8-TCDD dans le sol est de 10 ans. Des études ont montré que les dioxines ne migrent pas en profondeur dans les sols. La migration dans la végétation à partir du sol est aussi très faible

[Bliefert2008]. La distribution des PCDD/PCDF dans le sol en fonction de la profondeur est donnée sur la Figure 2.

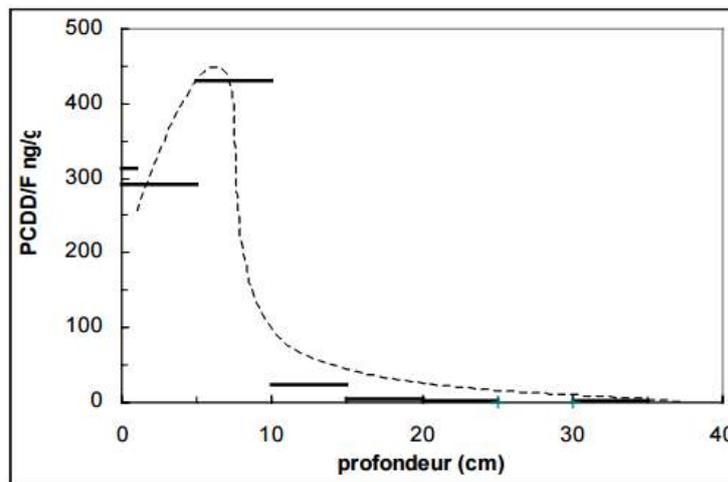


Figure 2 : Distribution des PCDD/PCDF dans le sol en fonction de la profondeur

Les dioxines et furanes peuvent se déposer sur le sol sous forme gazeuse sèche ou particulaire sèche ou humide. Elles sont ensuite adsorbées sur des particules du sol du fait de leur faible solubilité dans l'eau.

Le sol est composé d'une fraction minérale et une fraction organique. Ces fractions représentent environ 95 % pour la partie minérale et 5 % pour la partie organique en poids sec. Des travaux réalisés, sur des sols riches en matière organique, montrent que le relargage des dioxines est accentué avec la présence de déchets organiques [Kim2002].

Les quantités de PCDD/PCDF dans les sols sont généralement faibles : environ 1 à 2 pg I-TEQ  $\times$  g<sup>-1</sup> de sol sec. En revanche, les quantités de dioxines en forêt peuvent être plus élevées. Cette teneur est due à la fermentation naturelle à partir de la matière organique et des précurseurs du chlore [Hoekstra1999]. Les quantités peuvent atteindre les 100 pg I-TEQ  $\times$  g<sup>-1</sup> de sol sec.

Plusieurs cas de contamination des sols ont été repérés. Les analyses de sol, proche d'un incinérateur de déchets hospitaliers en Espagne, ont montré une contamination aux PCDD/PCDF. Les principaux congénères retrouvés sont le 2,3,7,8-TCDF et les deux OCDD/OCDF. Ces composés sont principalement formés lors de la combustion [Jimenez1996]. Quelques autres cas de contaminations sur des sites peuvent être cités, notamment, un sol à côté d'une scierie en Finlande et un site produisant un herbicide (Silvex 7) aux Etats-Unis avec des taux de PCDD/PCDF de l'ordre de 2 mg I-TEQ  $\times$  g<sup>-1</sup> de sol sec.

L'analyse des sols se fait en se basant sur la méthode US EPA Méthode 1613 B (octobre 1994) [EPA1613]. Le principe général de la méthode repose sur les étapes classiques d'extraction, purification, concentration, identification et quantification détaillés par la suite dans la norme EN 1948. Les performances de cette méthode peuvent atteindre  $10 \text{ ng} \times \text{kg}^{-1}$  pour les sols.

### I-3.3. Contamination de l'eau

Les PCDD/PCDF contaminent les eaux douces lors de l'érosion des sols et les rejets anthropiques. Etant donné leurs propriétés physico-chimiques, les dioxines se retrouvent essentiellement sur les particules en suspension et dans les sédiments et la matière organique dissoute. Les concentrations de dioxines libres dissoutes dans l'eau restent très faibles. Les eaux de surfaces perdent leur charge en dioxines par sédimentation des particules, par volatilisation (seulement pour les faibles concentrations de dioxines dissoutes) ou par photodégradation, un processus dont l'efficacité diminue lorsque la profondeur augmente.

Le dosage des PCDD/PCDF dans l'eau se fait selon la norme ISO 18073 [ISO18073]. Il concerne les eaux et les eaux usagées (contenant moins de 1 % de matières solides). Pour éviter les phénomènes interférents comme la photodégradation, il est nécessaire d'utiliser le téflon comme matière pour conserver les échantillons à l'abri de la lumière pendant toutes les étapes d'analyse. Il est nécessaire aussi d'utiliser des montages blancs pour vérifier la non-contamination des supports et matériaux utilisés avec comme référence une eau pure.

L'analyse est réalisée selon les cinq étapes classiques : extraction, purification, concentration, identification et quantification.

L'extraction est réalisée soit par :

- Dichlorométhane en utilisant une ampoule à décanter ou un disque d'extraction en phase solide (disque SPE).
- Filtre en fibre de verre puis extraction par Soxhlet avec du toluène.

Plusieurs techniques de purification peuvent être utilisées pour éliminer le maximum des impuretés :

- Chromatographie par gel de silice.

- Chromatographie par alumine.
- Chromatographie par charbon actif.
- Extraction inverse à l'eau acide ou basique.

L'identification est réalisée, après séparation, par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne apolaire spécifique couplée à un spectromètre de masse. On identifie chaque congénères de PCDD/PCDF par comparaison du temps de rétention de pic avec celui de composés de référence. Lors de l'analyse des dioxines dans l'eau, plusieurs composés peuvent interférer : certains PCB ainsi que les pesticides chlorés.

### I-3.4. La contamination chez l'homme

En raison du transport des dioxines dans l'atmosphère, de leur présence dans les trois compartiments, et que l'homme est le dernier maillon de la chaîne alimentaire, on peut distinguer deux voies de contaminations possibles pour ce dernier :

- La voie respiratoire : les dioxines peuvent être absorbées sur des particules inhalées.
- La voie digestive : l'exposition peut se faire par ingestion directe de poussières inhalées mais surtout par ingestion indirecte à travers la chaîne alimentaire.

La voie d'exposition respiratoire reste mineure (10 %). Par contre, la contamination des aliments par le dépôt de dioxines et leur entrée dans la chaîne alimentaire est plus dangereuse (la voie par ingestion est de 90 %). Leur forte affinité pour les graisses explique leur concentration dans la chaîne alimentaire de l'homme. On les retrouve donc dans les aliments riches en graisse comme les poissons, les crustacés, le lait et les œufs. En raison d'une faible capacité de transfert des dioxines vers les tissus végétaux, les graisses végétales sont moins contaminées. La répartition des différentes catégories d'aliments dans l'exposition par voie alimentaire est donnée sur la Figure 3.

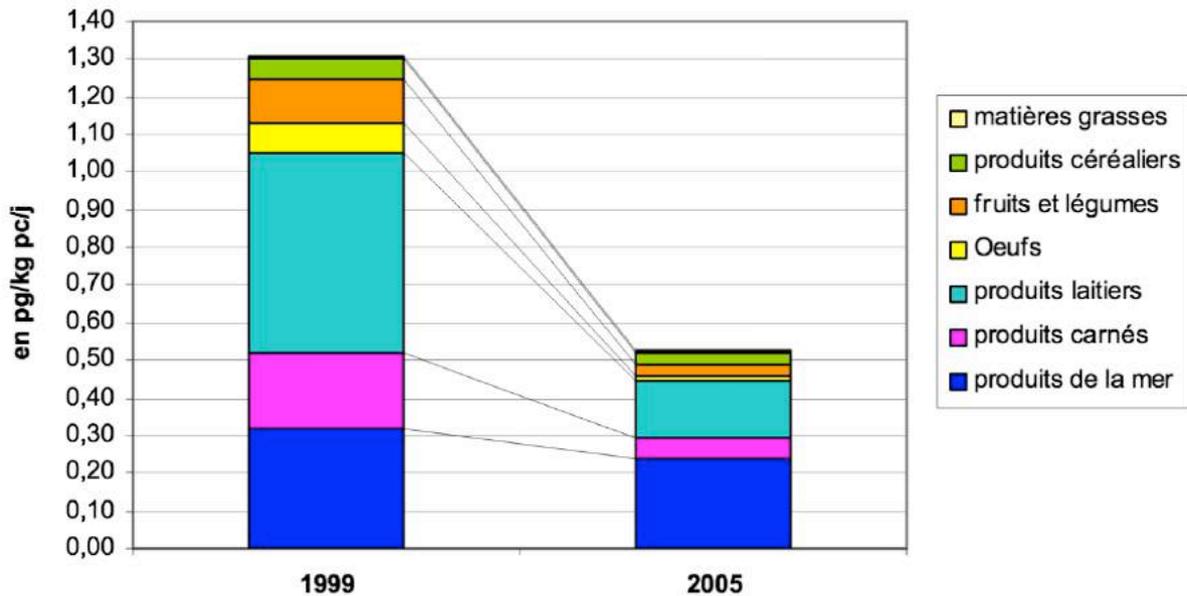


Figure 3 : Niveau d'exposition (estimés) aux PCDD/PCDF de la population en France en 1999 et 2005 pour les 7 classes d'aliments [AFSSA2005]

En France, on remarque que les produits de la mer sont les aliments contribuant le plus à l'exposition aux PCDD/PCDF ainsi que les produits laitiers avec un taux un peu moins élevé. Le taux d'exposition de la population aux dioxines et furanes, par secteur alimentaire, change d'un pays à un autre [DeMul2008]. Aux Etats-Unis, par exemple, le secteur alimentaire contribuant le plus à l'exposition aux PCDD/PCDF est la viande avec 32,2 % [Charnley2005].

Les teneurs maximales de dioxines dans les aliments (viandes, poissons, produits laitiers, œufs..) sont fixées par le règlement n° 2375/2001/CE après modification du règlement n° 466/2001/CE [EURLex2001]. Ces teneurs maximales ont été adaptées, encore une fois, en 2006 (règlement n° 1881/2006/CE) [EURLex2006] pour tenir compte des évolutions du Codex Alimentarius créé en 1963 par l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et l'OMS. Le Tableau 3 donne un récapitulatif des valeurs habituelles de teneur trouvées, dans divers aliments, en France et les valeurs limites associées fixées par la législation.

**Tableau 3 : Teneurs en dioxines habituelles et valeurs limites de la législation dans les divers aliments en**

**Tableau récapitulatif des concentrations habituelles en France et des valeurs réglementaires dans les divers aliments en France** (Ces concentrations sont exprimées en TEQ<sub>OMS</sub> pour les dioxines et furanes hors PCB dioxin-like. Une réglementation communautaire est en cours d'élaboration incluant les PCB dioxin-like).

Aliments	Concentrations habituelles	Valeurs réglementaires
<b>Eau</b>	Inf. à 1 pg/l sauf OCDD (1-100 pg/l)	
<b>Viande bovine et ovine</b>	Inf. à 1 pg/g MG (0,2 à 0,6 pg/g MG)	3 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses
<b>Volailles et gibier d'élevage</b>	0,6 pg/g MG	2 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses
<b>Porc</b>	0,19 pg/g MG	1 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses
<b>Lait</b>	0,65 pg TEQ/g MG	3 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses
<b>Œufs de poules et ovoproduits</b> - poules au sol - poules en bâtiments	1,5 à 5,5 pg/g MG 0,3 à 1 pg/g MG	3 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses l'excepté les œufs de poules en libre parcours ou d'élevage semi-intensif jusqu'au 1er janvier 2004)
<b>Poissons*</b> - fruites de pisciculture - poissons de mer - saumons et poissons marins d'élevage - moules et coquillages - crustacés	0,02 à 0,5 pg/g p.f. (moy. 0,2 pg/g p.f.) 0,01 à 5,9 pg/g p.f. (moy. 0,3 pg/g p.f.) 0,05 à 1,4 pg/g p.f. (moy. 0,6 pg/g p.f.) 0,01 à 52 pg /g p.f. (moy. 1,34 pg/g p.f.) 0,1 à 3,2 pg/ g p.f. (moy. 0,8 pg/g p.f.)	4 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de poids frais
<b>Foie et produits dérivés</b>	0,97 à 10,36 pg/g MG	6 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses
<b>Huiles et graisses</b> Graisses animales : - de ruminants - de volailles et gibier d'élevage - de porcs - graisses d'animaux mixtes  Huile végétale Huile de poisson destinée à l'alimentation humaine	Moy. 0,04 pg/g MG	3 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses 2 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses 1 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses 2 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses  0,75 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses 2 pg TEQ <sub>OMS</sub> /g de graisses

19

\* taux croissant avec l'âge des poissons. Les valeurs de dioxines sont exprimées par rapport au poids frais ; la norme s'applique au poids frais et pas à la matière grasse. La norme du règlement européen pour la "chair musculaire de poisson et produits de la pêche et produits dérivés" est de 4 pg TEQ<sub>OMS</sub>/g de poids frais. A l'époque du premier plan de surveillance "panier de la ménagère", cette norme n'existait pas et le laboratoire exprimait les résultats par rapport à la matière grasse pour toutes les matrices.

Pour les poissons, la teneur en dioxines croît avec l'âge. Les valeurs de dioxines sont ainsi exprimées par rapport au poids. La norme s'applique au poids frais et pas à la matière

grasse comme pour les autres aliments. La norme du règlement européen est de  $4 \text{ pg} \times \text{g}^{-1}$  de poids frais.

### I-3.5. Mesures de précaution

Pour limiter au maximum la contamination aux PCDD/PCDF, il est très recommandé aux personnes résidant sur les communes exposées aux dioxines d'adopter ces mesures de précaution :

- Eviter de consommer les produits provenant de la zone contaminée : œufs si les poules sont élevées en plein air, volailles et lapins si ces animaux sont élevés en plein air ou nourris avec des aliments récoltés dans la zone. Les laits et les produits laitiers, produits dans la zone contaminée, ne doivent pas commercialisés avant vérification de leurs teneurs en dioxines et furanes.
- Réduire la consommation de graisse animale.
- Adopter un régime équilibré et varié afin d'éviter une exposition excessive à une seule source.
- Laver soigneusement les produits végétaux à l'eau avant consommation afin d'éliminer toute sorte de contamination.
- Eviter de brûler les déchets domestiques à l'air libre dans le jardin.

Des mesures de précaution concernant l'élevage doivent aussi être prises pour éviter une contamination des animaux. En effet, plusieurs problèmes particuliers peuvent être rencontrés dans ce cas. Les animaux destinés à l'alimentation humaine peuvent être exposés aux dioxines qui se trouvent dans certains bois traités utilisés dans les bâtiments, les piquets de clôture, le matériel agricole, les matériaux des litières... Comme traitement du bois, on note le pentachlorophenol qui a été utilisé avant puis interdit depuis 2003. La préservation du bois avec des huiles usagées devrait aussi être évitée. La contamination peut venir aussi du sol. Aussi, les œufs de poules élevées en plein air peuvent avoir des fortes concentrations de dioxine.

Il faut noter qu'il existe un plan gouvernemental de surveillance environnementale autour des sites d'incinération pour mesurer les teneurs en dioxines dans l'environnement et certains

aliments. A l'origine, la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) était un service déconcentré du ministère français de l'Écologie (MEEDDM) assurant des missions relevant de ce ministère et des missions relevant du Ministère de l'Économie, de l'Industrie et de l'Emploi. Entre 2009 et 2010, cette mission a été reprise par les Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL) et les Directions Régionales des entreprises, de la concurrence, de la consommation, du travail et de l'Emploi (DIRECCTE) sauf en Île-de-France, où une direction régionale et interdépartementale de l'environnement et de l'énergie (DRIEE) a été créée au 1<sup>er</sup> juillet 2010.

Si un problème est détecté, des recommandations et des mesures complémentaires sont alors prises concernant la consommation des produits locaux. Il est aussi recommandé, dans ce cas, d'éviter la consommation de produits animaux provenant des zones reconnues comme contaminées.

L'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) considère que le nombre d'adultes exposés à des taux de PCDD/PCDF supérieurs aux valeurs limites est passé d'environ 25 % entre 2000 et 2004 à seulement 1 % entre 2006 et 2010. Cela est probablement dû aux directives et réglementations concernant les émissions de dioxines et furanes.

## I-4. Les émissions de dioxines en France

L'évolution entre 1990 et 2014 des quantités de dioxines émises en France, ainsi que de la répartition entre les différents secteurs responsables de sa formation, sont données sur la Figure 4 [CITEPA2015] , [CITEPA2015a].

A partir des années 2000, une forte diminution de la quantité totale émise de PCDD/PCDF est notée, avec une décroissance continue jusqu'en 2009, date à partir de laquelle elle reste quasi constante. En France, en 2013, les émissions de dioxines représentent une quantité de 119 g I-TEQ. Cette quantité est déterminée à partir de mesures et de calculs estimatifs.

Tous les secteurs (transformation énergie, industrie manufacturière, résidentiel/tertiaire, agriculture/sylviculture, transport routier et autres transports) contribuent aux émissions mais

dans des proportions variables. Mais du fait des mesures prises dans l'industrie, les répartitions par secteur sont très différentes entre 1990 et 2013.

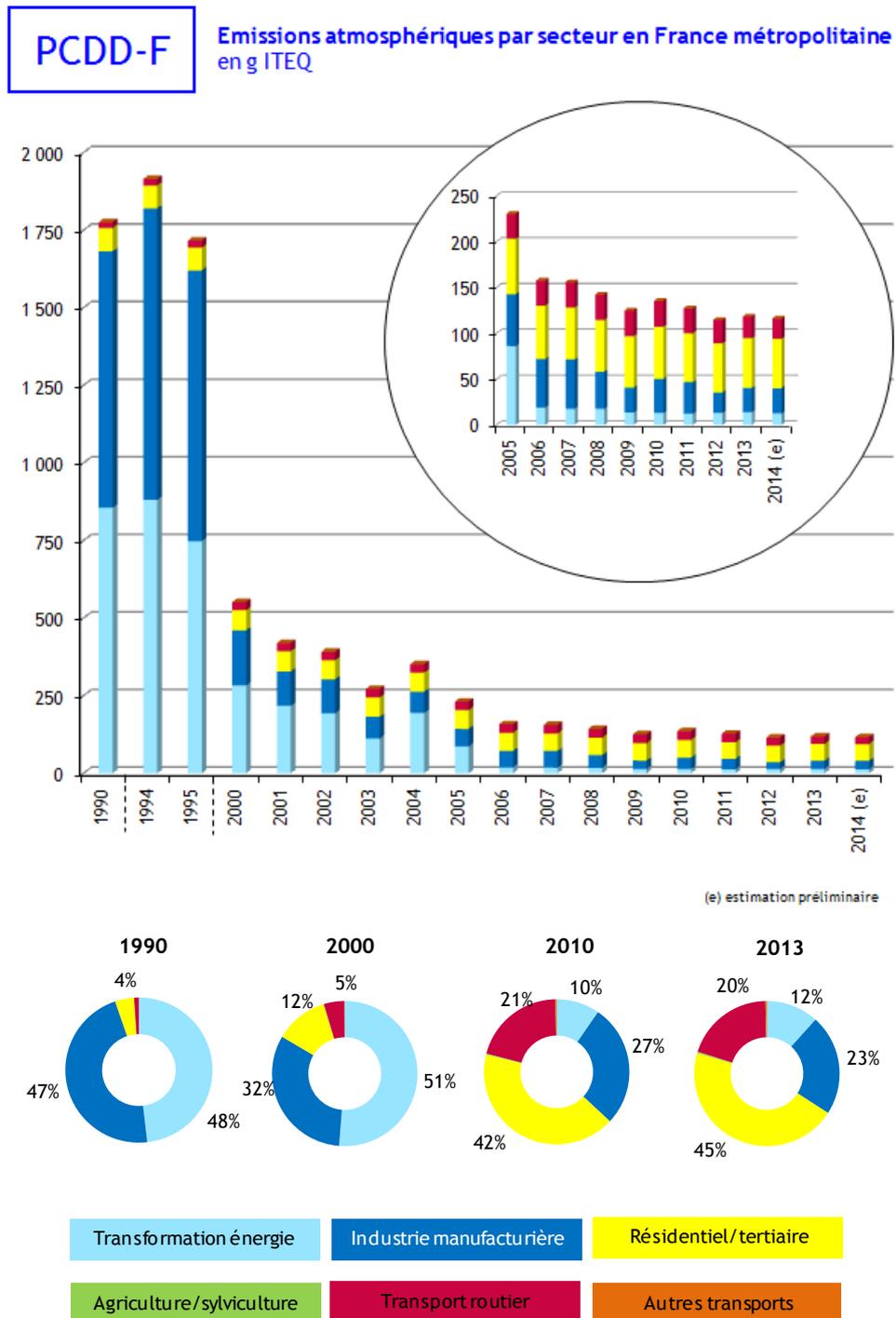


Figure 4 : Evolution des émissions de PCDD/PCDF globale et par secteur en France [CITEPA2015] , [CITEPA2015a]

Dans l'industrie manufacturière, la baisse fait suite, d'une part, aux progrès réalisés par les incinérateurs de déchets non dangereux sans récupération d'énergie et dangereux avec des mises en conformité progressives et, d'autre part, à la part croissante de l'incinération de déchets non dangereux avec récupération d'énergie. Des techniques de réduction ont été mises en application pour respecter les valeurs limites définies dans les arrêtés du 25 janvier 1991 et du 20 septembre 2002 relatifs aux déchets non dangereux **[Legifrance2002]**. Une réduction de plus de 99,9% des émissions de cet ensemble de sources est observée entre 1990 et 2013. L'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux déchets dangereux **[Legifrance2002a]** a permis quant à lui une réduction de 85 % des émissions liées à l'incinération des déchets industriels dangereux entre 1990 et 2013.

La baisse des émissions entre 2008 et 2009 s'explique par les progrès accomplis par les aciéries électriques et surtout par la baisse considérable de l'activité sur les sites de production d'agglomérés. La hausse des émissions depuis 2010 s'explique, quant à elle, par une reprise de l'activité sur ces sites. En 2012, le niveau d'émission est le plus bas observé depuis 1990, suite en partie à la fermeture du site sidérurgique de Florange fin 2011. Dans le secteur de la transformation d'énergie, la forte augmentation observée en 2004 est liée au dysfonctionnement d'un incinérateur de déchets non dangereux qui a émis à lui seul 50 g ITEQ.

Depuis 1990, les secteurs résidentiel/tertiaire, agriculture/sylviculture, transport routier et autres transports ont peu ou légèrement baissé, si l'on se réfère aux quantités émises. Le secteur résidentiel/tertiaire est passé de 75 à 54 g ITEQ entre 1990 et 2014. Il est devenu de ce fait prépondérant au fil des années. En 2013, il représente 45 % des émissions, dont 34 % sont attribués au brûlage des câbles et 11 % au chauffage particulier.

L'influence de la concentration des industries et des habitations se ressent lorsque l'on s'intéresse aux émissions répertoriées par région. Une étude mettant en jeu des données de 2000 est résumée dans le Tableau 4 **[CITEPA2005]**. L'Ile-de-France est la région qui émet le plus de dioxines. Elle totalise environ 20 % des émissions nationales. Le poids de l'Ile-de-France s'explique par la densité de sa population concentrée sur une surface restreinte, et non par sa densité d'émissions par habitant (9,32 µg/hab) qui n'est pas supérieure aux autres régions. Le Poitou-Charentes totalise un peu plus de 3 % des émissions nationales. Sa densité d'émission par habitant (10,6 µg/hab) est supérieure à celle de l'Ile-de-France.

**Tableau 4 : Emissions de PCDD/PCDF en France pour l'année 2000 répertoriées par région [CITEPA2005]**

Emissions en mg ITEQ		Emissions en µg ITEQ/ha		Emissions en µg ITEQ/hab	
Ile de France	102 506	Ile de France	85,4	Nord-Pas-de-Calais	13,9
Nord-Pas-de-Calais	55 926	Nord-Pas-de-Calais	45,1	Centre	12,4
Rhône-Alpes	48 647	Alsace	24,8	Lorraine	12,2
Provence-Alpes-Côte d'Azur	48 482	Provence-Alpes-Côte d'Azur	14,9	Alsace	11,7
Centre	30 293	Haute-Normandie	13,9	<b>Poitou-Charentes</b>	<b>10,6</b>
Lorraine	28 209	Lorraine	12	Provence-Alpes-Côte d'Azur	10,3
Bretagne	24246	Rhône-Alpes	11,2	Haute-Normandie	9,59
Pays de la Loire	21 883	Bretagne	8,93	Ile de France	9,32
Alsace	20 560	Centre	7,77	Bourgogne	8,77
Aquitaine	20 023	Pays de la Loire	6,83	Rhône-Alpes	8,63
<b>Poitou-Charentes</b>	<b>17 447</b>	<b>Poitou-Charentes</b>	<b>6,81</b>	Bretagne	8,30
Haute-Normandie	16 979	Languedoc-Roussillon	5,98	Limousin	8,17
Midi-Pyrénées	16 203	Franche-Comté	4,90	Franche-Comté	7,07
Languedoc-Roussillon	16 155	Aquitaine	4,86	Languedoc-Roussillon	7,04
Bourgogne	14 004	Picardie	4,51	Aquitaine	6,86
Picardie	8 754	Bourgogne	4,49	Pays de la Loire	6,74
Franche-Comté	7 905	Midi-Pyrénées	3,60	Midi-Pyrénées	6,34
Champagne-Ardenne	7 027	Limousin	3,44	Champagne-Ardenne	5,22
Auvergne	6 160	Basse-Normandie	3,11	Auvergne	4,69
Limousin	5 821	Champagne-Ardenne	2,74	Picardie	4,69
Basse-Normandie	5 463	Auvergne	2,37	Basse-Normandie	3,82
Corse	913	Corse	1,08	Corse	3,60

## I-5. Réglementations sur les émissions de dioxines et le traitement des déchets

Nombreux décrets et directives, concernant l'émission des dioxines et furanes, ont été pris à l'échelle mondiale, Européenne et nationale. Le but de ces législations est de diminuer les émissions des PCDD/PCDF vu leurs effets néfastes sur l'homme et l'environnement.

Dans ce contexte, on peut citer deux textes internationaux importants initiateurs de cette démarche : le Protocole d'Aarhus et la convention de Stockholm. D'autres textes clefs sont aussi cités.

### I-5.1. Protocole d'Aarhus

Le protocole d'Aarhus a été signé en 1998, faisant suite à la convention de Genève de 1979 sur la pollution atmosphérique à longue distance. Ce protocole, entré en vigueur en 2003, traite alors les émissions des polluants organiques persistants (POP). Il interdit l'utilisation et la fabrication de certains composés chimiques polluants en Europe, Amérique

du Nord et l'Asie centrale. Ces composés sont toxiques, persistants et facilement transportés sur des longues distances.

Comme composés chimiques concernés par ce protocole, on peut citer :

- Les dioxines et les furanes.
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
- Le chlordane.
- L'aldrine.
- Les PCB.
- Le lindane (HCH).
- Le toxaphène.

## I-5.2. La convention de Stockholm

Le but de la Convention de Stockholm est de protéger l'homme et l'environnement des polluants organiques persistants et de leurs effets néfastes.

Le Conseil du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a proposé en 1997 l'établissement d'une convention pour limiter et éliminer le maximum des polluants organiques persistants. Les négociations concernant cette problématique, qui ont eu lieu en 2000 à Johannesburg, ont contribué à la signature de la Convention de Stockholm le 22 mai 2001. Celle-ci est entrée ensuite en vigueur le 17 mai 2004 après avoir obtenu les 50 ratifications nécessaires.

La Convention de Stockholm oblige les pays concernés à prendre les mesures nécessaires pour réduire les émissions des POP dans plusieurs domaines :

- Les POP résultant d'une production et/ou une utilisation intentionnelles.
- Les POP résultant d'une production et/ou une utilisation non-intentionnelles.
- Les POP résultant des rejets de stocks et de déchets.

La Convention de Stockholm vise principalement 12 substances considérées comme les plus problématiques des polluants organiques persistants. Ces substances regroupent les pesticides (aldrine, chlordane, dieldrine, DDT, endrine, heptachlore, mirex, toxaphène), les

produits chimiques industriels (hexachlorobenzène (HCB) et Polychlorobenzène (PCB)) et les sous-produits de l'industrie (les dioxines et les furanes).

La France a signé la convention de Stockholm avec les 90 autres pays le 23 mai 2001. Elle a ratifié la Convention le 16 février 2004. La Convention de Stockholm est entrée en vigueur en France le 17 mai 2004.

### I-5.3. Directive 2000/76/CE

Dans la Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 relative à l'incinération des déchets, l'Europe fait un pas pour le contrôle des émissions issues de l'incinération et la co-incinération de déchets municipaux et industriels dangereux [EURLex2000]. Cette directive est le résultat de la révision de la Directive 89/369/CEE du Conseil, du 8 juin 1989, concernant la prévention de la pollution atmosphérique en provenance des installations nouvelles d'incinération des déchets municipaux [EURLex1989] et de la Directive 89/429/CEE du Conseil, du 21 juin 1989, concernant la réduction de la pollution atmosphérique en provenance des installations existantes d'incinération des déchets municipaux [EURLex1989a].

« L'Union européenne (UE) fixe des mesures visant à prévenir ou réduire la pollution de l'air, de l'eau et du sol résultant de l'incinération et de la co-incinération des déchets, ainsi que les risques pour la santé humaine qui en résultent. Ces mesures imposent notamment l'obtention d'un permis pour les installations d'incinération ou de co-incinération et des limites d'émission pour certaines substances polluantes rejetées dans l'atmosphère et dans les eaux. »

Les modifications et corrections successives à la directive 2000/76/CE ont été intégrées au texte de base depuis, prenant en compte les avancées technologiques des incinérateurs et des moyens de mesure.

### I-5.4. Directive 2008/1/CE ou IPPC

La Directive 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 janvier 2008, relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution, définit des obligations que les activités industrielles et agricoles à fort potentiel de pollution doivent respecter. L'objectif

est de minimiser à la fois les émissions polluantes dans l'atmosphère, les eaux et les sols, ainsi que les déchets [EURLex2008].

## I-5.5. Directive 2008/98/UE

Dans la Directive 2008/98/UE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008, relative aux déchets et abrogeant certaines directives, il est acté que : La production de déchets est un sous-produit inévitable et malheureux de l'activité économique et de la croissance. Ce cycle peut être rompu grâce aux technologies modernes et à une gestion raisonnée [EURLex2008a]. Le traitement des déchets de l'Union européenne (UE) est placé dans un cadre légal. Elle vise à protéger l'environnement et la santé humaine par la gestion des déchets en mettant l'accent sur des techniques de valorisation et de recyclage. Ceci permet de réduire l'utilisation des ressources en général.

## I-5.6. Directive 2010/75/UE ou IED

La Directive sur les Emissions Industrielles, ou Industrial Emission Directive (IED) du 24 novembre 2010 (Directive 2010/75/UE) [EURLex2010], définitivement adoptée le 8 novembre 2011 par le conseil des Ministres de l'Union Européenne, remplace et renforce la directive Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC).

Cette directive regroupe en un seul texte la législation européenne relative aux émissions des grandes installations industrielles de combustion, aux incinérateurs, aux émissions de solvants, ... L'objectif premier est la prévention de la pollution. Un de ses principes directeurs est le recours aux meilleures techniques disponibles (MTD), à la fois au niveau du procédé que des techniques de mesure, afin de prévenir les pollutions de toutes natures. Elle impose aux États membres de fonder les conditions d'autorisation des installations concernées sur les performances des MTD.

La transposition de la directive IED en droit français (comme pour tous les autres membres de la communauté Européenne) s'est faite. La directive est entrée en vigueur le 6 janvier 2011. Les dispositions succédant à celles de la directive IPPC sont entrées en application au 7 janvier 2013 pour les installations nouvelles à cette date et au 7 janvier 2014 pour les installations existantes déjà visées par la directive IPPC.

## I-5.7. Règlement (CE) no850/2004

Le Règlement (CE) no850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 avril 2004, concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE, a pour but la protection de la santé et l'environnement des polluants organiques persistants.

L'objectif est la mise en place d'un cadre réglementaire pour la protection de la santé humaine et l'environnement contre ces polluants organiques persistants. Il interdit, ou limite, la production, la mise sur le marché et l'utilisation des composés concernés par la convention de Stockholm. Il définit également les règles relatives à la gestion des stocks et des déchets contenant des POP.

## I-5.8. Réglementation en France

Les émissions des polluants organiques persistants en France, comme les dioxines, sont données et classées par le Registre Français des Emissions Polluantes **[IREP]**. Ce registre regroupe les données concernant les émissions dans tous les compartiments de l'environnement. Il permet l'utilisation de ces données pour réduire les émissions des polluants par l'industrie, améliorer la qualité de l'air et prouver le respect de la France vis à vis à ses engagements européens et internationaux.

Les données regroupées par le Registre Français des Emissions Polluantes sont transmises dans le cadre du protocole européen sur le registre des rejets et transferts de polluants (European Pollutant Release and Transfer Register).

La Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 a été transposée en droit Français non-seulement par l'Arrêté du 20 septembre 2002, relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux **[Legifrance2002]**, mais aussi par l'Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux **[Legifrance2002a]**.

Le seuil limite d'émission de dioxines et furanes est fixé à  $0,1 \text{ ng} \times \text{Nm}^{-3}$  ITEQ. Les échantillons analysés sont constitués de prélèvements issus des gaz, réalisés sur une période d'échantillonnage de six à huit heures avec une mesure annuelle. Les mesures en semi-continu ont été aussi introduites. Les échantillons analysés sont constitués de prélèvements de gaz sur une période d'échantillonnage de quatre semaines. Une durée de prélèvement

inférieure peut être définie par l'arrêté d'autorisation, notamment lorsque la sensibilité du milieu récepteur le justifie. Ces deux arrêtés fixent également des réglages et des conditions d'incinération afin de réduire la formation des dioxines et furanes.

Le dernier texte en vigueur est l'Arrêté du 18 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux et l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux **[Legifrance2012]**.

## I-6. Généralités sur l'incinération

### I-6.1. Le contexte : le traitement des déchets

Force est de constater que la quantité d'ordures ménagères a augmenté rapidement au fil des années. En France, cette quantité a doublé en 40 ans, de 1960 à 2000. Depuis 2000, elle diminue : elle passe d'environ 350 à 310 kg/hab entre 2000 et 2010.

Pour l'année 2013, la répartition du traitement des déchets municipaux, par mode de traitement et par état membre dans l'Union Européenne, est donnée dans le Tableau 5 **[CEEurostat2015]**. Seulement 17 % des déchets ménagers sont compostés et 21 % recyclés. 28 % sont mis en décharge et 34 % sont brûlés dans les incinérateurs **[ADEME2014a]** , **[CEEurostat2015]**.

**Tableau 5 : Répartition du traitement des déchets municipaux par catégorie de traitement et par état membre en 2013 dans l'Union Européenne [CEurostat2015]**  
**Déchets municipaux, 2013**

	Produits, (kg par personne)	Traités, (kg par personne)	Déchets municipaux traités, en %			
			Recyclés	Compostés	Incinérés	Mis en décharge
UE	481	470	28%	15%	26%	31%
Belgique	439	440	34%	21%	44%	1%
Bulgarie	432	428	25%	3%	2%	70%
Rép. tchèque	307	307	21%	3%	20%	56%
Danemark	747	747	28%	17%	54%	2%
Allemagne*	617	617	47%	17%	35%	0%
Estonie	293	253	14%	6%	64%	16%
Irlande	586	531	34%	6%	18%	42%
Grèce	506	506	16%	4%	0%	81%
Espagne	449	449	20%	10%	10%	60%
France	530	530	21%	17%	34%	28%
Croatie	404	396	14%	2%	0%	85%
Italie	491	474	26%	15%	21%	38%
Chypre	624	624	12%	9%	0%	79%
Lettonie	312	312	11%	6%	0%	83%
Lituanie	433	421	21%	8%	7%	64%
Luxembourg	653	653	28%	20%	35%	17%
Hongrie	378	378	21%	5%	9%	65%
Malte	570	526	6%	5%	0%	88%
Pays-Bas	526	526	24%	26%	49%	1%
Autriche	578	550	24%	35%	37%	4%
Pologne	297	249	16%	13%	8%	63%
Portugal	440	440	13%	13%	24%	50%
Roumanie	272	220	3%	0%	0%	97%
Slovénie	414	287	55%	7%	1%	38%
Slovaquie	304	278	4%	8%	12%	77%
Finlande	493	493	19%	13%	42%	25%
Suède	458	458	33%	16%	50%	1%
Royaume-Uni	482	476	28%	16%	21%	35%
Islande	345	345	37%	8%	6%	49%
Norvège	496	489	24%	16%	58%	2%
Suisse	702	702	34%	17%	49%	0%
Monténégro	507	450	1%	0%	0%	99%
Anc. Rép. yougo. de Macédoine	384	384	0%	0%	0%	100%
Serbie	336	268	0%	0%	0%	100%
Turquie	406	336	0%	1%	0%	99%
Bosnie- Herzégovine	311	234	0%	0%	0%	100%

La somme des opérations de traitement peut ne pas être égale à 100% en raison des arrondis.  
Les données de l'Allemagne, de l'Irlande, de la Grèce, de l'Espagne, de la France, de Chypre, du Luxembourg, de la Pologne, de la Roumanie et de la Turquie sont des estimations pouvant faire l'objet de révisions.  
\* Allemagne: les données relatives à l'incinération incluent le traitement en vue de l'élimination.

Ces différents modes de traitement des déchets n'ont pas tous le même potentiel de pollution :

- **Le recyclage** : Ce mode de traitement permet de conserver l'énergie contenue dans les déchets pour un nouvel usage. Le taux de recyclage en France reste faible en comparaison avec d'autres pays européens, par exemple, en Allemagne il est à 47 % et en Autriche à 35 %.
- **Le traitement biologique** : On peut distinguer deux traitements biologiques différents : le compostage et la méthanisation. Le compostage des matières organiques est souvent utilisé dans le domaine de la pétrochimie. Il permet le stockage de CO<sub>2</sub> organique des bio-déchets dans le sol. En revanche, la méthanisation est un procédé

de fermentation. Cette méthode permet d'obtenir du biogaz à partir des déchets organiques. Ce gaz est par la suite transformé en électricité ou carburant.

- **La mise en décharge** : Le plus souvent situé en dehors des grandes villes, une décharge est un lieu dans lequel on regroupe traditionnellement les déchets et ordures ménagères. En France, il existe trois types de décharges :
  - *Site de classe I* : pour les déchets industriels spéciaux présentant un caractère dangereux pour le milieu naturel ou les êtres vivants.
  - *Site de classe II* : pour les résidus urbains ou des déchets industriels non dangereux.
  - *Site de classe III* : pour les résidus inertes du bâtiment ou des travaux publics, par exemple.
- **L'incinération** : Ce mode est le plus utilisé en France pour traiter les déchets ménagers. Cette technique peut être adaptée à tous types de déchets contrairement aux autres techniques. Elle permet de diminuer les déchets jusqu'à 90 % de volume. La valorisation énergétique permet la production de la chaleur et de l'électricité. A titre d'exemple, après le tri, les déchets issus de sept familles peuvent assurer le chauffage et l'eau chaude sanitaire d'une famille. Les déchets de dix familles assurent l'électricité, hors chauffage, d'une famille.

## I-6.2. L'incinération en France, chiffres clés

En 2013, 34 % de déchets ménagers étaient traités par incinération (premier mode de traitement) [ADEME2012] , [ADEME2014] , [CEEurostat2015]. Ces déchets sont issus des collectivités et des ménages auxquels sont ajoutés les déchets non dangereux des entreprises. La France est classée 12ème en Europe pour l'incinération comme technique de traitement des ordures ménagères.

Voici quelques chiffres extraits des trois citations ci-dessus concernant l'incinération en France (lorsque l'année n'est pas précisée, c'est 2014) :

- Nombre d'incinérateurs en France (2012) : 127 (un tiers du parc européen).
- Quantité annuelle de déchets de types ordures ménagères et déchets industriels banals incinérés (2012) : 15,4 millions de tonnes.
- Volume annuel de fumées rejetées dans l'atmosphère : 67 milliards de m<sup>3</sup>.

- Quantité annuelle de mâchefers produits : 3,3 millions de tonnes. Environ 70 % sont traités sur des installations de maturation. Les 30 % restants sont soit valorisés, soit éliminés en installation de stockage de déchets non dangereux.
- Valorisation thermique, par alimentation d'un réseau de chauffage urbain ou distribution à des entreprises et/ou établissements publics (rendement jusqu'à 90 %).
- Valorisation thermique et électrique (cogénération) (rendement jusqu'à 80 %).
- Valorisation électrique, par transformation en électricité à l'aide d'un turboalternateur (rendement jusqu'à 35 %).
- Rejets annuels de CO<sub>2</sub> des incinérateurs français : équivalent de 2,3 millions de voitures. Ceci ne représente qu'une faible part des émissions de gaz à effet de serre, 2% environ pour la France, et est en tendance décroissante.

Le coût moyen d'incinération de déchets est de 94 € TTC par tonne en 2010, en incluant la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP). 80 % des installations ont des coûts qui se situent entre 60 et 120 € [ADEME2011]. Les variations observées sont cependant très importantes selon :

- Le niveau et le mode de valorisation de l'énergie : la production de chaleur et d'électricité semble économiquement plus favorable que la production d'électricité ou de chaleur seule, notamment quand des débouchés sont trouvés dans des réseaux de chaleur urbains.
- La taille de l'incinérateur : des économies d'échelle sensibles pouvant être faites dans les grandes installations.

Depuis 2009, l'instauration de la TGAP sur l'incinération des déchets ménagers et assimilés renchérit les coûts de l'incinération. Le montant de la TGAP est diminué pour les installations certifiées (EMAS ou ISO14001) ayant un niveau élevé de valorisation énergétique ou de faibles émissions d'oxydes d'azote (rejets de NO<sub>x</sub> inférieurs à 80 mg × Nm<sup>-3</sup>). Avec l'effet de ces modulations, en 2010, le niveau moyen de la TGAP sur l'incinération est de 2,8 € × tonne<sup>-1</sup>. Par ailleurs, divers dispositifs ont été mis en place pour favoriser la valorisation énergétique notamment avec un tarif d'achat de l'électricité produite intéressant.

## I-6.3. Principe de fonctionnement d'une usine d'incinération

Le traitement de nos déchets par incinération est un vieux procédé basé sur la combustion de déchets généralement mélangés : ordures ménagères mais aussi déchets industriels banals. Le procédé consiste à réduire le volume et la masse de déchets solides en obéissant au principe de Lavoisier « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ». Il s'agit donc d'une usine de traitement basée sur la combustion partielle des déchets en présence d'un excès d'air.

La Figure 5 présente le modèle classique d'une usine d'incinération. Les Unités d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM) classiques sont généralement composées des étages suivants :

- Stockage, préparation des déchets et alimentation du four (repères 1, 2, 3, 4)
- Combustion (repère 5)
- Récupération et valorisation de la chaleur ou chaudière (repère 6)
- Traitement des fumées (repères 8, 9)
- Traitement et récupération des résidus d'épuration des fumées (repère 10)
- Traitement et récupération des mâchefers (repère 7)
- Cheminée (repère 11)



Figure 5 : Modèle classique d'une usine d'incinération

Les déchets ménagers collectés en mélange sont déversés dans une fosse à leur arrivée sur le site de l'incinérateur en attendant d'être envoyés dans le four grâce à un grappin. Le four est alimenté en combustible et en oxygène pour maintenir en permanence la combustion.

La combustion n'est pas totale. Ainsi, elle ne transforme pas tous les déchets en fumées. Pour illustration, 1000 tonnes de déchets brûlés donnent environ 300 tonnes de résidus solides qui sont recueillis à la base du four (les mâchefers). Ils sont refroidis, triés et traités. Certains sont envoyés en centre de stockage. D'autres peuvent être récupérés (métaux) ou utilisés en sous-couche routière après une phase de maturation.

Une partie de la chaleur des fumées à 1000 °C peut être récupérée par une chaudière. Les fumées chaudes vaporisent de l'eau introduite dans la chaudière. La vapeur produite est ensuite utilisée par un turboalternateur pour produire de l'électricité. Cette vapeur peut être également utile au chauffage de locaux proches et d'équipements de procédés (réchauffeurs de l'air comburant, de fumées, ...).

Les fumées refroidies à environ 240 °C dans la chaudière sont ensuite « lavées » et dépolluées, entre autres, de métaux lourds, particules, dioxines et furanes et oxydes d'azote et de soufre. Les fumées passent donc dans différents systèmes de filtration, qui dépendent fortement de l'incinérateur. Nous en donnons un exemple type.

Dans les électrofiltres, les cendres volantes sont électrisées (ionisées) et se collent sur des électrodes en forme de plaques. Ces plaques sont frappées périodiquement pour récupérer automatiquement par gravité les cendres dans des trémies.

Les fumées traversent ensuite les colonnes de lavage pour en sortir à une température de l'ordre de 60 °C.

Certains incinérateurs comportent deux colonnes, l'une acide, l'autre basique, qui vont piéger les polluants : poussières résiduelles, métaux lourds, chlore, fluor, oxydes de soufre... D'autres en comportent trois : une première colonne avec un mélange eau/chaux pour l'élimination d'HCL et des métaux lourds ; une deuxième colonne avec un mélange eau/soude/charbon actif pour le traitement de SO<sub>2</sub> et des dioxines/furanes ; et une troisième colonne permet d'épurer les fumées en eau.

On peut aussi trouver, selon le type d'incinérateur, un étage ultime qui s'occupe en généralement de détruire les oxydes d'azote et les dioxines. Les gaz traversent un catalyseur où ces molécules sont cassées.

Les gaz sont rejetés dans l'atmosphère au travers d'une cheminée. Il est associé à ces rejets un suivi environnemental réglementaire drastique.

## I-6.4. Procédés d'incinération

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour l'incinération des déchets ménagers. On retrouve les fours à grilles, les fours tournants et les fours à lit fluidisé (dense, rotatif ou circulant).

### I-6.4.1. Les fours à grilles

La combustion des déchets, dans ce cas, a lieu sur un support mobile de type grille de barreaux ou de rouleaux (Figure 6). Les fumées sont ensuite évacuées à l'aide d'une enceinte verticale. L'air de combustion est soufflé sous la grille permettant son refroidissement et l'aération des déchets en permanence.

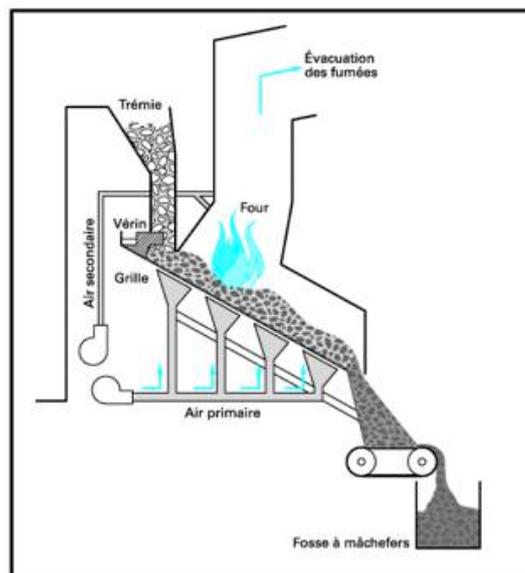


Figure 6 : Schéma de principe d'un four à grilles

Des grilles, refroidies par circulation interne d'eau, peuvent également être utilisées avec certains types de déchets. Le temps de séjour nécessaire pour obtenir une combustion complète des déchets sur grille varie entre 45 min et 1 h, à une température ne dépassant pas

1100 °C. Le temps de séjour pour les fumées est de 2 à 4 secondes, à 850 °C avec 6 % d'oxygène. Les capacités de traitement des fours à grilles sont intéressantes : de 5 à 40 tonnes  $\times$  h<sup>-1</sup>.

#### I-6.4.2. Les fours tournants ou oscillants

Le four tournant comporte une enceinte cylindrique légèrement inclinée sur l'horizontale (Figure 7).

L'enceinte effectue un mouvement de rotation lent permettant ainsi le brassage des déchets. Le four est souvent équipé d'une double enveloppe assurant le préchauffage de l'air de combustion injecté sous les déchets. Les fumées sont extraites au niveau de l'introduction des déchets à contre-courant de la charge, dans le cas d'un four tournant, et au milieu du four dans le cas d'un four oscillant. Le temps de séjour est compris entre 45 minutes et 1 heure et demie. Ce type de four est bien adapté à un grand nombre de déchets industriels avec des capacités de traitement entre 2 et 10 tonnes  $\times$  h<sup>-1</sup>.

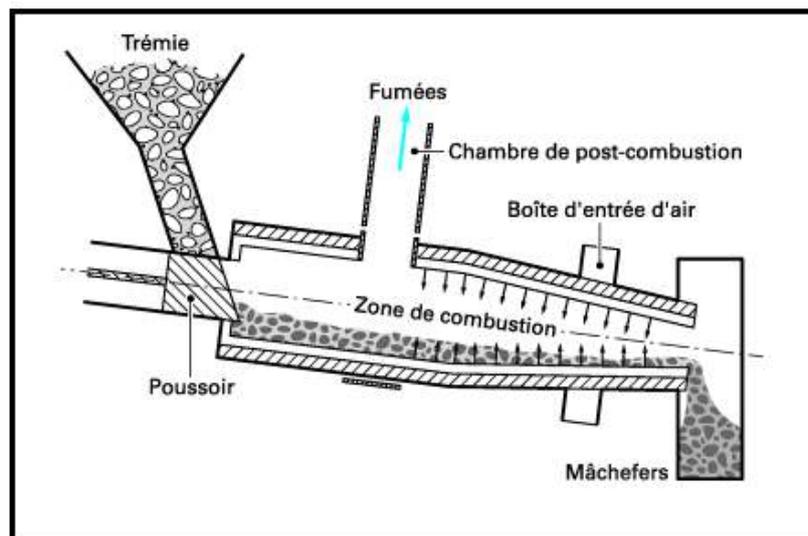


Figure 7 : Schéma de principe d'un four oscillant

#### I-6.4.3. Les fours à lit fluidisé

Il s'agit de la technique la plus récente pour le traitement thermique des déchets. La combustion en lit fluidisé impose des contraintes spécifiques aux caractéristiques des déchets entrants. Des particules solides sont mises en suspension dans un courant gazeux ascendant injecté en partie basse du lit de particules. Le lit, dans lequel on disperse les déchets, est constitué de particule inertes (exemple sable) préchauffés au préalable. Le mouvement

engendré par l'écoulement gazeux permet d'améliorer les transferts internes de masse et de chaleur. Ces mouvements particuliers internes permettent aussi d'assurer l'attrition continue des déchets. Les rendements de combustion, même à faible excès d'air, sont très élevés.

Les temps de séjour pour un lit fluidisé dense varient entre 1 et 5 s pour la phase gazeuse et 1 et 2 min pour les déchets solides. Les capacités de traitement de ce type de four varient de 2 à 30 tonnes  $\times$  h<sup>-1</sup>.

## I-7. Incinération et dioxines

### I-7.1. La matrice des gaz d'incinération

Les dioxines et les furanes ne sont pas les seuls composés rejetés dans l'atmosphère par l'incinération. La matrice de composés est très complexe. Les composés essentiels retrouvés dans les fumées sont :

- **La vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O)** : 10-20 % (pour les déchets urbains) et 6-20 % (pour les déchets dangereux).
- **L'oxygène (O<sub>2</sub>)** : 11 %.
- **Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)** : 5-10 % (pour les déchets urbains) et 5-8 % (pour les déchets dangereux).
- **Les poussières** : de 1 à 5 g  $\times$  Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets urbains) et de 1 à 10 g  $\times$  Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets dangereux). Les émissions de poussière issues des usines d'incinération de déchets comprennent essentiellement des cendres fines provenant du processus d'incinération qui sont entraînées dans les gaz brûlés.
- **Acide Chlorhydrique (HCl)** : de 500 à 2 000 mg  $\times$  Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets urbains) et de 3 000 à 100 000 mg  $\times$  Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets dangereux). Beaucoup de déchets contiennent des composés chlorés organiques ou des chlorures. Dans les déchets urbains, typiquement environ 50 % des chlorures proviennent du PVC [EC2006]. Lors du processus d'incinération, le composant organique de ces composés est détruit et le chlorure est converti en HCl.

- **Oxyde de soufre** : de 200 à 1 000 mg × Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets urbains) et de 1500 à 50000 mg × Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets dangereux). Si les déchets contiennent des composés de soufre, du SO<sub>2</sub> sera principalement créé lors de l'incinération des déchets. Dans des conditions de réaction appropriées, du SO<sub>3</sub> peut aussi être créé.
- **Oxyde d'azote** : de 250 à 500 mg × Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets urbains) et de 100 à 1 500 mg × Nm<sup>-3</sup> (pour les déchets dangereux). Différents oxydes d'azote sont émis par les usines d'incinération. Ils peuvent avoir des effets toxiques, acides et de réchauffement de la planète selon l'oxyde concerné. Dans bien des cas, ils sont mesurés en utilisant des contrôles d'émissions en continu. Le NO et NO<sub>2</sub> émis par les usines d'incinération des déchets viennent de la conversion de l'azote contenu dans les déchets (appelés NOx carburant) et de la conversion d'azote atmosphérique de l'air de combustion dans les oxydes d'azote (NOx thermique).

Un exemple de matrice des gaz trouvés en sortie de chaudière d'incinérateur est donné dans le Tableau 6. On retrouve des plages de quantités pour chaque composé ou famille selon le type d'usine d'incinération (déchets urbains, déchets dangereux, boues d'épuration industrielles).

**Tableau 6 : Composés mesurés dans les fumées d'incinérateurs en sortie de chaudière selon les trois types de déchets (valeur de référence de O<sub>2</sub> à 11%) [EC2006]**

Composants	Unités	usines d'incinération pour		
		Déchets urbains	Déchets dangereux	boue d'épuration industrielles (bain fluidisé)
Poussière	mg/Nm <sup>3</sup>	1000 – 5000	1000 – 10000	30000 – 200000
Monoxyde de carbone (CO)	mg/Nm <sup>3</sup>	5 – 50	<30	5 – 50 COT
COT	mg/Nm <sup>3</sup>	1 – 10	1 – 10	1 – 10
PCDD/PCDF	ngTEQ	0.5 – 10	0.5 – 10	0.1 – 10
Mercure	mg/Nm <sup>3</sup>	0.05 – 0.5	0.05 – 3	0.2
Cadmium + thallium	mg/Nm <sup>3</sup>	<3	<5	2.5
Autres métaux lourds (Pb, Sb, As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn)	mg/Nm <sup>3</sup>	<50	<100	800
composants de chlorure non organiques (tel que HCl)	mg/Nm <sup>3</sup>	500 – 2000	3000 – 100000	
composants de fluorure non organiques (tel que HF)	mg/Nm <sup>3</sup>	5 – 20	50 – 550	
Composants de soufre, total de SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> , comptés comme SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	200 – 1000	1500 – 50000	
oxydes d'azote, compté comme NO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	250 – 500	100 – 1500	<200
oxyde nitreux	mg/Nm <sup>3</sup>	<40	<20	10 – 150
CO <sub>2</sub>	%	5 – 10	5 – 8	
vapeur d'eau (H <sub>2</sub> O)	%	10 – 20	6 – 20	

Les fumées d'incinérateur renferment aussi des composés volatils en quantité non négligeable par rapport aux dioxines. Une publication intéressante donne un spectre très large de composés mesurés dans les fumées d'incinérateur en Allemagne [Jay1995]. Elle couvre 250 composés organiques sur une large plage de volatilité en combinant diverses méthodes d'échantillonnage et d'analyse. Chaque composé a été identifié et mesuré avec une quantité supérieure à  $50 \text{ ng} \times \text{m}^{-3}$ . Ceci représente les 42 % du Carbone Organique Total, le reste étant attribué aux Hydrocarbures Aliphatiques non identifiés. Les émissions du Carbone Organique Total sont estimées entre 1,2 et  $5,4 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$ . Il faut noter que ces mesures ont été réalisées sur deux incinérateurs ayant des natures de déchets et des technologies différentes et sont relativement anciennes (1990).

Toutefois ces plages de valeurs ont été confirmées plus récemment (2008) sur un incinérateur de technologie différente (à lit fluidisé) [Chao2003]. Dans cette publication les auteurs se sont intéressés à la mesure de PAH (phase particulaire et gaz) afin de réduire leur production au niveau de la combustion.

## I-7.2. Réduction des dioxines des gaz d'incinération

La présence des dioxines et furanes dans les gaz d'incinération a plusieurs origines : la composition des déchets et la formation lors de la combustion dépendant de plusieurs paramètres (température, temps de résidence, niveau de turbulence, quantité d'oxygène ). Selon Buekens et *Al.* [Buekens1998], l'élimination des dioxines et furanes peut avoir lieu à trois stades différents. On peut ainsi réaliser un traitement des déchets à la source, des fumées et des poussières.

### I-7.2.1. Traitement à la source

Pour éliminer la formation des dioxines et furanes lors de la combustion, il est nécessaire de commencer par faire le tri et éliminer un maximum de matières premières organiques avant passage dans le four. L'optimisation des paramètres de la combustion est aussi nécessaire pour minimiser la formation des dioxines. La température est ainsi réglée à  $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et le temps de résidence est de 2 secondes.

D'autres études, réalisées à l'échelle du laboratoire, ont montré que l'on peut utiliser des composés inhibant la formation des dioxines. McKay a montré que l'ajout de composés azotés et/ou soufrés à la source (de l'ordre de 0,03 %) peut baisser les quantités de dioxines /

furanes de 1,95 à 0,61 ng I-TEQ  $\times$  m<sup>-3</sup> [McKay2002]. L'utilisation du refroidissement rapide des gaz permet aussi de baisser considérablement la quantité de dioxines et furanes formées lors de la combustion.

L'optimisation de la combustion et l'élimination à la source permettent de baisser les quantités de dioxines et furanes mais, à la sortie du four, ces quantités restent largement supérieures à la norme. Le traitement des fumés après combustion est donc nécessaire.

### I-7.2.2. Dépoussiérage

Le dépoussiérage permet d'éliminer surtout les poussières issues de la combustion. Ces poussières contiennent une grande partie de dioxines et furanes à la sortie de la chaudière.

On peut distinguer trois types de dépoussiérage : le dépoussiérage par électrofiltre, par filtre à manche et par cyclone. Les fumés peuvent être traités et filtrés en continu dans le cas d'un dépoussiérage en amont. Le type de dépoussiérage est choisi selon plusieurs critères comme la température à la sortie de la chaudière et le type de particules présents dans les fumées.

Dans le cas d'un électrofiltre, les fumées passent entre des électrodes soumises à une différence de potentiel de quelques dizaines de milliers de volts. Les particules se chargent négativement et s'accumulent sur les électrodes positives. Un dispositif mécanique fait tomber les particules dans un collecteur avant d'être stockées puis évacuées. Lors d'un traitement des fumées par voie humide, l'électrofiltre est essentiel pour optimiser le lavage des fumées qui intervient juste après.

Les filtres à manches sont souvent utilisés pour récupérer les produits de neutralisation des gaz acides dans le cas des procédés de type sec, semi-sec et semi-humide. Le schéma simplifié d'un filtre à manche est donné sur la Figure 8.

Les gaz passent à travers des manches en tissu capables d'arrêter les plus fines particules (de 1000 à 0,01  $\mu$ m). Les manches peuvent être soit en feutre soit en membrane. On peut distinguer essentiellement les appareils à manches horizontales et les appareils à manches verticales. Pour récupérer les résidus filtrés, la technique consiste à injecter de l'air dans le sens inverse du flux, puis à récupérer les particules dans un collecteur avant de les stocker et les évacuer. L'injection d'air doit être à faible pression pour ne pas remettre des particules en suspension.

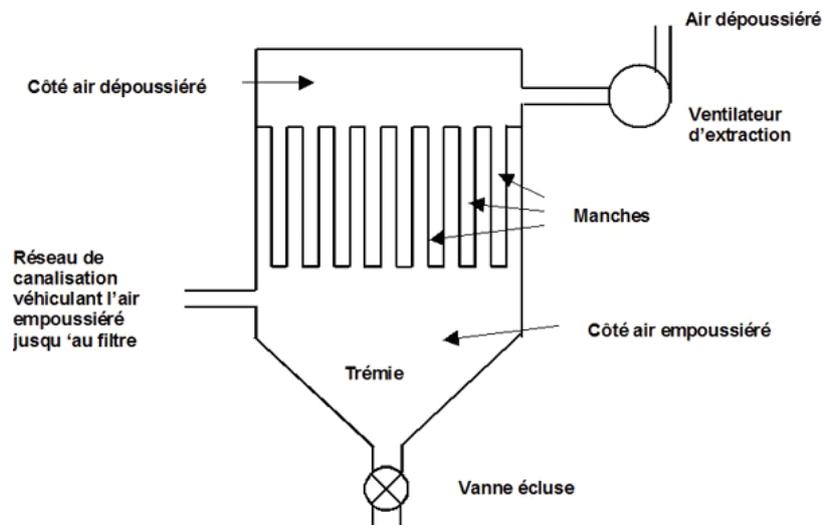


Figure 8 : Schéma d'un filtre à manche

Pour le traitement et l'élimination des dioxines et furanes, on peut également utiliser les filtres catalytiques. Le catalyseur, intégré dans le feutre des manches, peut détruire les dioxines et furanes présentes dans les fumées. Ce procédé est plus efficace que le charbon actif car les dioxines et furanes sont détruites et non pas seulement adsorbées par le charbon.

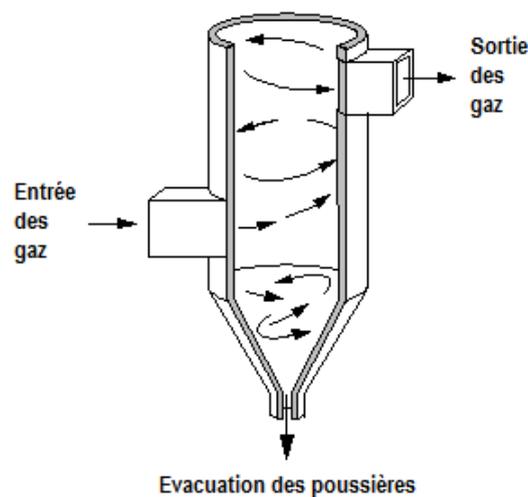


Figure 9 : Schéma d'un filtre cyclone

La technique du filtre « Cyclone » est de plus en plus abandonnée car elle reste probablement la technique la moins efficace pour éliminer la poussière. Elle consiste à placer les fumées en rotation afin de les centrifuger (Figure 9). Les gaz arrivent par le centre du cyclone : les poussières sont rassemblées en bas par la force centrifuge et les gaz dépoussiérés sont évacués par en haut du cyclone.

Des multicyclones peuvent aussi être utilisés. Ils sont composés de plusieurs petits cyclones au sein d'une gaine commune.

### I-7.2.3. Traitement des acides dans les fumées

Les fumées doivent subir un traitement complémentaire visant à neutraliser les gaz acides qu'elles contiennent comme le HCl, HF et SO<sub>x</sub>. Il existe plusieurs types de traitements : traitement humide, semi-humide, semi-sec et sec. Le choix du traitement dépend des réactifs et des technologies disponibles. Le but de ces méthodes est de neutraliser les acides au moyen d'une base et séparer les produits de réactions.

Dans le cas d'un procédé par voie humide, les fumées dépoussiérées sont épurées des acides dans des laveurs. Selon le cas, l'eau riche en HCl est traitée pour le récupérer. Les fumées sont souvent réchauffées à des températures au dessus du point de rosée à l'aide d'un échangeur. La température en aval des laveurs est souvent comprise entre 60 et 80 °C. Les laveurs aspergent les fumées d'eau et de lait de chaux pour absorber le chlorure d'hydrogène. Les oxydes de soufre sont absorbés et neutralisés par injection de soude. Les eaux de lavage sont recueillies et traitées. Les polluants sont éliminés dans une boue qui est pressée pour former des "gâteaux" déshydratés.

Dans le cas de procédé par voie semi-humide, les fumées sont traitées par injection de lait de chaux. Le réactif séché est décolmaté. Les fumées sont épurées de tous les polluants par un effet d'absorption et d'adsorption souvent sur du charbon actif.

Dans le cas de l'absorption à sec, les gaz chauds sont refroidis à 130 - 180 °C à l'aide d'injection d'eau dans un refroidisseur à vapeur. Ensuite, les absorbants sont souvent injectés dans le canal des gaz ou dans le réacteur.

### I-7.2.4. Traitement particuliers pour la dioxine

La phase particulaire des dioxines est captée au niveau des filtres de dépoussiérage avec les particules. En complément, pour les dioxines en phase gaz, on a généralement recours à l'une des 2 techniques suivantes :

- l'adsorption sur charbon actif : sa grande surface spécifique permet de piéger les dioxines contenues dans les fumées. Le charbon est ensuite récupéré dans des filtres et envoyé avec les résidus d'épuration des fumées (refioms) en centre de stockage des déchets de classe 1, où il sera stabilisé avant stockage.
- l'oxydation catalytique ou réduction sélective catalytique (SCR) : les dioxines sont piégées et détruites lorsqu'elles passent sur le catalyseur. Avec la SCR, de l'ammoniac ou de l'urée mélangé à de l'air est ajouté aux fumées en quantité fonction de la quantité de NOx à réduire. Les fumées chargées de NH<sub>3</sub> traversent ensuite un catalyseur à plusieurs lits dans une plage de températures comprises entre 250 et 380 °C. Les catalyseurs les plus souvent utilisés sont des oxydes métalliques sur support TiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La chambre de réaction peut être située soit en amont de l'épuration des fumées, soit en aval de l'épuration. Le procédé se caractérise par un taux de réduction élevé, souvent supérieur à 90%. Il présente en outre l'avantage de détruire les dioxines et furanes, sans ajout de catalyseur ni réactif supplémentaire, puisque c'est l'oxygène présent dans le mélange fumées-ammoniac qui les oxyde et les transforme en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le procédé Shell **[CRI]** est un exemple de procédé de réduction par catalyse.

D'autres techniques à l'échelle du laboratoire ont été étudiées. La catalyse à 350 °C permet la déchloration des dioxines dans les gaz d'incinération **[Ishida1998]**. Les dioxines et furanes peuvent également être dégradés en acides chloracétiques, acétique et formique **[Paur1998]**.

## I-8. Analyse des dioxines dans les gaz d'incinération

La directive européenne 2000/76/CE fixe la valeur limite à 0,1 ng ITEQ × Nm<sup>-3</sup> pour l'émission des dioxines et furanes en Europe **[EURLex2000]**. Ces seuils de détection sont très bas : ils réclament donc aussi des normes de mesure internationales.

## I-8.1. La norme EN 1948

En France, la détermination des quantités de dioxine et furane à l'émission des incinérateurs respecte la norme européenne EN 1948 établie par le Comité Européen de Normalisation [CEN2015]. Elle fixe les conditions et les règles pour effectuer : le prélèvement sur site (la partie 1, EN 1948-1), l'extraction et la purification des échantillons après adsorption (la partie 2, EN 1948-2) et l'analyse permettant d'identifier et quantifier chaque congénère toxique (la partie 3, EN 1948-3). Une autre partie a été rajoutée à la norme en 2010 (et modifiée en 2013) traitant le prélèvement et l'analyse des PCB de type dioxine.

De plus, en France, les prélèvements et les analyses en laboratoire sont réalisés par des organismes/laboratoires ayant reçu une accréditation du Comité Français d'Accréditation (COFRAC) et de l'état français.

## I-8.2. Le prélèvement (EN 1948-1)

Les prélèvements s'effectuent à la sortie de cheminée de l'usine d'incinération avec un débit constant et un taux de poussière inférieur à  $15 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$ . Le débit de prélèvement doit être identique à celui des gaz à la sortie de cheminée (conditions dites d'isocinétisme) [Wilcox1956].

Plusieurs types d'adsorbants peuvent être utilisés pour piéger les dioxines et furanes lors des prélèvements. L'adsorbant peut être solide ou liquide. Les adsorbants solides les plus couramment utilisés sont le Poropak PS, le Florisil et la résine XAD-2. Les dioxines et furanes sont piégés à différents niveaux pendant le prélèvement (ballon de condensat, les filtres...). Afin de minimiser la condensation des dioxines et furanes sur les parois du système de prélèvement, ce dernier est souvent fabriqué en verre. En revanche, lors du prélèvement, toute la partie en verre doit être recouverte extérieurement avec un papier aluminium pour éviter une éventuelle photodégradation en présence de la lumière.

Des solutions de marquage doivent être déposées, au préalable, sur les cartouches d'adsorbants afin de déterminer le rendement de l'extraction plus tard. Le volume déposé doit être supérieur ou égal à  $100 \mu\text{l}$ . Les taux de récupération de chaque solution de marquage doivent être supérieurs à 50 % pour chaque isomère.

Un blanc analytique est réalisé pour s'assurer que le système de prélèvement n'a pas été contaminé lors du transport et/ou pendant l'utilisation sur le site.

Différents paramètres sont contrôlés en continu pendant le prélèvement : la température, le taux d'oxygène et l'humidité des gaz, les pressions (statique et totale) des gaz dans la cheminée par tube de Pitot, les différents débits dans le système de prélèvement... Les filtres doivent être contrôlés pendant le prélèvement afin d'éviter le colmatage en présence des poussières. La durée du prélèvement ne doit pas dépasser 8 heures.

Après le prélèvement, le montage est démonté avec soin pour éviter tous types de contamination. Les cartouches d'adsorbants sont numérotées et placées dans des valises spécifiques tout comme les condensats, les solutions de rinçage et le reste de la verrerie. L'ensemble est transporté et stocké à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 4 °C.

On peut distinguer trois méthodes de prélèvement différentes données par la norme EN 1948-1 : la méthode à sonde refroidie ; la méthode à filtre et condenseur et la méthode à dilution.

### **I-8.2.1. Méthode à sonde refroidie**

Dans la méthode à sonde refroidie (variante 1), les gaz sont prélevés au travers d'une sonde refroidie à l'eau : ils sont refroidis à des températures inférieures à 20 °C en la traversant. L'échantillon est collecté en premier dans une bouteille à condensat via un condenseur à eau, ensuite dans un système à barbotage, sur un matériau adsorbant, et enfin sur un filtre en verre (Figure 10).

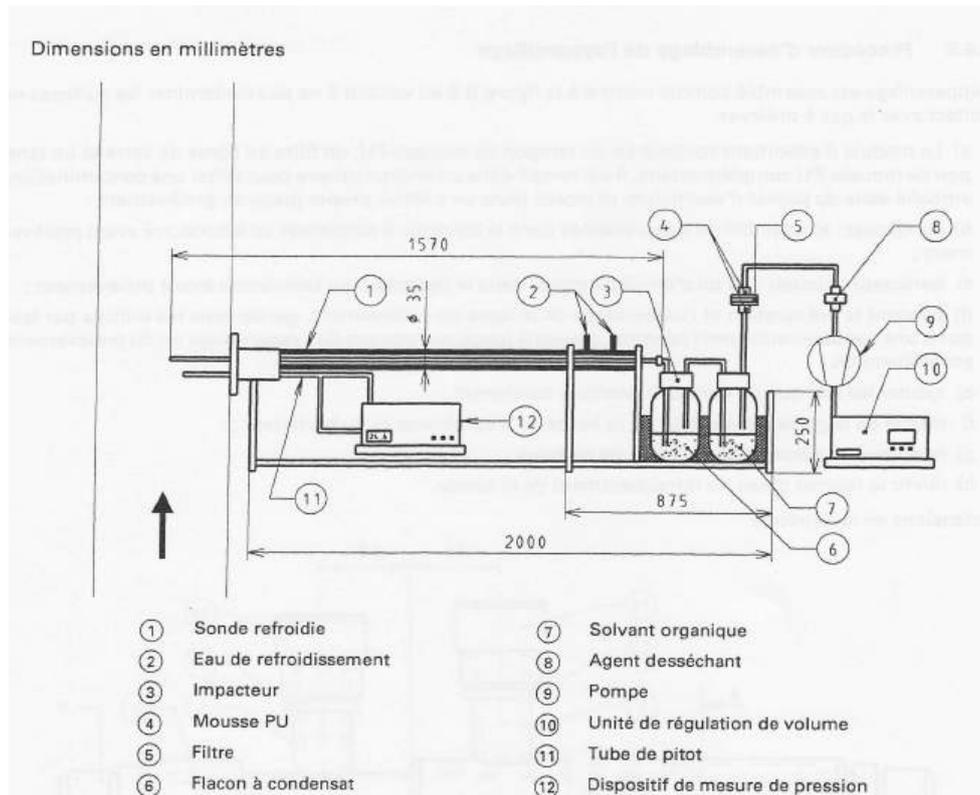


Figure 10 : Montage du système de prélèvement dans le cas de la méthode à sonde refroidie, variante 1

Grâce à cette méthode, on peut séparer les différentes phases. Les condensats et la plupart des particules se retrouvent dans la bouteille à condensat. Les barboteurs et les adsorbants solides piègent les dioxines et les furanes en phase gazeuse (les impacteurs). Le filtre permet de récupérer les particules très fines.

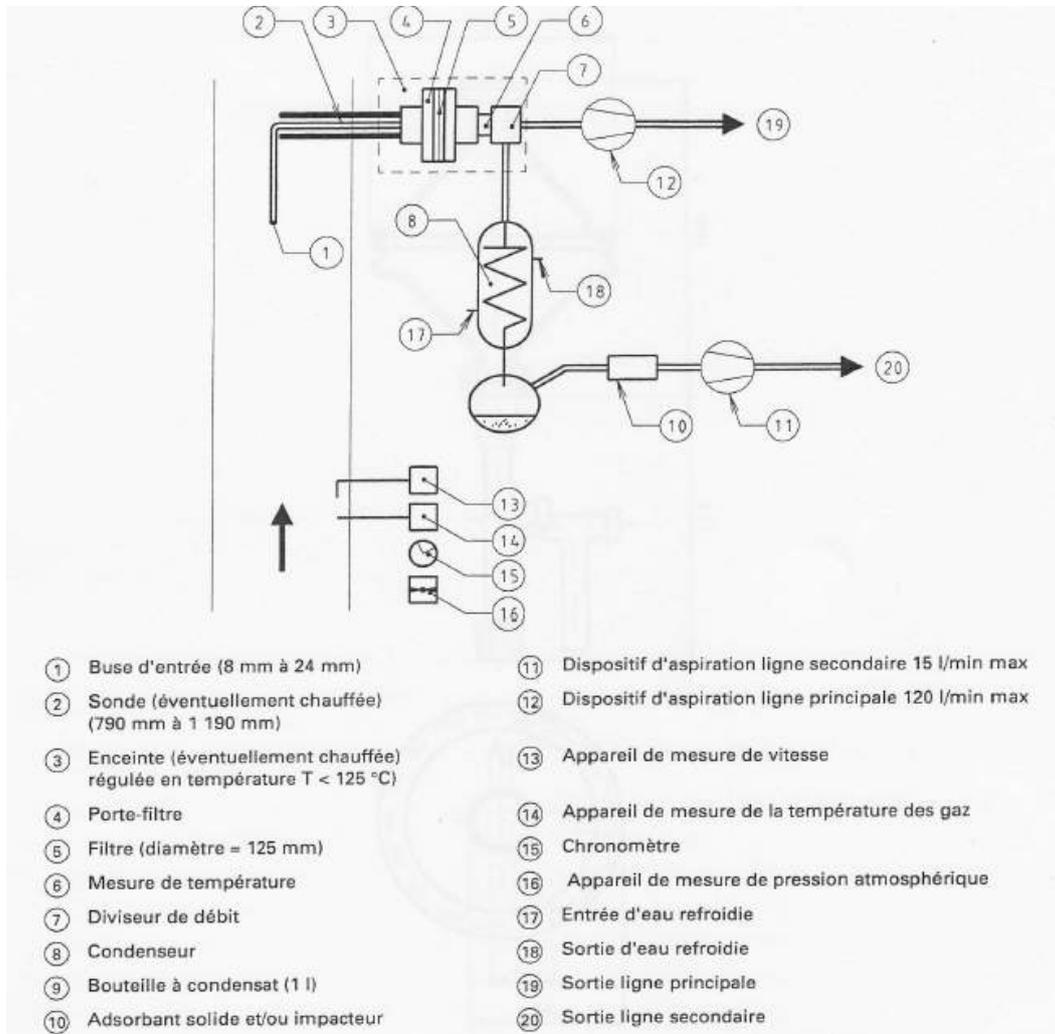
On peut distinguer deux passages de gaz possibles à travers le système de prélèvement :

- Les gaz passent à travers un condenseur à eau. Les condensats sont collectés dans un grand ballon. Puis, les gaz passent à travers un barboteur et les dioxines et furanes sont récupérés en phase gazeuse par la suite à l'aide des adsorbants solides.
- Les gaz passent à travers une sonde refroidie à l'eau puis un condenseur à tubes (jusqu'à 50 tubes). Ensuite, les gaz passent à travers des tampons de mousse Polyuréthane (PU), deux impacteurs qui vont adsorber les dioxines et les furanes et finalement un filtre permettant de séparer les particules très fines.

### I-8.2.2. Méthode à filtre et condenseur

Dans la méthode à filtre et condenseur, le gaz est aspiré au travers d'une buse possédant un filtre en doigt de gant puis il traverse un tube d'aspiration chauffé à une température

inférieure à 125 °C. Ensuite, le gaz traverse un condenseur et la bouteille à condensat. En aval, sont placés un barboteur rempli d'un mélange de diéthylène de glycol (un polymère simple de formule brute  $C_4H_{10}O_3$ ) et d'eau, suivi d'un barboteur vide, puis du dispositif d'aspiration.



**Figure 11 : Montage du système de prélèvement dans le cas de la méthode à filtre et condenseur, avec division de débit**

La variante de la méthode à filtre et condenseur avec division de débit comporte un filtre à particules placé après le tube d'aspiration (Figure 11). Le filtre est maintenu à une température inférieure à 125 °C mais supérieure au point de rosée. La ligne principale de prélèvement de gaz passe à travers le filtre à haut débit (entre  $3$  et  $5\text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$ ).

Un diviseur de débit est placé après le filtre. La ligne secondaire est maintenue à des débits plus faibles (entre  $0,5$  et  $0,7\text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$ ). Elle comporte un condenseur et un ballon à condensat suivi de l'adsorbant. L'adsorbant le plus utilisé est la résine XAD-2. Les cartouches (10) sont remplies d'environ 30 g d'adsorbant.

L'adsorbant solide peut aussi être utilisé entre le condenseur et le ballon à condensat dans un autre type de montage. Ainsi, les phases gazeuse et liquide passent à travers l'adsorbant.

La méthode à filtre et condenseur avec division du débit est la plus couramment utilisée pour les prélèvements des dioxines et furanes à l'émission d'incinérateurs. Grâce aux pompes, on peut maintenir des débits constants. L'humidité est condensée et les condensats sont récupérés dans le ballon. Ainsi, seule la phase gazeuse sèche passe à travers l'adsorbant. Etant donné que les zéolithes sont sensibles à l'humidité, ce montage sera utilisé par la suite lors des campagnes de prélèvements réalisées dans le cadre de notre projet avec les zéolithes comme adsorbants solides. Il sera aussi adapté à nos études afin de tester en parallèle deux types d'adsorbants et étudier leurs efficacités dans l'adsorption des congénères toxiques de dioxines et furanes.

### I-8.2.3. Méthode à dilution

Dans la méthode à dilution, le gaz est prélevé à travers une sonde chauffée puis rapidement refroidi à des températures inférieures à 40 °C dans la chambre de mélange à l'aide d'air séché (Figure 12). La dilution permet d'avoir une température supérieure au point de rosée des fumées. Après le mélangeur se trouve le filtre de prélèvement comportant un filtre à particules puis un adsorbant de type mousse de polyuréthane pour capter la fraction gazeuse.

La méthode à dilution est validée pour un débit maximal de  $2 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$ . Une version automatique de cette méthode peut être utilisée pour réaliser le prélèvement.

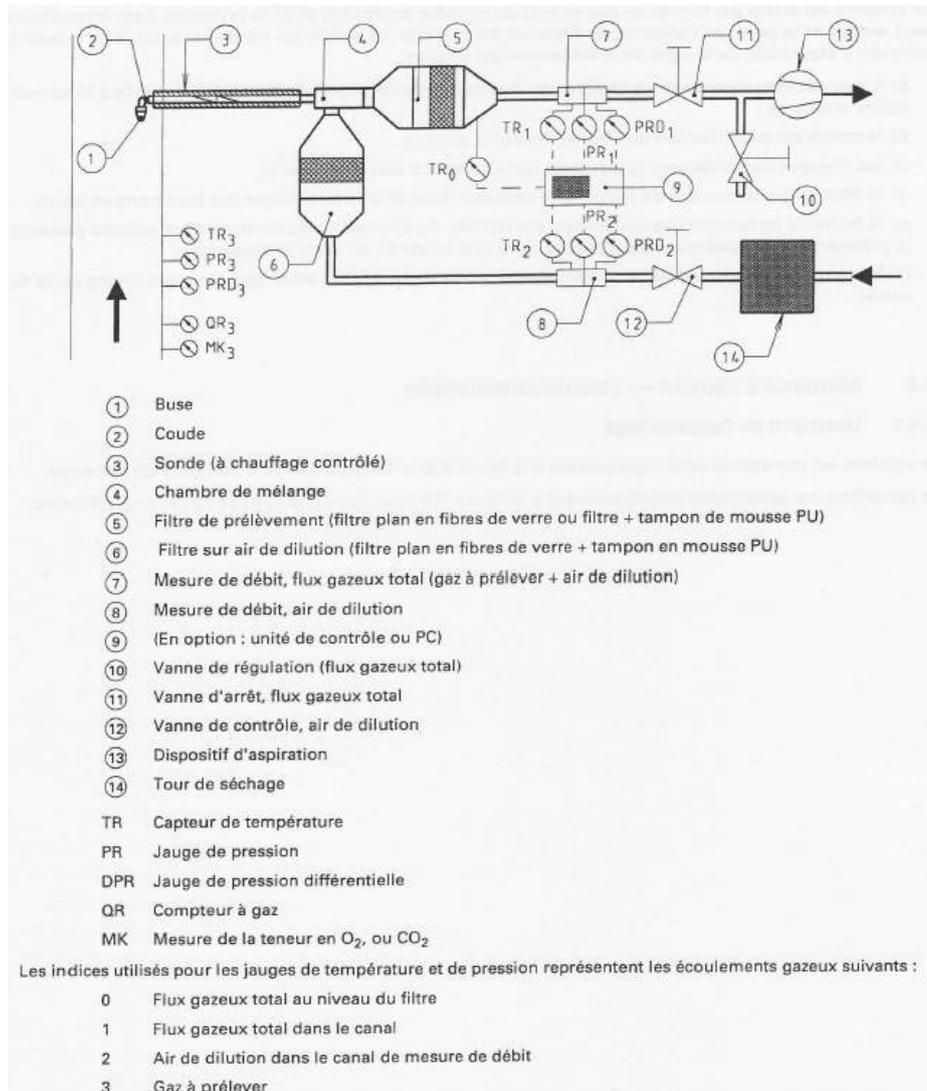


Figure 12 : Montage du système de prélèvement dans le cas de la méthode à dilution (non automatisée)

### I-8.3. L'extraction et la purification (EN 1948-2)

L'extraction est basée sur une extraction liquide-solide au Soxhlet pour les filtres et les cartouches d'adsorbants solides et une extraction liquide-liquide pour les condensats.

La matrice des composés adsorbés sur les cartouches d'adsorbants solides est très large lors des prélèvements sur les sites d'incinération. La purification permet d'éliminer les composés qui peuvent interférer lors de l'identification et la quantification des congénères toxiques. Ceci permet quasiment d'isoler les dioxines et les furanes.

Le montage d'extraction liquide-solide Soxhlet est donné sur la Figure 13. Il est composé d'un corps en verre (4) dans lequel on place une cartouche en papier-filtre épais (5), d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3). L'extracteur est placé sur un ballon (2) avec le solvant d'extraction (1). Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placé

l'échantillon à extraire. Un réfrigérant (9-10-11) est adapté au-dessus de l'extracteur. Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent à travers le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur. Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon accompagné des substances extraites. Ainsi le solvant contenu dans le ballon s'enrichit progressivement en composés solubles. Le solvant continue donc de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon car les températures d'ébullition des substances extraites (les dioxines et furanes) sont nettement supérieures à celle du solvant extracteur.

Par ailleurs, les différentes parties du système de prélèvement sont rincées avec le solvant pour récupérer les dioxines et le furanes piégés sur les parois de la verrerie.

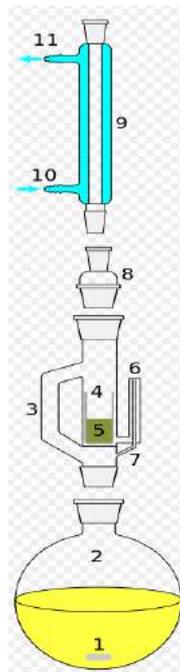


Figure 13 : Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet

La purification est ensuite réalisée par différents étages de chromatographie liquide afin d'éliminer les composés interférents. Elle passe par :

- La perméation de gel afin d'éliminer les composés ayant un poids moléculaire supérieur aux dioxines et furanes.
- La chromatographie liquide sur colonne multicouche avec plusieurs types de fonctions pour éliminer les composés ayant des propriétés chimiques différentes des dioxines et furanes.

- La chromatographie d'adsorption sur une colonne de charbon actif afin d'éliminer les composés non planaires.
- La chromatographie liquide sur colonne d'alumine modifiée afin d'éliminer les composés ayant une légère différence de polarité ou de structure par rapport aux dioxines et furanes.

Pour atteindre les limites de détection, l'échantillon doit être concentré jusqu'à un volume de l'ordre de 25 à 100 µl avant l'étape suivante d'identification/quantification. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour réaliser cette étape de concentration : l'évaporateur rotatif, l'évaporateur à contre-courant et l'évaporateur à courant d'azote. En revanche, il faut tenir compte des précautions suivantes selon la méthode choisie :

- **L'évaporateur rotatif** : La réduction de volume de solvant ne doit pas dépasser 10 ml. Le vide, la tension de vapeur et le point d'ébullition du solvant doivent être bien contrôlés.
- **L'évaporateur à contre-courant** : Les volumes ne devraient pas être réduits en dessous de 1 ml.
- **L'évaporateur à courant d'azote** : Il faut éviter un courant d'azote excessif qui perturbe la surface du solvant. La forme du récipient est importante pour cette méthode. Pour des réductions en dessous de 200 µl, il faut utiliser des vials en forme de V.

Les étalons internes sont par la suite rajoutés. Il s'agit de certains congénères marqués au  $^{13}\text{C}_{12}$ . Ces congénères se comportent de la même manière que les dioxines et furanes pendant la purification vu la similarité de leurs propriétés physiques et chimiques. Ils sont utilisés pour la quantification des pertes dues aux différentes étapes d'extraction et purification.

## I-8.4. L'identification et la quantification (EN 1948-3)

Cette étape est réalisée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse haute résolution / spectrométrie de masse haute résolution. Cette méthode permet la séparation, l'identification et la quantification de tous les congénères de dioxines et furanes par comparaison avec ceux de composés de référence.

Cette technique est, jusqu'à présent, la seule technique analytique stable, sensible, sélective et spécifique permettant de séparer et déterminer la quantité de chaque congénère

de dioxines et furanes à l'émission des gaz d'incinération. Plusieurs composés comme les PCB, les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE), les HAP chlorés et les pesticides chlorés restent des interférents les plus souvent retrouvés même après les étapes de purification. Même un pouvoir de résolution de l'analyseur en masse de 10 000 reste insuffisant pour séparer la 2,3,7,8-TCDD (m/z 321.8936) de l'heptachlorobiphenyl (m/z 321.8678). Cette difficulté montre bien l'importance d'avoir à la fois un chromatographe gazeux à haute résolution (HRGC) et un spectromètre de masse à haute résolution (HRMS) [Scott2000].

## I-8.5. La norme Américaine Méthode 23 (US EPA 23)

Tout comme en Europe, les règlements américains fixent des seuils de dioxines et furanes à l'émission de sources fixes comme par exemple les incinérateurs de déchets ménagers. La méthode de prélèvement/analyse normalisée aux USA est la Méthode EPA 23 de l'Environmental Protection Agency [EPA23].

Comme pour la méthode de prélèvement à filtres et condenseurs détaillée précédemment, la méthode 23 utilise une sonde pour prélever les gaz puis des filtres et des adsorbants solides (la résine XAD2) pour adsorber les dioxines et furanes. La phase particulaire et la phase gazeuse sont collectées ensemble puis les différents congénères de dioxines et furanes sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution couplée à une spectrométrie de masse haute résolution tout comme la norme EN 1948.

## I-8.6. Méthodes de prélèvements semi-continus

Pour ces normes, les prélèvements se font manuellement pour une durée de 6 à 8 heures. Actuellement, on privilégie les prélèvements continus et semi-continus. Ces prélèvements sont plus longs (entre 14 à 28 jours) et donnent une quantité moyenne représentant mieux les quantités réelles de dioxines et furanes émises sur une longue période.

Les concentrations de dioxines et furanes mesurées varient entre 0,0001 et 10 ng. I-TEQ  $\times$  Nm<sup>-3</sup>. La plage de mesure vérifiée et certifiée varie entre 0 et 0,2 ng. I-TEQ  $\times$  Nm<sup>-3</sup>. Ce type d'appareil permet de déterminer en amont et en aval les taux d'émission des différents systèmes de traitement de fumées comme les électrofiltres et les cyclones. Des études

réalisées montrent aussi que les résultats donnés par ce type d'appareil sont comparables à ceux de la norme EN 1948 [Mayer2000].

Il faut noter que le mode de prélèvement de ces techniques n'est pas certifié par la norme EN 1948-1, même si les résultats obtenus par les deux sont comparables. Les prélèvements en semi-continus ont été référencés pour une utilisation sur le terrain dans les textes de loi [Legifrance2012] avant la sortie d'une norme adaptée. Ces textes précisent cependant certains points concernant la mesure :

- Le début du prélèvement doit intervenir, au plus tard, dès l'introduction des déchets dans le four.
- La durée de prélèvement maximale est fixée à un mois. Une durée inférieure peut être imposée dans l'arrêté préfectoral d'exploitation si le milieu récepteur le justifie.
- La disponibilité annuelle du système de prélèvement doit être supérieure à 85 %.

En Belgique, les techniques de prélèvement en semi-continus sont normalisées et le dispositif AMESA est utilisé depuis l'année 2000 pour réaliser les mesures de dioxines et furanes à l'émission des incinérateurs de déchets ménagers. Certains sites d'incinérations en France utilisent ces techniques de mesure pour contrôler leurs taux d'émissions de dioxines et furanes. Les dispositifs les plus utilisés en France sont l'AMESA et le DMS.

Une norme est en cours d'élaboration avec un document technique proposé en 2015, appelé CEN/TS 1948-5:2015 [CEN2015].

Plusieurs dispositifs commerciaux sont aujourd'hui disponibles sur le marché afin de réaliser des mesures de dioxines et furanes en semi-continus à l'émission des sources fixes. On peut citer :

- AMESA (Adsorption Method for Sampling of Dioxins and Furans) fabriqué à l'origine par l'entreprise Becker Messtechnik GmbH en Allemagne, puis maintenant par Environnement SA (<http://www.environnement-sa.fr/produits/contrôle-permanent-des-dioxines/>)
- MS (Dioxin Monitoring System) fabriqué par l'entreprise MonitoringSystems GmbH en Autriche (<http://www.dioxinmonitoring.com/>)

- DECS (Dioxin Emissions Continuous Sampling) fabriqué par ARELCO/TECORA Srl en Italie. <http://www.tecora.com/en/283-decs>

### I-8.6.1. AMESA

Cet appareil utilise la méthode de la sonde refroidie. Les condensats se forment en permanence dans le conduit de prélèvement lors du refroidissement des fumées. Cette technique permet, d'une part, de limiter le dépôt de particules donc l'encrassement, et d'autre part, de décoller celles éventuellement déposées donc récupérées dans la cartouche de prélèvement. Elle rend ainsi le prélèvement le plus représentatif possible de la concentration en dioxines dans les fumées. Il n'est pas nécessaire de nettoyer systématiquement la sonde de prélèvement à chaque changement de cartouche. Ce nettoyage se fait par solvant sans besoin de retirer la canne de la cheminée, ni même de modifier sa température. Ainsi la durée d'indisponibilité est minimisée.

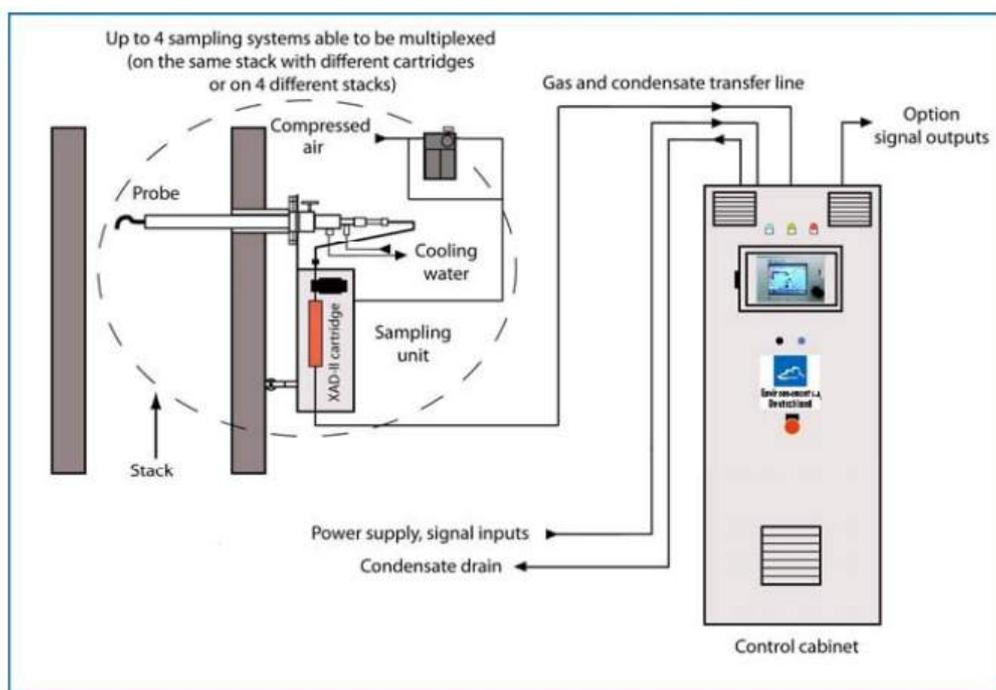


Figure 14 : Principe de fonctionnement de l'AMESA

Le prélèvement des gaz à la même vitesse que les fumées en sortie de cheminée (c'est à dire isocinétiquement) doit être assuré sur de longues périodes de temps de prélèvement. Pour ce faire, le dispositif nécessite un débitmètre massique thermique calibré, lui-même contrôlé par un compteur à gaz supplémentaire et une pompe à variation de fréquence (Figure 14).

Les dioxines et furanes sont adsorbées dans une cartouche d'adsorbant solide de type XAD-2. La cartouche d'adsorbant solide est ensuite envoyée au laboratoire d'analyse. Un test de fuite est automatiquement réalisé avant et après chaque cycle d'échantillonnage afin de valider la non-contamination de la cartouche.

L'appareil fonctionne automatiquement et toutes les données sont enregistrées sur le PC. Pour l'analyse des dioxines et furanes, il est nécessaire d'envoyer au laboratoire à la fois la cartouche et les données enregistrées. L'AMESA peut être équipée de 4 unités d'échantillonnage permettant ainsi le prélèvement sur plusieurs cheminées à la fois.

### **I-8.6.2. DMS**

L'appareil comprend une sonde, un filtre à particules et une cartouche de mousse de polyuréthane pour l'adsorption des dioxines et furanes. Il se base sur la méthode à dilution décrite précédemment.

Le gaz est échantillonné d'une manière isocinétique à l'aide d'une sonde de prélèvement de titane et une buse de pression nulle. En fait, il possède deux sondes de prélèvement pour un prélèvement mieux représentatif et redondant. Le gaz est ensuite transféré dans une chambre de mélange où il est dilué avec de l'air séché et refroidi pour maintenir la température du mélange gazeux au-dessus du point de rosée et éviter la condensation. Le mélange de gaz séché traverse alors le filtre et la cartouche de mousse de polyuréthane où les dioxines et furanes sont collectées. La méthode par dilution est une méthode compliquée qui nécessite des ajustements pendant le prélèvement. Ces ajustements sont assurés automatiquement et de manière précise par le DMS.

Toutes les données d'échantillonnage sont collectées automatiquement et stockées sur l'ordinateur. Après utilisation, les cartouches de prélèvement sont retirées et stockées dans une unité de congélation. Elles sont ensuite transportées au laboratoire pour analyse. Les données d'échantillonnage de chaque essai sont nécessaires pour déterminer les concentrations de dioxines et furanes.

### **I-8.6.3. DECS**

Le DECS est un système permettant de collecter les gaz à l'émissions des sources fixes d'une manière isocinétique, automatique et contrôlée. Il peut être utilisé pour la mesure des dioxines et les furanes en continu pour des prélèvements de 6 heures jusqu'à 6 semaines. Il

est basé sur la méthode avec filtre et condenseur en utilisant un adsorbant solide pour adsorber les particules sur le gaz humide conformément à la norme EN 1948-1. L'unité d'échantillonnage est composée d'une sonde chauffée et un tube de Pitot pour mesurer la vitesse des gaz de cheminée.

Tous les paramètres de prélèvement sont enregistrés en continu afin de déterminer la quantité des dioxines et furanes après chaque mesure.

## I-8.7. Le prélèvement à temps réel

Le prélèvement semi-continu donne une information intégrée sur une longue période de temps. Force est de constater qu'il est nécessaire de surveiller en continu les émissions de dioxines et furanes surtout dans le cas des incinérateurs de déchets. Il est connu que ces émissions ne présentent pas les mêmes profils de congénères selon les déchets brûlés. De plus, un incinérateur émet plus de dioxines lors d'un démarrage [Tejima2007]. Les dispositifs de mesure en semi continu qui réalisent une mesure de quantités totales émises sur une grande période temporelle, ne permettent pas de suivre de manière fine les évolutions.

Il est donc essentiel de mettre en point un dispositif permettant de détecter et quantifier en ligne, avec une périodicité de 1-2 jours, les taux de congénères toxiques de dioxines et furanes présents dans les gaz d'incinération.

Fin des années 1990, il a été proposé la technique de spectrométrie de masse dite Jet-REMPI-MS (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometer) pour l'analyse de terrain de fumées (On peut citer par exemple : [Oser2001] , [Oser2001a]).

Le principe de fonctionnement du REMPI MS se base sur l'ionisation multiphoton, puis les ions produits sont détectés par spectrométrie de masse à temps de vol. L'appareil peut détecter des masses supérieures à 500 m/z. La source de laser utilisée est un laser Néodime/YAG. La gamme des faisceaux produits est de 445 à 710 nm. Ces faisceaux sont pulsés pendant une courte durée de 5 ns. Le REMPI MS permet d'avoir une sélectivité grâce à l'ionisation laser et une identification par spectrométrie de masse. La sélectivité de cette technique a été montrée avec des dioxines de petites tailles (faiblement chlorées). Le premier mélange testé était un mélange de 2,7-DCDD et 2,8-DCDD. La sélectivité a été obtenue par

les bandes d'adsorption spécifiques de chaque congénère. En revanche, cette technique n'est pas valable pour les dioxines fortement chlorées (nombre d'atomes de chlore supérieur ou égal à 4) car les bandes d'adsorption augmentent en énergie et se recouvrent. Ce type de dispositif a été testé par l'EPA (Environmental Protection Agency). Les résultats de mesure ont été comparés aux résultats obtenus lors d'un prélèvement selon la méthode N°23 [EPA2006]. Les résultats montrent un écart considérable entre les deux mesures. De plus, la source de laser est difficile à manipuler.

D'autres alternatives avaient été proposées pour remplacer le laser par une lampe dans le Vacuum UV (VUV). Les longueurs d'onde obtenus dans ce cas ne permettent qu'une ionisation simple photon [Mühlberger2002]. Cette nouvelle source d'ion ne possède donc pas la sélectivité nécessaire pour identifier tous les congénères. Des travaux ont été réalisés, dans ce domaine, afin d'améliorer les sources VUV et obtenir des sources plus sélectives [Streibel2005]. Très récemment, cette méthode d'ionisation a été à nouveau proposée dans un système d'analyse en ligne [Jiang2015].

D'autres méthodes ont été proposées : on peut citer ainsi, la méthode d'échantillonnage accélérée (Accelerated Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Sampling and Analysis Method (APSA)) proposée par MSE Technology Applications. Cette méthode se base sur la thermo désorption et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour analyser les dioxines et furanes. Parmi les méthodes développées on peut citer aussi le système de prélèvement et d'analyse en ligne proposé par Nakui [Nakuri2011]. Ce système utilise le charbon actif pour adsorber les dioxines et furanes, puis une analyse par AES (Atomic Emission Spectrometry) pour déterminer leurs concentrations. Cette méthode n'est pas sélective : elle permet de mesurer la concentration de tous les composés organiques chlorés volatils et pas seulement les dioxines et furanes.

## I-9. Conclusion

Les dioxines et furanes, du fait de leur transport dans l'atmosphère et leur effet sur l'homme, font l'objet d'un contrôle de leur taux d'émission pour éviter toute contamination. Même si les réglementations et les progrès technologiques ont considérablement abaissé les concentrations des PCDD/PCDF à l'émission des incinérateurs, une méthode permettant l'identification et la quantification de ces composés en temps réel reste nécessaire. En effet,

d'une part, les taux de dioxines et furanes à l'émission changent rapidement selon les déchets brûlés. D'autre part, les quantités varient grandement lors des phases transitoires du procédé d'incinération comme la remise en route des brûleurs. Un prélèvement en semi-continu ne permet pas de contrôler et mesurer ces variations sur quelques heures. Une mesure en ligne doit aussi apporter des informations intéressantes pour un meilleur contrôle des procédés d'incinération et de filtrage des fumées.

La conception d'un tel dispositif de terrain nécessite, tout d'abord, l'utilisation d'adsorbants spécifiques et sélectifs vis-à-vis des congénères toxiques de dioxines et furanes afin de minimiser le temps et par conséquent le coût des étapes de purification avant analyse. Une adsorption puis une désorption sélective seront ainsi réalisées sur ces matériaux avant l'identification et la quantification de chaque isomère toxique par GC/MS.

## I-10. Références bibliographiques

[ADEME2011] ADEME, Enquête sur les prix de l'incinération des déchets municipaux (Novembre 2011).

[ADEME2012] ADEME, Avis de l'ADEME : L'incinération des déchets ménagers et assimilés (Décembre 2012).

[ADEME2014] ADEME, expertises : L'incinération (Mis à jour le 30/06/2014) (consulté novembre 2015). <http://www.ademe.fr/expertises/dechets/passer-a-l'action/valorisation-energetique/dossier/lincineration/lessentiel-lincineration>

[ADEME2014a] ADEME, Chiffres-Clés, Déchets, Edition 2014.

[AFSSA2005] Agence française de sécurité sanitaire des aliments ; Dioxines, furanes et PCB de type dioxine : Evaluation de l'exposition de la population française (Novembre 2005).

[Bliefert2008] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets, De Boeck Supérieur, Paris, France, 2008.

**[Briois2002]** C. Briois Etude expérimentale et modélisation des processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol. Mécanismes de formation de « dioxines » en phase gazeuse. Mémoire de thèse, Université de Lille 1, Villeneuve d'Asq, 2002, pp 397.

**[Buekens1998]** A. Buekens, H. Huang, Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration, Journal of Hazardous Materials, 62 (1998) 1-33.

**[CEEurostat2015]** Commission européenne, Eurostat, Communiqués de presse du 26 mars 2015 : « Chaque habitant de l'Union européenne a produit 481 kg de déchets municipaux en 2013 » (consulté novembre 2015). <http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-press-releases/-/8-26032015-AP>

**[CEN2015]** CEN, European Committee for Standardization, <http://www.cen.eu/> (consulté novembre 2015)

EN 1948-1:2006 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs

EN 1948-2:2006 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs

EN 1948-3:2006 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs

EN 1948-4:2010+A1:2013 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs

CEN/TS 1948-5:2015 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs

**[Chao2003]** M.-R. Chao, C.-W. Hu, H.-W. Ma, G.-P. Chang-Chien, W.-J. Lee, L.W. Chang, K.-Y. Wu, Size distribution of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of a municipal incinerator, Atmospheric Environment, 37 (2003) 4945-4954.

**[Charnley2005]** G. Charnley, J. Doull, Human exposure to dioxins from food, 1999–2002, Food and Chemical Toxicology, 43 (2005) 671-679.

**[CITEPA2005]** CITEPA, Inventaires départementalisés des émissions de polluants atmosphériques en France en 2000 (février 2005).

**[CITEPA2015]** CITEPA, Air et Climat, Polluants organiques persistants (Mis à jour le 30 septembre 2015). <http://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/polluant-organiques-persistants/dioxines-et-furanes> (consulté novembre 2015)

**[CITEPA2015a]** CITEPA, Rapport national d'inventaire, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France-Séries sectorielles et analyses étendues (Avril 2015)

**[CRI]** CRI Catalyst Company, Dioxin destruction. Pour l'Europe, CRI/Criterion Catalyst Company, Ltd, London, United Kingdom.

<http://www.cricatalyst.com/en/catalysts/environmental-catalysts/dioxin-destruction.html> (consulté novembre 2015)

**[DelleSite1997]** A. Delle Site, The Vapor Pressure of Environmentally Significant Organic Chemicals: A Review of Methods and Data at Ambient Temperature, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 26 (1997) 157-193.

**[DeMul2008]** A. De Mul, M.I. Bakker, M.J. Zeilmaker, W.A. Traag, S.P.J.v. Leeuwen, R.L.A.P. Hoogenboom, P.E. Boon, J.D.v. Klaveren, Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs in The Netherlands anno 2004, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 51 (2008) 278-287.

**[EPA1613]** US Environmental Protection Agency ; Method 1613 : Tetra Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS.

**[EPA23]** US Environmental Protection Agency ; Method 23 - Dioxins and Furans. <http://www3.epa.gov/ttn/emc/methods/method23.html> (consulté novembre 2015)

**[EPA2006]** US Environmental Protection Agency ; Environmental Technology Verification Report ; SRI INTERNATIONAL JET-REMPI (June 2006). <http://archive.epa.gov/nrmrl/archive-etv/web/pdf/600etv06049.pdf> (consulté novembre 2015)

[**EC2006**] European Commission ; Integrated Pollution Prevention and Control ; Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries, August 2006

[**EURLex1989**] EU law and publications, Directive 89/369/CEE du Conseil, du 8 juin 1989, concernant la prévention de la pollution atmosphérique en provenance des installations nouvelles d'incinération des déchets municipaux. (consulté novembre 2015) <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?qid=1448635974689&uri=CELEX%3A31989L0369>

[**EURLex1989a**] EU law and publications, Directive 89/429/CEE du Conseil, du 21 juin 1989, concernant la réduction de la pollution atmosphérique en provenance des installations existantes d'incinération des déchets municipaux (consulté novembre 2015) <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?qid=1448636151180&uri=CELEX:31989L0429>

[**EURLex2000**] EU law and publications, Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 relative à l'incinération des déchets (consulté novembre 2015) <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=URISERV:128072>

[**EURLex2001**] EU law and publications, Règlement (CE) n° 2375/2001 du Conseil du 29 novembre 2001 modifiant le règlement (CE) n° 466/2001 de la Commission portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) (consulté novembre 2015). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A32001R2375>

[**EURLex2006**] EU law and publications, Règlement (CE) no1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires (consulté novembre 2015). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=URISERV%3A121290>

[**EURLex2008**] EU law and publications, Directive 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 janvier 2008 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=uriserv:128045> (consulté novembre 2015)

[**EURLex2008a**] EU law and publications, Directive 2008/98/UE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=uriserv:ev0010> (consulté novembre 2015)

**[EURLex2010]** EU law and publications, Directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution) <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex%3A32010L0075> (consulté novembre 2015)

**[Everaert2002]** K. Everaert, J. Baeyens, The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes, *Chemosphere*, 46 (2002) 439-448.

**[Hoekstra1999]** E.J. Hoekstra, H. de Weerd, E.W.B. de Leer, U.A.T. Brinkman, Natural Formation of Chlorinated Phenols, Dibenzo-p-dioxins, and Dibenzofurans in Soil of a Douglas Fir Forest, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 2543-2549.

**[INERIS2006]** INERIS, Toxicologie et environnement-Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-Dioxines, in: *Rapports d'étude*, 2006.

**[INSERM2000]** INSERM, Dioxines dans l'environnement : Quels risques pour la santé?, in: *Expertise collective Inserm*, Les éditions Inserm, Paris, 2000, pp. 406.

**[InVS2008]** Institut de veille sanitaire (InVS) ; Etude réalisée par l'Institut de veille sanitaire et l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments, à la demande du ministère chargé de la santé. 65 questions réponses sur les incinérateurs et les dioxines (Mise à jour au 07/04/2008). [http://opac.invs.sante.fr/doc\\_num.php?explnum\\_id=5299](http://opac.invs.sante.fr/doc_num.php?explnum_id=5299)

**[IREP]** Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, et de l'Energie ; Direction Générale de la Prévention des Risques ; Service des Risques Technologiques ; Registre Français des Emissions Polluantes. <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php> (consulté novembre 2015).

**[Ishida1998]** M. Ishida, R. Shiji, P. Nie, N. Nakamura, S.-i. Sakai, Full - scale plant study on low temperature thermal dechlorination of PCDDs/PCDFs in fly ash, *Chemosphere*, 37 (1998) 2299-2308.

**[ISO18073]** Organisation internationale de normalisation ; ISO 18073:2004, Qualité de l'eau - Dosage des dioxines et furanes tétra- à octachlorés- Méthode par dilution d'isotopes HRGC/SMHR.

**[Jager2004]** R. Jäger, A.M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.W. Schramm, D. Lenoir, Selective Adsorption of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans by the Zeosils UTD-1, SSZ-24, and ITQ-4, Chem. Eur. J., 10 (2004) 247-256.

**[Jay1995]** K. Jay, L. Stieglitz, Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants, Chemosphere, 30 (1995) 1249-1260.

**[Jiang2015]** J. Jiang, W. Liu, Y. Qi, K. Hou, H. Li, Movable single photon ionization time-of-flight mass spectrometer for online monitoring of chlorinated organic compounds in waste incineration flue gas, poster in: 10th Workshop on Harsh-Environment Mass Spectrometry, Baltimore, MD, 2015.

**[Jimenez1996]** B. Jimenez, E. Eljarrat, L.M. Hernández, J. Rivera, M.J. González, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils near a clinical waste incinerator in Madrid, Spain. Chemometric comparison with other pollution sources and soils, Chemosphere, 32 (1996) 1327-1348.

**[Kim2002]** Y. Kim, D. Lee, Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter, Journal of Hazardous Materials, 91 (2002) 113-127.

**[Lee2005]** C.C. Lee, H.L. Chen, H.J. Su, Y.L. Guo, P.C. Liao, Evaluation of PCDD/Fs patterns emitted from incinerator via direct ambient sampling and indirect serum levels assessment of Taiwanese, Chemosphere, 59 (2005) 1465-1474.

**[Legifrance2002]** Legifrance, Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000234557>

(consulté novembre 2015)

**[Legifrance2002a]** Legifrance, Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000600023>

(consulté novembre 2015)

**[Legifrance2012]** Legifrance, Arrêté du 18 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non

dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux et l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.

[http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do;jsessionid=0B4091132886A0D3E0F640EA962B6285.tpdila18v\\_2?cidTexte=JORFTEXT000026856084&dateTexte=20150625](http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do;jsessionid=0B4091132886A0D3E0F640EA962B6285.tpdila18v_2?cidTexte=JORFTEXT000026856084&dateTexte=20150625)

(consulté novembre 2015)

**[Lohmann1998]** R. Lohmann, K.C. Jones, Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *Science of The Total Environment*, 219 (1998) 53-81.

**[Mayer2000]** J. Mayer, H. Linnemann, E. Becker, W. Rentschler, W. Jockel, P. Wilbring, B. Gerchel, Certification of a long-term sampling system for PCDFs and PCDDs in the flue gas from industrial facilities, *Chemosphere*, 40 (2000) 1025-1027.

**[Mckay2002]** G. McKay, Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chemical Engineering Journal*, 86 (2002) 343-368.

**[Mocarelli2001]** P. Mocarelli, Seveso: a teaching story, *Chemosphere*, 43 (2001) 391-402.

**[Mühlberger2002]** F. Mühlberger, J. Wieser, A. Ulrich, R. Zimmermann, Single Photon Ionization (SPI) via Incoherent VUV-Excimer Light: Robust and Compact Time-of-Flight Mass Spectrometer for On-Line, Real-Time Process Gas Analysis, *Analytical Chemistry*, 74 (2002) 3790-3801.

**[Nakui2011]** H. Nakui, H. Koyama, A. Takakura, N. Watanabe, Online measurements of low-volatile organic chlorine for dioxin monitoring at municipal waste incinerators, *Chemosphere*, 85 (2011) 151-155.

**[Oser2001]** H. Oser, K. Copic, M.J. Coggiola, G.W. Faris, D.R. Crosley, Congener-specific detection of dioxins using jet-REMPI, *Chemosphere*, 43 (2001) 469-477.

**[Oser2001a]** H. Oser, M.J. Coggiola, G.W. Faris, S.E. Young, B. Volquardsen, D.R. Crosley, Development of a jet-REMPI (resonantly enhanced multiphoton ionization) continuous monitor for environmental applications, *Appl. Opt.*, 40 (2001) 859-865.

**[Paur1998]** H.R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, K. Jay, Electron beam induced decomposition of chlorinated aromatic compounds in waste incinerator offgas, *Radiation Physics and Chemistry*, 52 (1998) 355-359.

**[Sawerysyn2006]** J.-P. Sawerysyn, N. Visez, Les dioxines : une famille particulière de Polluants Organiques Persistants, in: J.-P. Sawerysyn (Ed.) *Revue Air Pur Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique (Nord - Pas de Calais)*, (2006) 5-14.

**[Schreiner1997]** G. Schreiner, T. Wiedmann, H. Schimmel, K. Ballschmiter, Influence of the substitution pattern on the microbial degradation of mono- to tetrachlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Chemosphere*, 34 (1997) 1315-1331.

**[Scott2000]** N. Scott, G. Gutnikov, Environmental Applications, Gas Chromatography - Mass Spectrometry, in: I.D. Wilson (Ed.) *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, Oxford, 2000, pp. 2678-2687.

**[Stanmore2002]** B.R. Stanmore, Modeling the formation of PCDD/F in solid waste incinerators, *Chemosphere*, 47 (2002) 565-573.

**[Streibel2005]** T. Streibel, F. Mühlberger, J. Wieser, A. Ulrich, R. Zimmermann, Application of single photon ionization time-of-flight mass spectrometry (SPI-TOFMS) with an electron beam pumped excimer lamp for the detection of trace compounds in combustion processes, *Organohalogen Compounds*, 67 (2005) 340-342.

**[Tejima2007]** H. Tejima, M. Nishigaki, Y. Fujita, A. Matsumoto, N. Takeda, M. Takaoka, Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators, *Chemosphere*, 66 (2007) 1123-1130.

**[VandenBerg2006]** M. Van den Berg, L.S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, R.E. Peterson, The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences*, 93 (2006) 223-241.

**[Visez2005]** N. Visez, Etude des processus hétérogènes de formation et de destruction des « dioxines ». Mémoire de thèse, Université de Lille 1, Villeneuve d'Asq, (2005) 273.

[Wevers2004] M. Wevers, R. De Fré, M. Desmedt, Effect of backyard burning on dioxin deposition and air concentrations, *Chemosphere*, 54 (2004) 1351-1356.

[Wilcox1956] J.D. Wilcox, Isokinetic Flow and Sampling, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 5 (1956) 226-245.

[Wu2005] C.-H. Wu, G.-P. Chang-Chien, W.-S. Lee, Photodegradation of tetra- and hexachlorodibenzo-p-dioxins, *Journal of Hazardous Materials*, 120 (2005) 257-263.

[Wu2008] C.-H. Wu, H.-Y. Ng, Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: Direct photolysis and photocatalysis processes, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 507-514.



# Chapitre II : Les matériaux microporeux utilisés pour l'adsorption des dioxines

## II-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à tous les matériaux utilisés pour l'adsorption des dioxines en phase liquide et en phase gaz. Les résultats d'adsorption sur ces matériaux seront donnés dans les chapitres 3 et 4.

Tout d'abord, nous présentons les matériaux standard utilisés dans la norme EN 1948 pour le prélèvement et l'analyse des dioxines à l'émission de sources fixes.

Notre problématique est d'adsorber spécifiquement certains isomères toxiques de dioxines. Pour la résoudre, on fait appel à des matériaux microporeux, principalement de type zéolithique. Outre les zéolithes, deux MOF sont testés pour la première fois dans ce type d'application. Ainsi, on donne en premier des généralités sur ces matériaux ; puis on détaille chaque matériau utilisé dans ces travaux de thèse. Leur synthèse et leurs méthodes de caractérisation sont réalisées par l'Université de Haute Alsace. Seulement les résultats de caractérisation, permettant d'établir leurs propriétés physico-chimiques, sont donnés dans ce chapitre. A partir de ces résultats, nous pourrions conclure sur leur efficacité dans l'adsorption des dioxines dans les chapitres suivants.

Le chapitre se termine sur la présentation d'un premier travail très important et novateur de cette thèse. Il consiste à réaliser des échanges cationiques sur une zéolithe commerciale afin d'améliorer l'affinité et la capacité d'adsorption de certains isomères de dioxine non adsorbés sur toutes les zéolithes standards déjà testées.

## II-2. Généralités sur les matériaux poreux

Les matériaux poreux peuvent avoir deux types de porosités :

- Une porosité fermée : les pores ne sont pas reliés entre eux.
- Une porosité ouverte : les pores sont reliés entre eux formant ainsi des canaux à l'intérieur.

Dans le cas d'une structure ouverte, les canaux créés permettent le passage de l'air et la vapeur d'eau à l'intérieur. Les canaux se comportent aussi comme des tubes capillaires permettant l'adsorption de molécules de petites tailles. C'est la raison pour laquelle on s'est orienté vers les zéolithes, principalement, puis les Metal-Organic-Framework (MOF) pour nos études. Les propriétés physiques de ces matériaux dépendent de leur structure et porosité. Il est donc nécessaire de bien contrôler la structure des matériaux et la taille des pores et canaux pour toutes applications industrielles [Davis2002] [Kelly2006].

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trois types de matériaux sont distingués selon leur taille de pores : les macroporeux, mésoporeux et microporeux [Rouquerol1994]. La Figure 15 nous donne un résumé concernant le classement des matériaux poreux selon leurs tailles de pores.

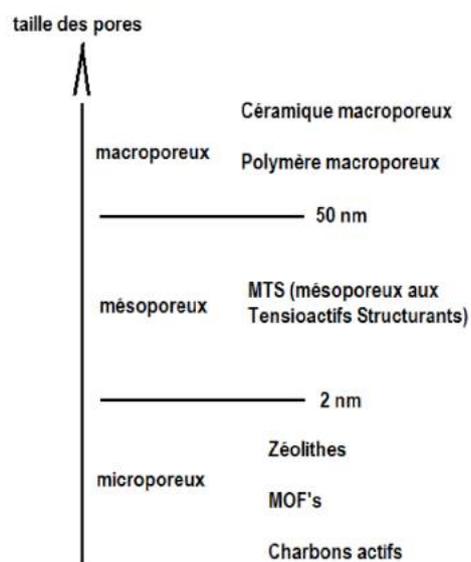


Figure 15 : Classement des matériaux poreux selon leurs tailles de pores

- ***Les matériaux macroporeux :***

Il s'agit de solides avec un diamètre de pore supérieur à 50 nm. Les solides macroporeux se comportent comme des surfaces ouvertes pour l'adsorption des molécules de petites tailles. Ils ont généralement une perméabilité élevée.

- ***Les matériaux mésoporeux :***

Les matériaux mésoporeux ont des diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm. Ce type de matériaux est généralement obtenu par la voie de la synthèse dans le but d'avoir une structure bien contrôlée. Les solides mésoporeux sont souvent utilisés pour la fabrication des colonnes HPLC de type C18. Le solide utilisé, dans ce cas, est une silice griffée de chaînes alkyles à 18 carbones.

- ***Les matériaux microporeux :***

Les matériaux microporeux ont des diamètres de pores inférieurs à 2 nm. La taille de pores est de l'ordre de grandeur des molécules. Ceci permet d'avoir de fortes interactions et affinités entre les molécules et les pores. On obtient ainsi une grande sélectivité due à la taille. Comme matériaux microporeux, on trouve surtout la famille des zéolithes, charbons actifs et Metal-Organic-Framework (MOF). Ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines, comme le stockage des gaz et la dépollution de l'air [**SBPI Environnement**].

Plusieurs types de matériaux ont été utilisés dans ces travaux de thèse pour adsorber les dioxines en phase liquide à l'échelle du laboratoire et en phase gazeuse lors de campagnes de terrain. Ce chapitre décrit ces matériaux, en partant des adsorbants classiques des normes pour les prélèvements en phase gazeuse à l'émission de sources fixes, comme la résine XAD-2, pour arriver aux matériaux microporeux utilisés dans le but d'augmenter la capacité, mais surtout la sélectivité lors de l'adsorption des dioxines.

Outre les matériaux commerciaux utilisés, d'autres ont été synthétisés et mis en forme par notre partenaire de l'Université de Haute Alsace. Ceci concerne une très grande partie des zéolithes et les MOF. Les types de zéolithes utilisés sont les faujasites, la \*BEA et l'EMT. Deux matériaux de type MOF ont été aussi synthétisés. Les MOF n'ont jamais été utilisés pour l'adsorption des dioxines et furanes auparavant. Ceci nous permettra d'avoir un premier résultat concernant leur efficacité et leur comportement lors de l'adsorption de fumées.

La faujasite, utilisée dans tous les tests d'adsorptions en phase liquide, est une zéolithe commerciale de type FAU13X Na (Sigma Aldrich). Des échanges cationiques, réalisés sur cette zéolithe, ont eu lieu dans notre laboratoire à Marseille. L'échange cationique nous a permis de changer les propriétés de cette zéolithe commerciale, augmentant ainsi son affinité et sa capacité d'adsorption avec certains congénères de dioxines.

Après synthèse, tous les matériaux ont été caractérisés pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Une partie des caractérisations ont été faites directement après synthèse par l'Université Haute Alsace, d'autres plus tard dans notre laboratoire à Marseille.

## II-3. Adsorbants classiques utilisés pour les prélèvements des dioxines

Les matériaux classiques utilisés dans les prélèvements des dioxines et furanes en phase gazeuse à l'émission des sources fixes peuvent être classés selon trois types différents : Les matériaux inorganiques, les matériaux organiques et les charbons actifs et les adsorbants carbonés.

### II-3.1. Les adsorbants organiques

Les adsorbants organiques sont des matériaux hydrophobes synthétisés sous forme de polymères mésoporeux, dont plusieurs types sont utilisés dans l'industrie. Ils permettent le piégeage d'une large gamme de composés organiques à l'exception des composés très volatils. Plusieurs techniques utilisées dans les prélèvements gazeux proposent des polymères organiques comme adsorbants. La capacité d'adsorption et l'efficacité de désorption des polymères organiques dépendent de la nature des composés ciblés, la température et l'humidité lors du prélèvement et les conditions de travail (durée, débit des gaz de prélèvement, la concentration des composés étudiés, la matrice des gaz prélevé..). Les polymères les plus utilisés sont les résines *Amberlite XAD* et le *Tenax TA*.

La résine XAD-2 (*Amberlite XAD*) sera utilisée dans nos études pour les prélèvements des dioxines et furanes en phase gazeuse. Il s'agit d'un polymère hydrophobe de polystyrène. La taille des particules de résine XAD-2 varie entre 250 et 840  $\mu\text{m}$ . Ce type de matériaux est largement utilisé pour adsorber les polluants organiques dans l'eau et les solvants industriels.

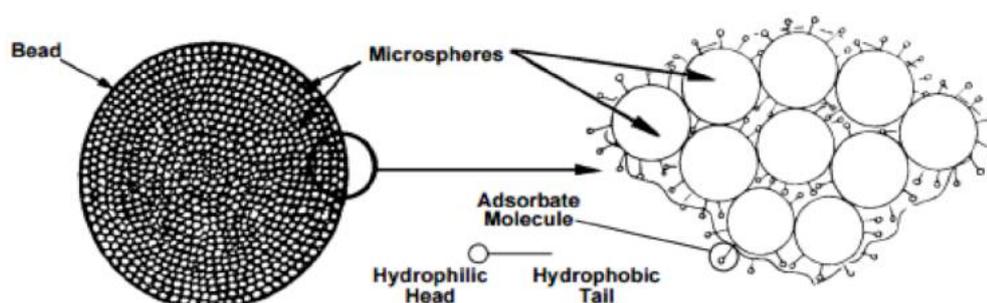
Il est caractérisé par une grande surface spécifique et une large distribution en taille de pores dont le diamètre moyen est 90 angströms (Tableau 7).

**Tableau 7 : Les propriétés physiques de la résine XAD-2 [Sigma Aldrich]**

Surface spécifique ( $\text{m}^2 \times \text{g}^{-1}$ )	Densité ( $\text{g} \times \text{ml}^{-1}$ )	Diamètre moyen des pores (angström)
200	1.02	90

Grâce à ses propriétés physiques, la résine XAD-2 reste stable même à des températures assez élevées (200 °C) permettant son utilisation dans plusieurs applications. On trouve ainsi les résines XAD-2 dans la purification de l'eau pour éliminer la graisse, les antibiotiques et plusieurs autres composés comme le zinc et le cadmium [Singh1989]. Elle est également utilisée dans des procédés analytiques pour la détection, l'identification et le dosage des pesticides [Anheim2002]. Dans le domaine médical, les résines XAD-2 peuvent être utilisées comme adsorbants pour extraire et déterminer les traces des métaux (Co, Cu et Ni) dans le thé noir et le riz, par exemple [Lemos2006].

La structure de la résine XAD-2 commerciale est donnée sur la Figure 16. Elle est constituée d'une agglomération d'un grand nombre de petites microsphères. Cette structure poreuse permet la pénétration de l'eau dans les pores de la résine. Lors de l'adsorption, la partie hydrophobe de l'adsorbat est adsorbée préférentiellement à la surface hydrophobe de la résine. En revanche, la partie hydrophile reste en contact avec la phase aqueuse.



**Figure 16 : Structure de la résine XAD-2**

Dans les cas d'une adsorption sur la résine XAD-2, l'adsorbat reste préférentiellement adsorbé seulement à la surface. Les forces d'adsorption mises en jeu sont principalement de

type Van Der Waals. Une simple élution par solvant permet donc l'extraction de la molécule adsorbée.

Toujours comme matériaux organiques, d'autres types d'adsorbants peuvent être utilisés dans le cas de piégeage sans concentration des composés. Cette technique est utilisée dans le cas où les concentrations des composés à étudier sont élevées. Le principe, dans ce cas, consiste à remplir un récipient par aspiration de l'air atmosphérique grâce à une pompe. Les canisters sont couramment utilisés comme récipient. Il s'agit de boîtes en acier dont la surface interne des parois est recouverte d'oxyde de chrome. Des réactions chimiques peuvent avoir lieu lors de l'utilisation des tels récipients. Il est donc conseillé d'utiliser les canisters pour le prélèvement des composés inertes.

## II-3.2. Les adsorbants inorganiques

Plusieurs types d'adsorbants inorganiques sont utilisés dans l'industrie. On peut citer comme exemple, la silice (*Chromosil, Durapak*), l'alumine, l'oxyde de cobalt et le *ThermotrapTA*. Ces matériaux sont souvent utilisés pour le piégeage des composés organiques polaires dans l'air. Le *ThermotrapTA* est le plus intéressant dans cette gamme. Il est hydrophobe et reste stable à hautes températures (jusqu'à 500 °C). Ces adsorbants inorganiques sont recommandés pour l'adsorption sélective des composés organiques dans l'air.

## II-3.3. Les charbons actifs et les adsorbants carbonés

Les charbons actifs sont couramment utilisés dans l'industrie. Ils possèdent non seulement une forte affinité avec les composés organiques mais aussi une très grande surface spécifique. Ce sont des matériaux avec une forte présence de carbone obtenus à partir de charbon ou de bois. Les charbons actifs ont une large distribution de taille de pores et en conséquence une faible sélectivité pour l'adsorption de molécules de différentes tailles. Ils sont surtout utilisés pour l'adsorption des composés très volatils et non polaires. Un autre domaine important d'utilisation des charbons actifs comme filtre est la production et le traitement de l'eau potable. Le charbon actif permet d'éliminer les composés à l'origine des

goûts et des odeurs, les pesticides, les perturbateurs endocriniens et de nombreux micropolluants.

De plus, les charbons actifs ont été aussi largement utilisés depuis le début des années 1990 pour l'abattement des dioxines dans les rejets d'incinérateurs de déchets [Wey1999], [Yang1999]. Début des années 2000, il a été montré que les nanotubes de carbone possèdent une affinité encore plus forte envers les dioxines pour une même application [Long2001]. Plus récemment, il a été montré que l'abattement des dioxines était plus fortement corrélé au volume des pores qu'à la surface de trois types de charbon actifs commercialisés. De plus le carbone de noix de coco possédant la plus large distribution de taille de pores a la plus grande efficacité d'adsorption pour les dioxines [Zhou2014].

D'autres types d'adsorbants carbonés sont aussi utilisés dans les prélèvements des gaz. On peut ainsi trouver les polymères carbonés et les noirs de carbone graphité. Les polymères carbonés sont une forme de tamis moléculaire utilisés pour l'adsorption des molécules de petites tailles. Ces matériaux présentent une large surface spécifique et restent stables à hautes températures. Cette stabilité permet d'effectuer une thermo-désorption à des températures inférieures à 400 °C. Un mélange de polymères carbonés peut être utilisé pour les prélèvements de composés volatils. Les noirs de carbone graphité sont hydrophobes et restent efficaces même à des taux d'humidité élevés, d'où leurs utilisations pour l'adsorption des composés organiques dans l'air. En revanche, tous ces matériaux ne permettent pas une adsorption sélective et ne peuvent donc pas être utilisés pour nos études.

## II-4. Les matériaux microporeux pour remplacer les adsorbants classiques

Deux types de matériaux microporeux ont été testés, dans nos études, afin de remplacer les adsorbants classiques non sélectifs. Notre choix s'est tourné surtout vers la famille des zéolithes. Des matériaux de type MOF seront testés dans le but d'avoir des résultats préliminaires quant à leur comportement lors de l'adsorption des dioxines et furanes.

Les zéolithes sont des microporeux cristallins avec des structures uniformes. La taille des pores des zéolithes est contrôlable par synthèse. Différents familles de zéolithes sont

disponibles en grandes quantités et à faibles coûts sur le marché car leur synthèse est largement développée. Leurs capacités d'adsorption sont élevées. En outre, les zéolithes peuvent offrir une grande sélectivité selon les isomères de dioxines et furanes. En revanche, ces matériaux microporeux restent généralement sensibles à l'humidité. La présence de traces d'eau dans la matrice des gaz d'adsorption peut réduire leurs efficacités. L'utilisation des zéolithes exige une étape préalable qui consiste à l'activation en éliminant toutes traces d'eau. Vu leurs grandes stabilités thermiques (généralement stables jusqu'à des températures supérieures à 500 °C), ces matériaux peuvent être activés facilement avant toute utilisation et aussi thermo-désorbés sans dégradation notable sur une longue durée d'utilisation.

Tout comme les zéolithes, les MOF possèdent une grande surface spécifique et une grande porosité permettant ainsi d'avoir des capacités d'adsorption élevées et une sélectivité pour certains. En revanche, ces solides microporeux restent très sensibles à l'humidité et moins stables que les zéolithes. Leur utilisation dans notre domaine est, par conséquent, plus délicate.

## II-4.1. Les zéolithes

### II-4.1.1. Généralités, propriétés et applications

Le mot zéolithe a été introduit, pour la première fois, en 1756 par le suédois Cronstedt. Il a remarqué que le chauffage d'une zéolithe minérale libère une quantité considérable d'eau [Flanigen2001]. " Zéo " et " lithos " signifient " la pierre qui bout " en grec. 250 ans après, les zéolithes sont surtout synthétisées au laboratoire. On dispose ainsi de plusieurs familles de zéolithes. Les techniques développées au laboratoire nous permettent de bien contrôler leur synthèse et les caractériser. Les zéolithes naturelles, en revanche, contiennent beaucoup d'impuretés et leurs applications industrielles sont limitées.

De nos jours, les zéolithes sont utilisées dans plusieurs domaines notamment la catalyse, les séparations des gaz et le contrôle de la pollution [Zhao1996]. Elles sont aussi utilisées dans le domaine de l'adsorption à la place des charbons actifs [Guillemot2007]. Plusieurs études ont comparé l'efficacité des charbons actifs et des zéolithes pour le piégeage de composés organiques volatils dans l'atmosphère [Yun1998].

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallins sous forme d'aluminosilicates. Cette structure est le résultat d'un assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  liés par des atomes d'oxygène [Breck1984]. Cet assemblage doit respecter la règle de Lowenstein : on ne peut pas avoir deux tétraèdres consécutifs  $\text{AlO}_4^-$  dans la structure des zéolithes. L'agencement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  conduit à la formation d'un réseau poreux régulier contenant des canaux et des cages/cavités. La taille des pores est spécifique à chaque type de zéolithe. La microporosité, due à la présence des pores, confère aux zéolithes une très grande surface spécifique allant jusqu'à  $800 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ . La structure de la zéolithe est donnée sur la Figure 17.

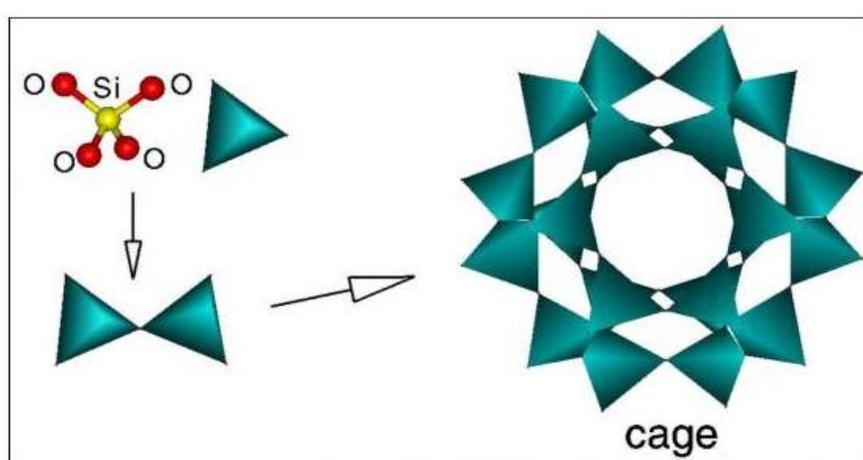
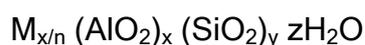


Figure 17 : L'assemblage des tétraèdres formant la structure de la zéolithe (ici il n'est présenté que les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ )

La formule générale des zéolithes est donnée par l'équation suivante :



« M » est le cation de compensation, de valence n, qui assure l'électroneutralité de la zéolithe. Il s'agit, généralement, d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) mais il peut être aussi un métal lourd, non-métallique ou encore organique. Ce cation de compensation est facilement échangeable.

«  $x + y$  » est le nombre total de tétraèdres par maille et  $y/x$  représente le rapport Si/Al. Ce rapport Si/Al est toujours supérieur ou égal à 1. C'est la conséquence de la règle de Lowenstein. Il donne une indication sur le caractère hydrophobe de la zéolithe.

En effet, la présence des atomes d'aluminium introduit une charge négative dans la structure de la zéolithe. Ces charges négatives entraînent, même en présence des cations de

compensation, des fortes interactions avec les composés polaires comme l'eau. Pour des rapports Si/Al supérieures à 8 ou 10, les zéolithes présentent un caractère hydrophobe [Ruthven1984]. Ces résultats ont été vérifiés pour la zéolithe \*BEA. Des études réalisées ont montré que l'hydrophobicité de ces zéolithes augmente quand le ratio molaire Si/Al augmente [Stelzer1998]. Lors de l'adsorption des composés organiques présents dans l'air, il est nécessaire d'utiliser des zéolithes hydrophobes pour éviter l'adsorption de l'eau due à la présence d'humidité ambiante. En revanche, la plupart des zéolithes restent hydrophiles avec un rapport Si/Al inférieure à 5 [Breck1984]. Un traitement spécifique est donc utilisé afin de remplacer les Al par des Si et augmenter le rapport Si/Al. Il s'agit de la désalumination. Cette méthode a été, par exemple, utilisée pour augmenter le ratio Si/Al dans le cas de la faujasite Y à l'aide d'une solution de  $\text{SiCl}_4$  [Beyert1980]. D'autres zéolithes, comme les silicates, possèdent un caractère hydrophobe important après synthèse et ne nécessitent donc pas une étape de désalumination.

Il existe environ 200 structures cristallines de zéolithes référencées par l'International Zeolite Association [IZA]. Une faible partie de zéolithes est naturelle, le reste est obtenu par la synthèse. Chaque type de zéolithe est identifié par un code de trois lettres. Ces lettres sont souvent les trois premières lettres du nom du minéral ou le nom de la personne ayant trouvé la structure.

Les zéolithes possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes :

- Faible densité (entre 0,70 et 0,90  $\text{g} \times \text{cm}^{-3}$  pour les chabasites par exemple) [ZC France].
- Volumes poreux importants (Entre 0,2 et 0,3  $\text{cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ ) [IZA].
- Stabilité cristalline à haute température, la plupart jusqu'à 600 °C.
- Structure ordonnée avec une distribution de taille de pores uniforme et propre à chaque famille.
- Faible toxicité.
- Propriétés catalytiques.

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses. En revanche, seulement une vingtaine est couramment utilisée. Parmi les zéolithes couramment utilisées, on trouve la faujasite, la ZSM-5, la \*BEA et la mordenite.

Les zéolithes peuvent être utilisées comme catalyseurs. Le domaine le plus vieux et important pour ce type d'application est la pétrochimie et le raffinage. Plusieurs zéolithes, comme la zéolithe USY, sont utilisées comme catalyseurs dans des procédés de craquage par exemple. Dans ce même domaine, la zéolithe ZSM5 développée par Mobil, a permis l'amélioration des rendements de la distillation de l'essence [SCdeFrance].

Les zéolithes peuvent aussi être utilisées comme échangeurs d'ions. Les cations sodium de compensation, initialement présents dans la structure de la zéolithe après synthèse, peuvent être remplacés facilement par d'autres types de cations. Des zéolithes peuvent donc être utilisées pour modifier la concentration et la composition ionique d'une solution notamment pour l'adoucissement de l'eau [deAguirre1995].

Beaucoup d'autres domaines d'utilisation des zéolithes peuvent être cités. Les tamis moléculaires à base de zéolithes permettent de déshydrater les solvants organiques et les gaz vecteurs utilisés sur certains appareils au laboratoire comme le chromatographe. La synthèse de la première zéolithe a eu lieu en 1953 par Milton [Cundy2003]. Cette zéolithe est appelée Linde (LTA) et a été utilisée pour éliminer l'oxygène présent dans l'argon.

Les zéolithes naturelles, quant à elles, sont utilisées dans l'agriculture [Mumpton1984] [Barbarick1984] [Allen1995] [Ming2001] [Passaglia2002].

### II-4.1.2. Synthèse

Les zéolithes s'obtiennent à partir de la synthèse hydrothermale à haute ou basse pression utilisant un gel [Cundy2005]. Le mélange réactionnel de la synthèse est composé d'une source de silicium oxydé amorphe, une source d'aluminium oxydé amorphe, un agent minéralisant et un agent structurant. L'agent minéralisant, de type oxyde métallique, est utilisé pour solubiliser le gel et rendre les composés du mélange accessibles. La synthèse hydrothermale à basse pression est réalisée à des températures inférieures à 300 °C. Une polymérisation inorganique de la source de silicium et la source d'aluminium est obtenue, dans ces conditions, autour de l'agent structurant. L'agent structurant fixe la morphologie de

la zéolithe et permet le griffage de plusieurs fonctions chimiques. Comme agent organique couramment utilisé dans la synthèse des zéolithes, on peut citer le Tétrapropylammonium (TPA<sup>+</sup>). Après la synthèse, l'agent reste piégé dans les pores de la zéolithe. Pour l'éliminer, il est nécessaire de la chauffer à une température de l'ordre de 100 °C (tout dépend de la zéolithe et du type d'agent structurant utilisés). Cette étape est appelée calcination.

La synthèse hydrothermale à haute pression évite le travail dans un milieu alcalin. En effet, dans ces conditions de travail, l'eau utilisée comme solvant, est à l'état supercritique et la dissolution de la silice est possible. Ce mécanisme correspond au mécanisme de la formation naturelle des zéolithes. Il est possible aussi, par synthèse hydrothermale à haute pression, de changer les propriétés électriques de la zéolithe en introduisant des métaux de transitions dans la structure.

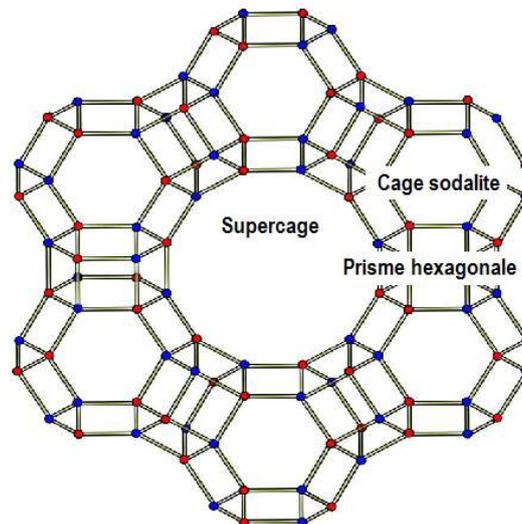
Afin d'obtenir une structure uniforme, de nombreux paramètres doivent donc être fixés et contrôlés lors de la synthèse. Puis la structure est vérifiée après synthèse. Les principaux paramètres de synthèse sont :

- La composition et la nature du mélange.
- Le pH.
- La température de la réaction.
- La pression de la réaction.
- Le type d'agent structurant utilisé.
- La vitesse d'agitation.
- Le temps de la réaction.

### **II-4.1.3. Familles de zéolithes retenues : Les faujasites**

Trois familles de zéolithes ont été retenues pour nos études. Outre les qualités montrées précédemment pour l'adsorption des dioxines, ce choix est aussi dû à la disponibilité, au coût et à la possible synthèse/mise en forme de ces zéolithes. Les trois familles sélectionnées sont : les faujasites, la \*BEA et l'EMT.

Les faujasites [FAU] tiennent leurs noms de géologue français Barthelemy Faujas de Saint Fond. En revanche, la première faujasite naturelle a été décrite la première fois en 1842 en Allemagne par Damour **[Damour1842]**.



**Figure 18 : Structure de la faujasite (FAU)**

La structure de la faujasite est construite à partir d'un assemblage de cage sodalite (cage  $\beta$ ). Ces cages ont un diamètre interne d'environ 6,6 angströms. Chaque cage est formée de 24 tétraèdres TO<sub>4</sub> (T = Al "rouge" ou Si "bleu") (Figure 18). La structure de la faujasite contient aussi des supercages de 13 angströms de diamètre. Les supercages sont connectées entre elles par des ouvertures de l'ordre de 7,4 angströms. Ces ouvertures définissent la taille des pores de ce type de zéolithe. Les supercages permettent d'avoir une microporosité tridimensionnelle dans la structure. La succession des supercages crée des canaux droits à l'intérieure de la FAU et augmente ainsi le volume poreux de la zéolithe. Les faujasites sont considérées parmi les zéolithes les plus poreuses avec un volume poreux d'environ 50 % du volume total **[Breck1984]**. Une maille élémentaire de FAU est constituée de 192 tétraèdres qui forment 8 supercages, 8 cages sodalites et 16 prismes hexagonaux.

On peut distinguer deux familles de FAU selon le nombre d'atomes Si et Al. Il s'agit des familles "X" et "Y". Le rapport Si/Al pour les faujasites "X" est compris entre 1 et 1.5. En revanche, pour la famille "Y", le rapport Si/Al est supérieur à 1.5. Certaines propriétés physico-chimiques diffèrent entre les deux familles de FAU. Elles sont directement liées au rapport Si/Al **[Stamires1973]**.

La plupart des faujasites utilisées en industrie sont obtenues par la synthèse. Les méthodes utilisées ne permettent pas d'avoir un rapport Si/Al supérieur à 3. Pour obtenir des faujasites hydrophobes (rapport Si/Al très élevé), il faut procéder à une désalumination après la synthèse. Néanmoins, certaines méthodes de synthèse récemment mises en point permettent d'avoir des rapports Si/Al supérieurs à 3. Delprato et al. ont établi une méthode permettant d'atteindre un ratio Si/Al de l'ordre de 5, directement après la synthèse [Delprato1990].

Des cations de compensations sont présents dans la structure de la faujasite, tout comme les autres zéolithes, pour équilibrer la charge négative induite par les atomes d'aluminium. Les propriétés de la FAU sont directement liées à la nature de ces cations, leurs nombres et leurs positions [Zhu1999]. Il est donc primordial de bien localiser les cations dans la structure afin de pouvoir comprendre les propriétés de la faujasite.

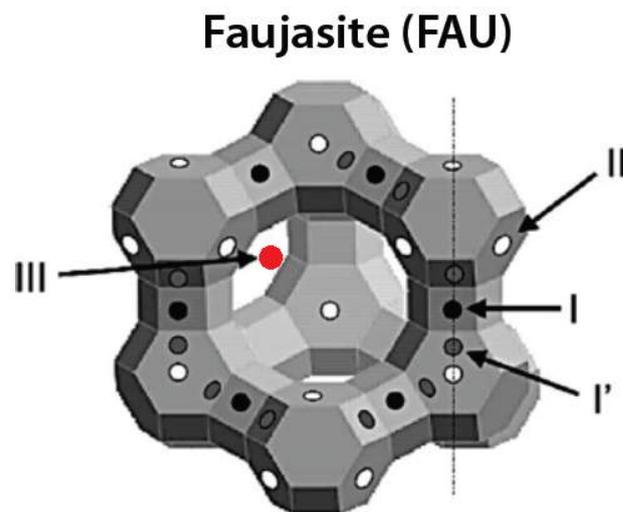


Figure 19 : Les sites des cations de compensation dans le cas de la faujasite

Plusieurs études ont été menées dans ce but. Quatre sites essentiels pour les cations de compensations (notés I, I',II et III) ont été déterminés dans le cas de la faujasite (Figure 19).

Les cations de compensation peuvent être localisés dans la cage sodalite, la supercage ou encore le prisme hexagonal. La description de chaque site est donnée dans le Tableau 8 en se basant sur les travaux de simulation d'Ungerer et al. [Ungerer2005].

**Tableau 8 : Localisation des cations de compensation dans la structure des faujasites**

Site de cation	Emplacement	Description
Site I	Prisme Hexagonal	Au centre du prisme. Une maille élémentaire de FAU contient 16 sites de type I. Le cation occupant le site I est lié à six atomes d'oxygènes.
Site I'	Cage sodalite	Face à la fenêtre hexagonale donnant sur le prisme hexagonal. Il y a 32 sites de type I' par maille de zéolithe. Le cation de compensation occupant ce site est lié à 3 atomes d'oxygène.
Site II	Supercage	Au centre de la fenêtre hexagonale qui relie la cage sodalite à la supercage. Comme pour le site I', une maille élémentaire de FAU contient 32 sites de type II. Le cation est lié à 3 atomes d'oxygène aussi.
Site III	Supercage	Près d'une fenêtre carrée encadrée par deux autres fenêtres carrées. Une maille élémentaire de FAU contient 48 sites de ce type et le cation l'occupant est lié à deux atomes d'oxygène.

Les positions moyennes des cations de compensation dans la structure cristalline ont déjà été déterminées par des analyses de diffraction X [Olson1995]. La distribution des cations entre les différents sites dépend de plusieurs facteurs comme la nature du cation, le taux d'humidité, la température et surtout le rapport Si/Al. L'adsorption des petites molécules dans les pores de la zéolithe peut entraîner un réarrangement dans la distribution des cations de compensation. Ceci peut avoir lieu dans le cas de forte interaction entre le cation et la molécule adsorbée [Grey1998] [Calero2004] [Maurin2006].

Tous les sites de la FAU ne sont pas forcément occupés. L'occupation est faite afin d'obtenir une énergie totale de la zéolithe la plus faible possible. Le nombre de cations augmente quand le rapport Si/Al diminue. Les sites de type II sont souvent occupés quel que soit le rapport Si/Al. En revanche, les sites de type III et I' sont occupés seulement pour des faibles rapports Si/Al. Le taux d'occupation des sites I, quant à lui, diminue au profit des sites III et I'.

Les taux d'occupation de chaque site dans la maille élémentaire de la FAU sont donnés sur la Figure 20 [Zhu1999].

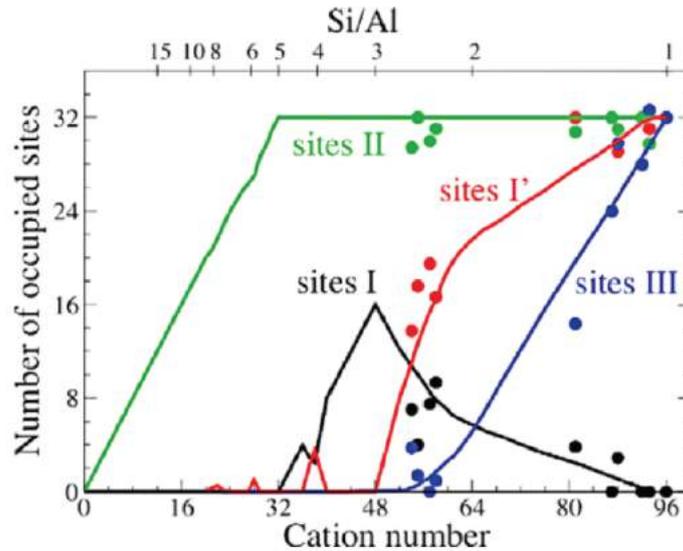


Figure 20 : Taux d'occupation de chaque site dans la maille élémentaire de la FAU. Les points correspondent aux résultats expérimentaux. Les lignes correspondent aux résultats de la simulation Monte Carlo

#### II-4.1.4. Familles de zéolithes retenues : la \*BEA

La zéolithe beta (\*BEA) présente une structure désordonnée. Cette structure résulte de la présence de trois types de polymorphe : polymorphes A, B et C (Figure 21).

- *Le polymorphe A* présente un système quadratique avec comme paramètres de maille :  $a = b = 12,661$  angströms et  $c = 24,606$  angströms.

- *Le polymorphe B* présente un système monoclinique avec comme paramètres de maille :  $a = 17,634$  angströms,  $b = 17,635$  angströms,  $c = 17,635$  angströms et  $\beta = 114,04^\circ$ .

- *Le polymorphe C* correspond au type structural **BEC** [IZA] avec comme paramètres de maille  $a = b = 12,769$  angströms et  $c = 12,977$  angströms.

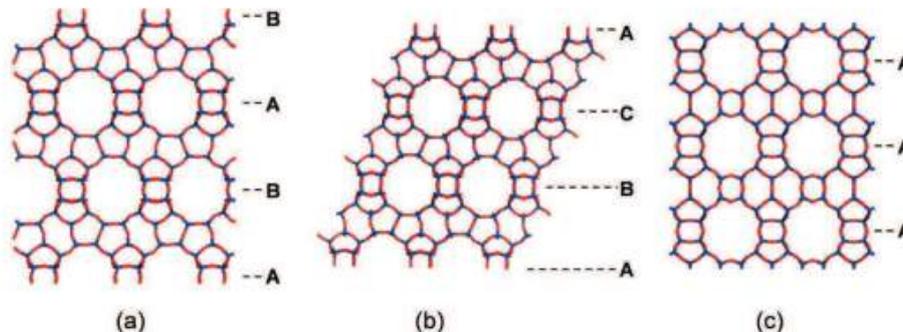


Figure 21 : Représentation des polymorphes A, B et C de la zéolithe \*BEA [IZA]

La structure de la zéolithe \*BEA, présente trois types de canaux interconnectés et délimités par des cycles de 12 tétraèdres. Parmi ces trois systèmes de canaux, on trouve :

deux linéaires et orthogonaux avec une taille de pores d'environ 6,6 x 7,7 angströms et un canal non linéaire avec une taille de pores d'environ 5,6 x 5,6 angströms (Figure 22). La maille de la zéolithe \*BEA contient 64 tétraèdres TO<sub>4</sub>.

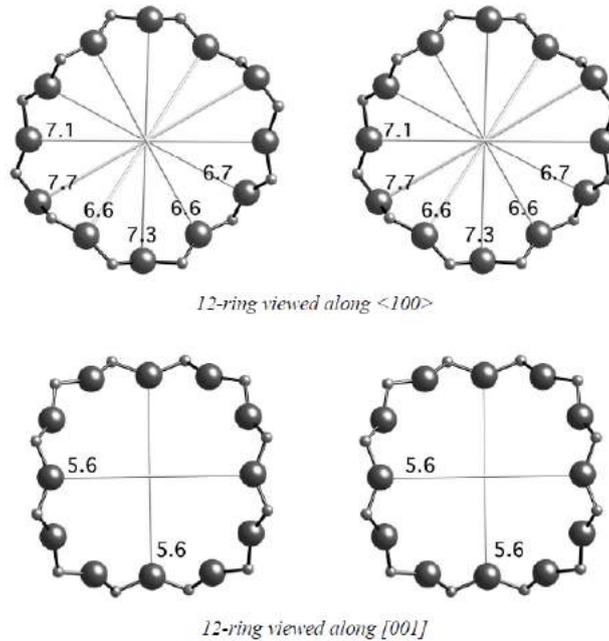


Figure 22 : Ouvertures des pores de la zéolithe \*BEA selon les axes [100] et [001] [IZA]

Le rapport Si/Al est supérieur à 5,4 et tend vers l'infini pour la \*BEA purement silicique [Cambior1996]. La formule chimique générale de cette zéolithe est donnée par la formule :



Avec : M : le cation de type Na<sup>+</sup> ou le cation tétraéthylammonium (TEA<sup>+</sup>), et n < 10.

#### II-4.1.5. Familles de zéolithes retenues : l'EMT

La zéolithe EMT (Elf Mulhouse Two) est une zéolithe synthétique hexagonale de la même famille que les faujasites. La structure de l'EMT diffère très peu de la structure de la FAU. Cette différence est due au rapport Si/Al supérieur aux faujasites. La structure de l'EMT est donnée par un système tridimensionnel de canaux avec des ouvertures à 12 tétraèdres. La zéolithe EMT est décrite par le groupe d'espace P63/mmc avec comme paramètres de maille : a = 17.215 angströms, b = 17.215 angströms, c = 28.082 angströms ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

Les pores de cette zéolithe ont un diamètre entre 6,5 et 7,5 angströms [IZA] (Figure 23).

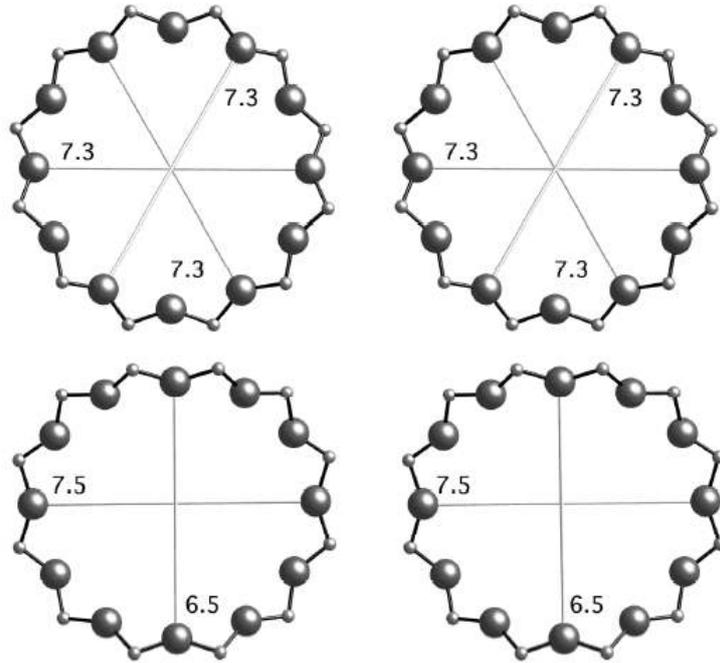
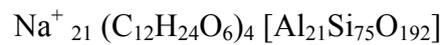


Figure 23 : Ouvertures des pores de la zéolithe EMT selon l'axe [001]

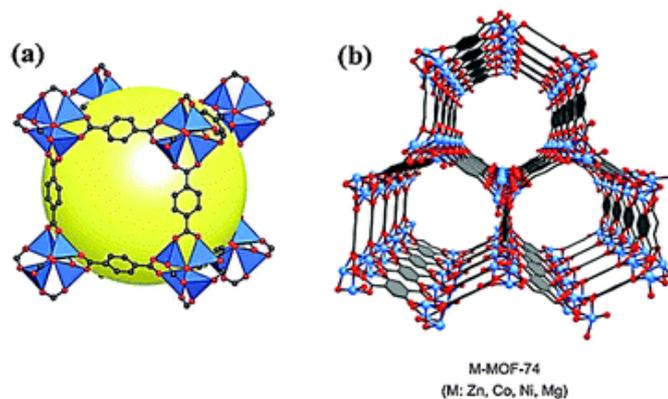
La formule chimique générale de l'EMT est donnée par l'équation :



## II-4.2. Les MOF

### II-4.2.1. Généralités

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux, Metal-Organic Frameworks, appelés aussi les MOF, ont été décrits pour la première fois en 1995 par *Yaghi* [Yaghi1995]. Il s'agit des matériaux cristallins constitués des ions métalliques liés à des ligands organiques. Ces ligands organiques forment une large gamme de structures poreuses tridimensionnelles possibles [Kitagawa2004]. Les structures de deux exemples de MOF (IRMOF-1 et MOF-74) sont données sur la Figure 24 [Liu2012].



**Figure 24 : Représentation de la structure de deux MOF : (a) IRMO, les tétraèdres métalliques de zinc sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris, (b) M-MOF-74 les atomes métalliques sont représentés en bleu (nature : Zn, Co, Ni ou Mg), les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris**

Une des propriétés particulières des MOF est sa porosité. Cette particularité a suscité l'intérêt de la communauté scientifique et a contribué à l'évolution de la recherche et développement dans ce domaine. Les MOF sont employés dans plusieurs applications industrielles comme le stockage de gaz et la catalyse. La taille des pores, la topologie du réseau cristallin et la surface externe des MOF peuvent être contrôlées. La synthèse de ces matériaux a connu donc une forte évolution depuis les années 90. Plusieurs structures peuvent être synthétisées en modifiant les différents paramètres de synthèse : la nature de solvant, la concentration de sels métalliques et les ligands organiques, la pression, le pH, la température et la durée de synthèse.

En revanche, contrairement aux zéolithes qui sont stables aux très hautes températures, les MOF sont moins stables (généralement, ils le restent jusqu'à 400°C) à cause de la présence de ligands organiques dans leurs structures. Néanmoins, les MOF restent beaucoup plus flexibles que les zéolithes permettant ainsi une meilleure efficacité d'adsorption et de catalyse dans certains domaines d'utilisation. Le choix de ligand organique lors de la synthèse des MOF est important. Ce ligand définit, avec l'ensemble des paramètres de la synthèse, la structure finale du matériau et contribue à la richesse structurale de ce type de matériau. Les ligands les plus utilisés dans la synthèse des MOF sont regroupés sur la Figure 25. Il s'agit généralement des polycarboxylates et des polyazotés.

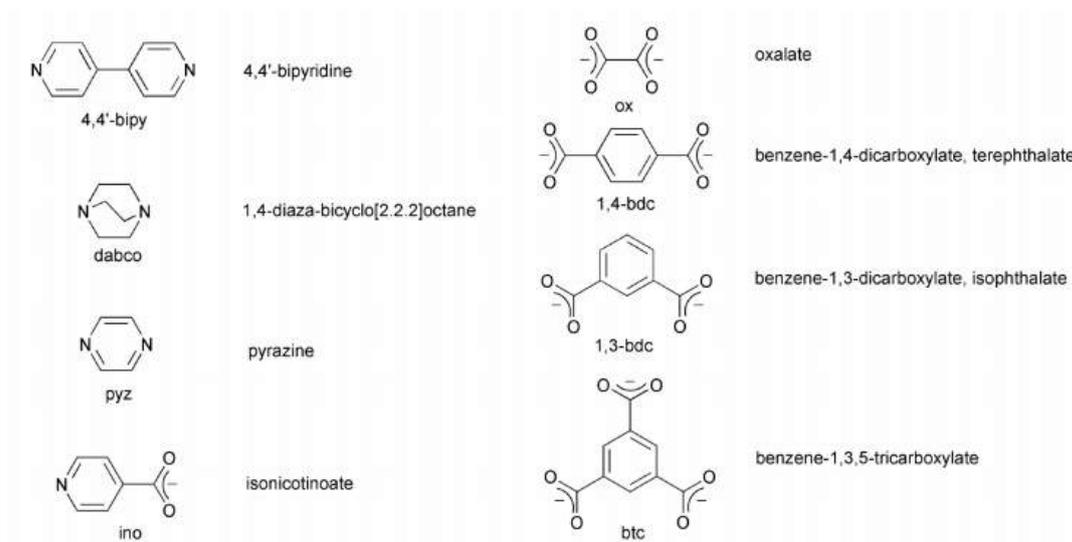


Figure 25 : Exemples de ligands organiques utilisés pour la synthèse des MOF

## II-4.2.2. Familles de MOF retenues

Deux familles de MOF ont été retenues pour nos études : CPO-27 (Ni) et MIL-101 (Cr).

Le CPO-27 (Ni) (Figure 26) a déjà montré des résultats très satisfaisants pour l'adsorption des gaz comme le CO<sub>2</sub> [Dietzel2008], le H<sub>2</sub>S [Chavan2013] et le CO [Chavan2009]. La taille des pores dans le cas de CPO-27 (Ni) est de l'ordre de 11 angströms [Farrusseng2009]. Cette taille de pores est légèrement supérieure à celle des dioxines et furanes.

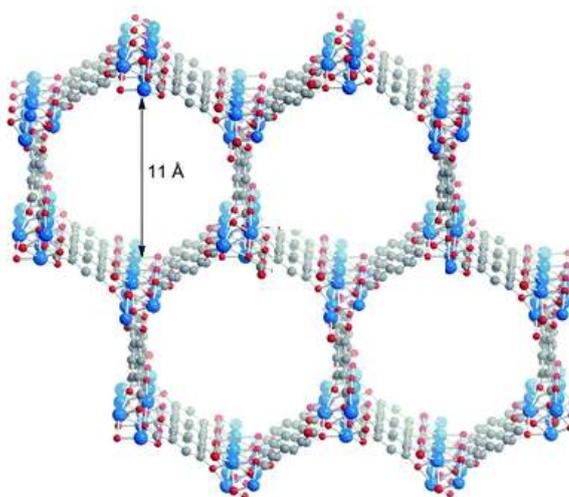


Figure 26 : Structure du CPO-27-Ni

Le MIL-101 (Cr) possède un diamètre de pores plus élevé, entre 29 et 34 angströms [Farrusseng2009], et une surface spécifique BET très importante comparée à d'autres MOF, jusqu'à  $5900 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  et un volume poreux de  $2 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$  [Férey2005]. Le MIL-101 (Cr) est

aussi très stable thermiquement (jusqu'à 300 °C) [Férey2005]. Ces avantages ont déjà permis l'utilisation de ce type de MOF pour faire des séparations des composés aromatiques en chromatographie liquide à haute performance [Yang2011].

La structure de MIL-101 (Cr) est donnée sur la Figure 27 [Férey2005].

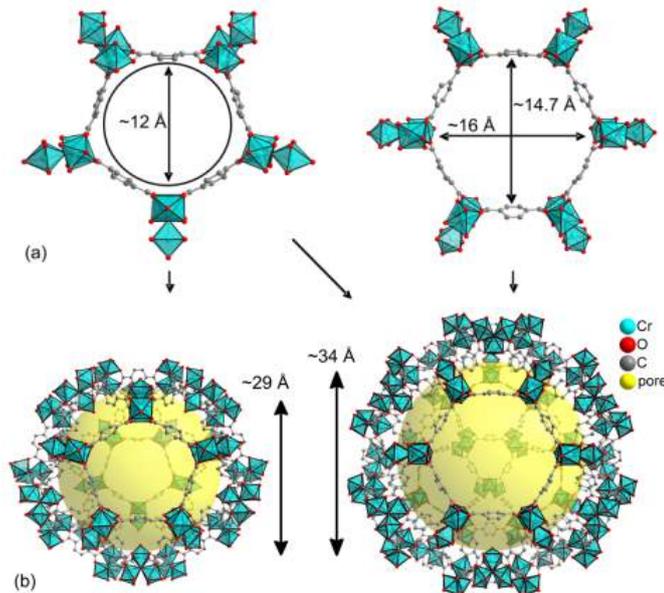


Figure 27 : Structure de MIL-101 (Cr) ; (a) la formation des cycles pentagonaux et hexagonaux par les unités tricycliques Cr<sub>3</sub>O, (b) Les cages en jaune de diamètres 29 à 34 Å [Férey2005]

Les deux MOF retenus ont aussi montré des capacités intéressantes pour piéger les contaminants de type 2-méthylindole, 1,2-diméthylindole ou encore N-méthylcarbazole dans les fuels [Maes2011]. Ceci est lié à la présence des sites de Lewis sur la structure.

## II-5. Synthèse des matériaux utilisés

### II-5.1. Synthèse des \*BEA

Deux tailles de \*BEA ont été utilisées dans nos études : les gros cristaux (microcristaux) et les petits cristaux (nanocristaux). La synthèse et la caractérisation ont été réalisées à l'université de Haute Alsace à Mulhouse selon le mode opératoire décrit par Cambor *et al.* [Cambor1991].

### II-5.1.1. \*BEA microcristaux

La composition du gel de synthèse est : 1 SiO<sub>2</sub> ; 0,07 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 0,68 TEAOH ; 0,68 HF ; 7,14 H<sub>2</sub>O. Pour préparer ce gel, il faut d'abord dissoudre avec précaution l'aluminium (Fluka) dans l'hydroxyde de tétraméthylamonium (Sigma Aldrich), puis agité pendant plusieurs heures. Ensuite est ajoutée la source de silice (tétraéthylorthosilicate, Sigma Aldrich). Le mélange est ensuite agité pendant plusieurs jours jusqu'à ce que l'eau s'évapore. Une fois que le mélange forme un gel presque sec, l'eau et l'acide fluorhydrique sont ajoutés. En remuant, le mélange se solidifie en un gel très dense. Le gel est placé dans un autoclave puis mis à l'étuve à 170 °C pendant 14 jours. Après lavage et séchage, le produit est calciné à 550 °C. Nous avons obtenu 4 g de gros cristaux de \*BEA.

### II-5.1.2. \*BEA nanocrocristaux

La composition du gel de synthèse est : 0,07 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 1 SiO<sub>2</sub> ; 0,42 TEAOH ; 0,092 Na<sub>2</sub>O ; 10,35 H<sub>2</sub>O. Tout d'abord la soude est dissoute dans l'eau (solution 1). Ensuite le bromure de tétraméthylamonium (Fluka) et l'hydroxyde de tétraméthylamonium (Sigma Aldrich) sont mélangés pour constituer la solution 2. Les deux solutions sont mélangées, puis est ajouté l'aluminate de sodium. Dans un mortier contenant la silice (Aérosil 130V) est versé le mélange et le tout est homogénéisé (gel très dense). Le gel est ensuite placé dans un autoclave pendant 16 jours à 150 °C. Les lavages se font à l'eau distillée et la filtration par centrifugation (20 000 rpm). Le produit est séché à 80 °C pendant une nuit pour enfin être calciné à 550 °C. 4,4 g de zéolithe calcinés de nanocrocristaux de \*BEA sont ainsi obtenus.

### II-5.1.3. \*BEA modifiées

Pour étudier l'influence des cations de compensation (lié au rapport Si/Al), l'échange cationique est réalisé selon le mode opératoire suivant : la zéolithe est dispersée dans une solution de NaCl (1M) et le mélange est placé sous agitation pendant 1 nuit à 50 °C. Le mélange est ensuite filtré sur verre fritté et la zéolithe \*BEA lavée avec de l'eau désionisée. Le procédé est répété autant de fois que nécessaire pour atteindre le rapport Na/Al souhaité (tout en sachant qu'il y a un taux d'échange maximum propre à chaque zéolithe). Le solide est analysé après chaque échange par spectrométrie de fluorescence X.

## II-5.2. Synthèse des EMT

La zéolithe EMT utilisée dans cette étude est la EMC-2. La synthèse de cette zéolithe est réalisée dans le milieu réactionnel suivant à l'aide de l'éther-couronne 18-C-6 [Dougner1992] :  $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,1 \text{ Na}_2\text{O} : 0,5 \text{ 18-C-6} : 140 \text{ H}_2\text{O}$ .

Il s'agit d'une synthèse hydrothermale à  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant environ une semaine. La zéolithe est ensuite calcinée à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant environ quatre heures pour éliminer les agents organiques.

## II-5.3. Synthèse du CPO-27-Ni

La synthèse de ce type de MOF est réalisée selon Dietzel *et al.* [Dietzel2006]. Elle a eu lieu dans le milieu réactionnel suivant :  $1 \text{ Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0,5 \text{ C}_8\text{O}_6\text{H}_6 : 82 \text{ THF} : 376 \text{ H}_2\text{O}$ .

L'acétate de nickel est dissout sous agitation dans l'eau. Ensuite, l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique et le THF sont rajoutés et le mélange est placé dans l'autoclave à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant trois jours. Le produit obtenu est lavé à l'eau et au méthanol puis filtré.

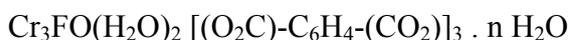
## II-5.4. Synthèse du MIL-101 (Cr)

La synthèse de ce type de MOF est décrite par Hong *et al.* [Hong2009]. Le milieu réactionnel pour cette synthèse est le suivant :  $1 \text{ Cr} : 1 \text{ H}_2\text{BDC} : 1 \text{ HF} : 280 \text{ H}_2\text{O}$

Avec :  $\text{H}_2\text{BDC}$  = l'acide téréphtalique.

Le nitrate de chrome  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  est d'abord dissout dans l'eau sous agitation magnétique. Ensuite, l'acide fluorhydrique et l'acide téréphtalique sont rajoutés au mélange toujours sous agitation. La solution est ensuite placée dans un autoclave à  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 8 heures puis le produit obtenu est filtré. Tout comme pour la zéolithe, le MOF synthétisé doit être activé avant toute utilisation.

La formule brute du MOF obtenu après la synthèse est donnée par l'équation :



## II-5.5. Synthèse et mise en forme de la FAU

Cette synthèse et mise en forme concernent la faujasite utilisée lors des campagnes de terrain sous forme de bille. La FAU utilisée dans les études en phase liquide au laboratoire est une faujasite commerciale de type FAU13X Na.

La synthèse, réalisée dans un flacon en polypropylène, est donnée par le protocole suivant :

- Solution 1 : 0,99 g d'aluminate de sodium sont mélangés avec 7,25 g d'eau.
- Solution 2 : 0,53g de soude, 7,25g d'eau et 3,52 g de silicate de sodium sont agités ensemble vigoureusement pendant quelques minutes.
- Solution 1 et 2 mélangées et agitées vigoureusement ensemble pendant 1 h (1300 rpm).
- Repos statique pendant 1 jour.
- Flacon placé dans un four à 75 °C pendant 4 jours.
- Filtration sous vide, puis lavage à l'eau distillée jusqu'à pH=8, puis séchage dans un four à 110 °C.

Pour obtenir des billes suffisamment solides pour être intégrées dans un dispositif de prélèvement en ligne et donc subir un flux de gaz dynamique, plusieurs liants ont été proposés et testés [Rioland2016]. Les deux retenus sont le liant organique de type Carboxyméthylcellulose (noté CMC par la suite) et liant inorganique de type silicate de sodium (noté  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  par la suite).

## II-6. Caractéristiques des matériaux utilisés

Les matériaux ont été utilisés sous forme de poudre pour l'adsorption des dioxines en phase liquide à l'échelle du laboratoire. Les zéolithes \*BEA et EMT utilisées, dans cette partie, ont été synthétisées par l'Université de Haute Alsace. Pour la faujasite, une zéolithe commerciale de type FAU13X Na a été utilisée pour tous les tests d'adsorption.

Pour l'adsorption en phase gazeuse lors des campagnes de prélèvements, les zéolithes ont été utilisées sous forme de billes de différentes tailles. La mise en forme a été réalisée à

l'Université de Haute Alsace. En revanche, les MOF ont été utilisés sous forme de poudre comme pour l'adsorption en phase liquide.

## II-6.1. Caractéristiques des \*BEA

Deux tailles de cristal de \*BEA ont été utilisées : les gros cristaux, ou microcristaux, et les petits cristaux, ou nanocristaux. La synthèse et la caractérisation ont été réalisées à l'Université de Haute Alsace.

### II-6.1.1. \*BEA microcristaux

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que les cristaux ont une morphologie sphérique avec un diamètre moyen de 1,8  $\mu\text{m}$  (Figure 28).

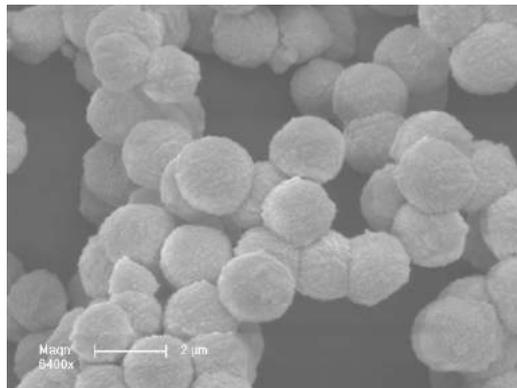


Figure 28 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la \*BEA microcristaux

Les analyses effectuées par diffraction de rayons X ont permis de confirmer la présence de la structure \*BEA reconnaissable par sa bande large dans les bas angles (Figure 29). Il s'agit d'un mélange de polymorphe A et B [IZA].

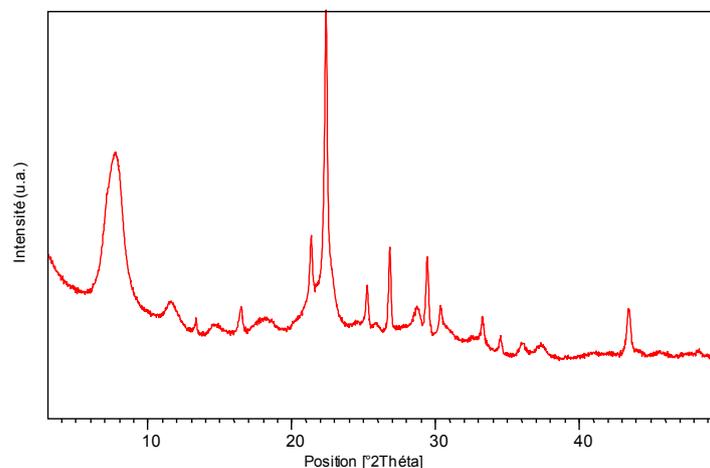


Figure 29 : Diffractogramme de rayon X de la \*BEA microcristaux

L'adsorption d'azote à 77 K (Figure 30) permet de déterminer la surface BET qui est de  $675 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  dont  $55 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  correspondent à la surface externe. Le volume poreux est égal à  $0,25 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ .

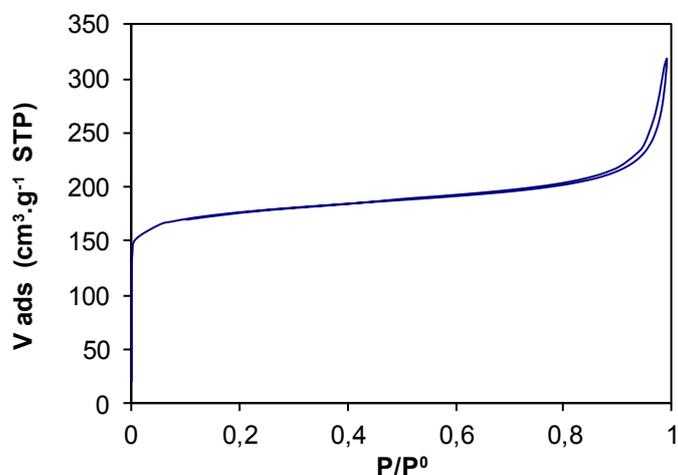


Figure 30 : Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de la \*BEA microcristaux

### II-6.1.2. \*BEA nanocrocristaux

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 31) montrent la présence des agglomérats de nanocristaux. La taille d'agglomérats est d'environ  $1 \mu\text{m}$ .

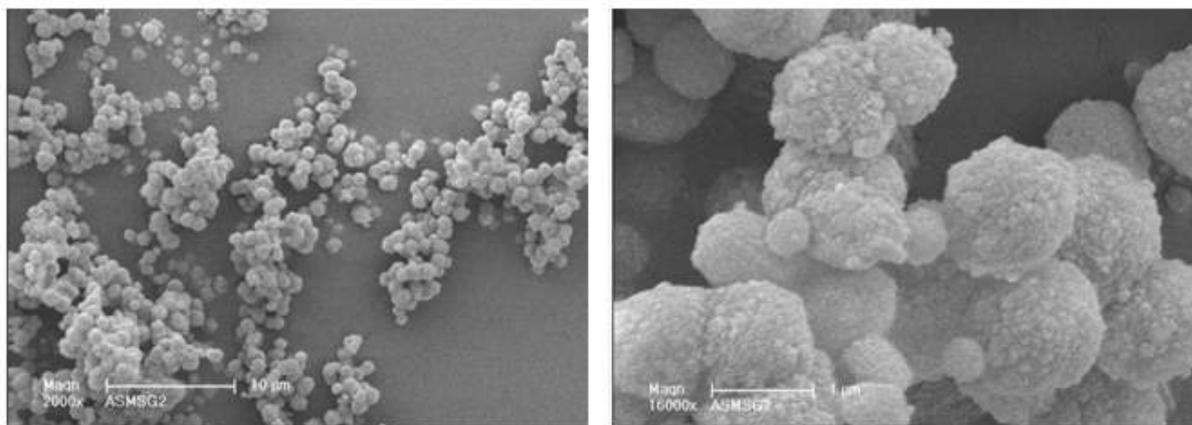
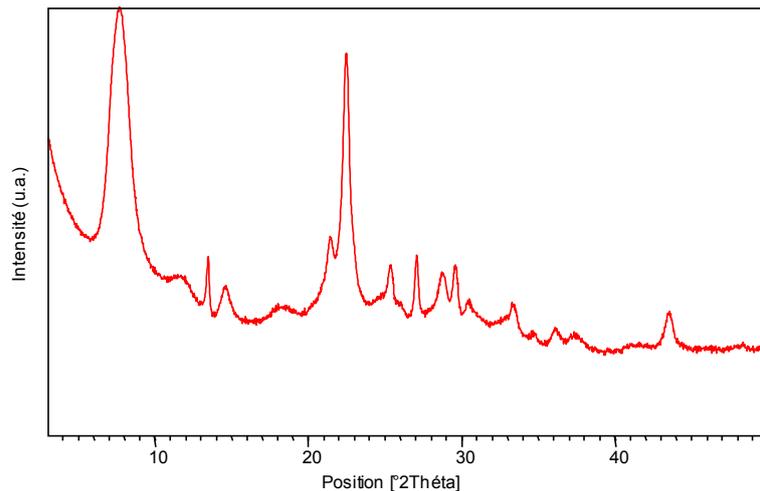


Figure 31 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la \*BEA nanocristaux

Les analyses effectuées par diffraction de rayons X (Figure 32) conduisent à un diffractogramme caractéristique de la zéolithe \*BEA, avec un pic large dans les bas angles. Les autres pics sont plus larges que dans les produits de références, cela est dû à la taille nanométrique des cristaux.



**Figure 32 : Diffractogramme de rayon X de la \*BEA nanocristaux**

La surface BET est de  $675 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  dont  $40 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  pour la surface externe. Le volume microporeux qui est de  $0,28 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$  (d'après l'adsorption d'azote à 77 K).

### II-6.1.3. \*BEA modifiées

Pour chaque taille de cristaux, plusieurs \*BEA avec différents rapports Si/Al et Na/Al ont été testées dans l'adsorption des dioxines.

Des échanges de cation ont donc été effectués sur les deux types de \*BEA afin d'introduire des cations  $\text{Na}^+$  dans la zéolithe (échange cationique avec  $\text{H}^+$ ). La faible teneur en cations sodium, obtenue après la synthèse, est due à la présence d'un agent structurant organique dans le milieu réactionnel. Des protons assurent la neutralité de l'édifice minéral. Des cristaux de zéolithe \*BEA ont donc subi des traitements à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une solution aqueuse de NaCl (1 M) afin d'échanger ces protons et enrichir la zéolithe en cation sodium. Un ou plusieurs échanges sont réalisés pour atteindre le rapport Na/Al souhaité. Le solide est ensuite analysé par spectrométrie de fluorescence X pour déterminer les rapports Si/Al et Na/Al.

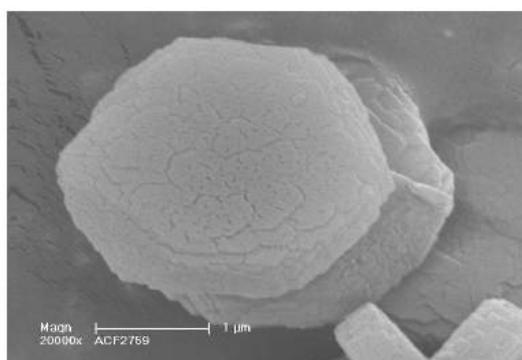
Plusieurs échantillons de \*BEA ont été synthétisés et testés pour l'adsorption des dioxines. Les caractéristiques de chacune sont données dans le Tableau 9. La surface BET de chaque échantillon a été déterminée par l'adsorption de l'azote à 77 K.

**Tableau 9 : Caractéristiques des différentes \*BEA testées pour l'adsorption des dioxines**

Référence	Taille	Rapport Si/Al	Rapport Na/Al
SG13T3	Microcristaux	12,4	0,7
SG13T0	Microcristaux	10,3	0
SG02	Nanocristaux	10	0,2
SG02T1	Nanocristaux	11	0,7
SG02T2	Nanocristaux	NC	0,8

## II-6.2. Caractéristiques de l'EMT

L'analyse par microscopie à balayage électronique (Figure 33), de la zéolithe EMT utilisée dans cette étude, montre bien la forme hexagonale de la zéolithe.



**Figure 33 : Cliché de microscopie électronique à balayage de la zéolithe EMT**

On retrouve également par la diffraction de rayon X le diffractogramme correspondant à cette zéolithe. La surface BET est déterminée par adsorption d'azote à 77 K :  $845 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ . Le volume microporeux est de  $0,33 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ .

## II-6.3. Caractéristiques du CPO-27-Ni

L'analyse thermogravimétrique est réalisée après la synthèse (Figure 34). La première perte de masse intervenant entre 25 °C et 200 °C correspond à la perte totale d'eau. La seconde perte correspond à la combustion de la partie organique présente dans le MOF. Ainsi, on remarque que le MOF de type CPO-27 (Ni) est stable jusqu'à une température de 220-230 °C sous air.

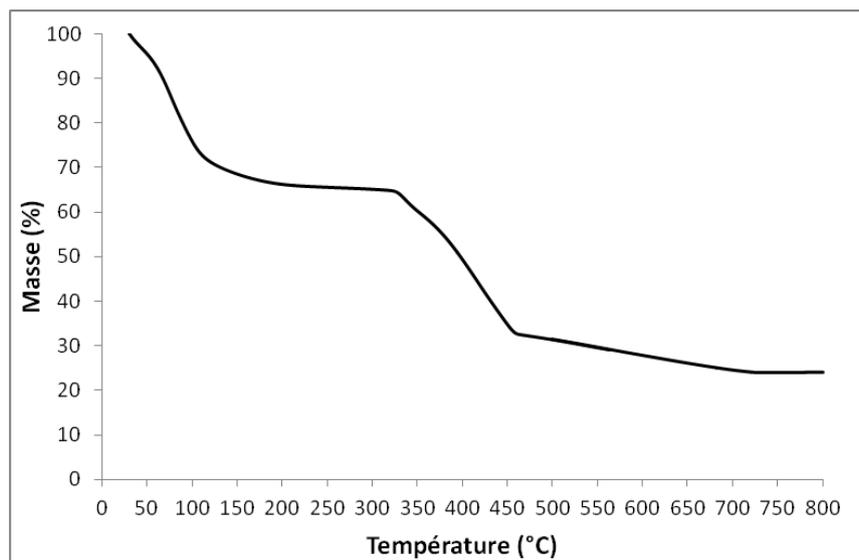


Figure 34 : Thermogramme du CPO-27-Ni

Enfin la surface BET, la surface externe et le volume microporeux sont déterminés par manométrie d'adsorption d'azote. La surface BET est estimée à  $1000 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  et le volume poreux à  $0,37 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ . On remarque que la surface externe reste négligeable par rapport à la surface BET.

## II-6.4. Caractéristiques du MIL-101 (Cr)

L'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) est réalisée, après la synthèse, pour caractériser le produit obtenu (Figure 35).

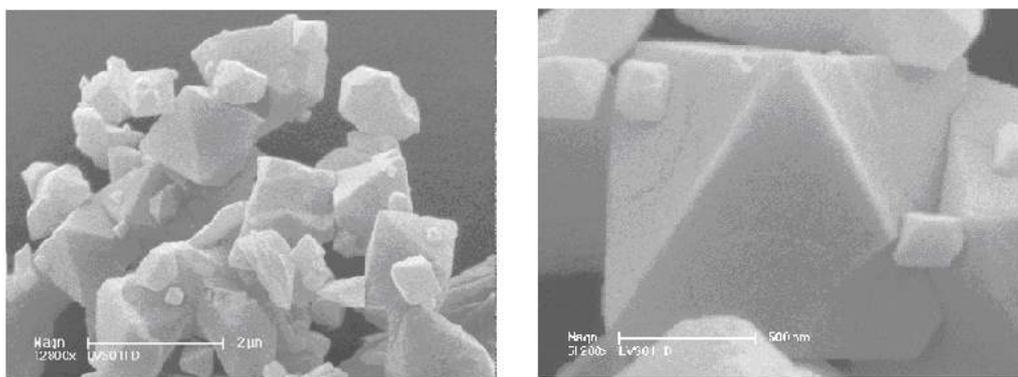


Figure 35 : Clichés de microscopie électronique à balayage du MIL-101(Cr)

L'analyse thermogravimétrique est aussi réalisée (Figure 36). Les résultats montrent une perte totale de l'eau piégée dans la structure du MIL-101 (Cr) à environ 200 °C. Les pertes à

320 °C correspondent à la dégradation du matériau. La température d'activation est donc choisie à 200 °C.

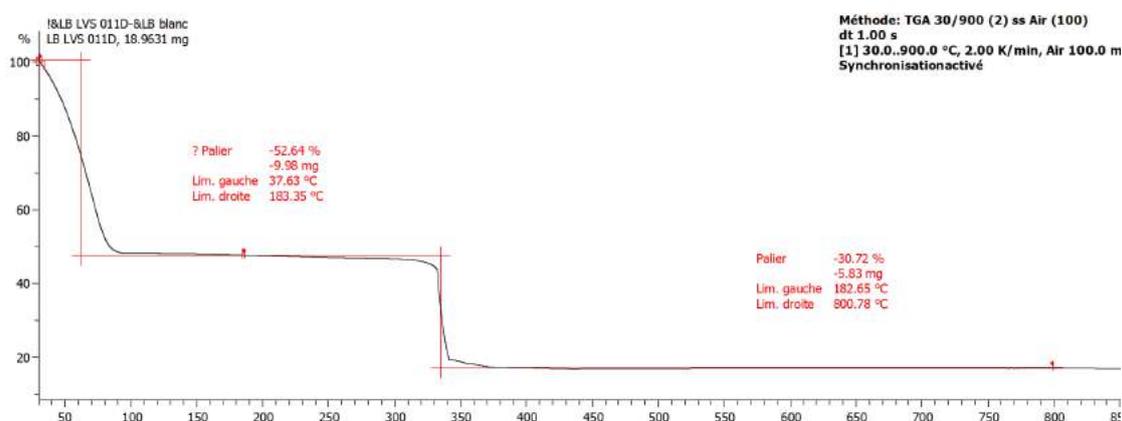


Figure 36 : Thermogramme du MIL-101(Cr)

La surface BET et le volume poreux ont été déterminés par l'adsorption d'azote à 70 K. Les résultats montrent un volume poreux moyen de  $1,195 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$  et une surface BET moyenne de  $2080 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ .

## II-7. Echange cationique

### II-7.1. Introduction

Les échanges cationiques de la faujasite commerciale (FAU13X Na), avec des cations trivalents, ont été réalisés à notre laboratoire à Marseille. Après échange cationique, les zéolithes ont été caractérisées afin de déterminer les taux d'échange.

La faujasite est sélectionnée comme étant la zéolithe la plus efficace dans l'adsorption des dioxines après les tests d'adsorption en phase liquide. Des échanges cationiques réalisés sur cette zéolithe en utilisant des cations monovalents et bivalents ont déjà été effectués dans le but d'augmenter l'adsorption de certains congénères de dioxines [Mercury2013]. Les résultats montrent que parmi tous les cations testés, le sodium reste le plus efficace pour l'adsorption de la 2,3-DCDD.

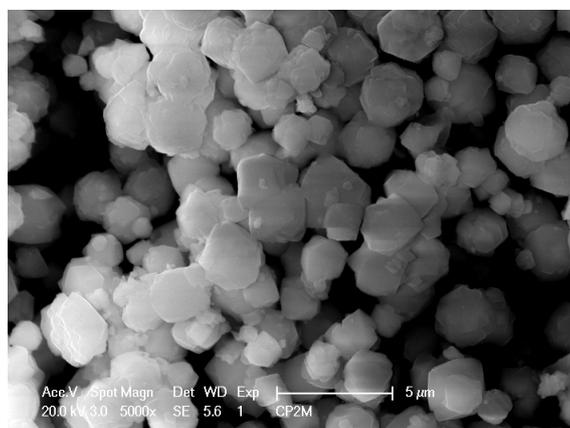
Les échanges avec des cations trivalents n'ont jamais été étudiés. La FAU13X Na commerciale est très efficace pour l'adsorption de certains congénères de dioxine comme la 2,3-DCDD. En revanche, l'affinité et la capacité d'adsorption de cette zéolithe sont très faibles avec des dioxines de grande taille comme la 1,2,3,4-TCDD. Dans cette partie, des

échanges avec cations trivalents ont été réalisés dans le but d'augmenter l'affinité et la capacité d'adsorption avec des congénères de plus grande taille que la 2,3-DCDD.

Au total, trois échanges cationiques sont réalisés. Les cations  $\text{Na}^+$  ont été remplacés par  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ . L'échange cationique est très intéressant dans notre étude car il peut induire une variation des propriétés de la FAU13X Na. En effet, la présence de cations trivalents peut libérer certains sites occupés par les  $\text{Na}^+$  dans la structure de la FAU permettant ainsi une sélectivité dans l'adsorption des dioxines et furanes. Les cations trivalents peuvent également avoir un comportement chimique différent de celui des  $\text{Na}^+$  avec les dioxines et furanes.

## II-7.2. Caractérisation de la FAU13X Na commerciale

La faujasite standard a été fournie par Sigma-Aldrich. Il s'agit d'une faujasite de type X avec un rapport Si/Al de 1,3 et un cation de compensation de type  $\text{Na}^+$ . La taille des grains est estimée à 2  $\mu\text{m}$  par le fournisseur. L'analyse réalisée par microscopie électronique à balayage, au sein de notre laboratoire, montre que la taille des grains n'est pas homogène. Un grand nombre de cristaux de petites tailles sont aussi présents dans l'échantillon. Ceci peut être dû à un défaut lors de la synthèse de la zéolithe (Figure 37).



**Figure 37 : Cliché de microscopie par balayage électronique de la FAU Na X commerciale**

Le diffractogramme obtenu, après analyse par diffraction X, correspond à la structure cristalline de la faujasite donnée par Elsevier : "*Collection Of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*" Revised Edition 2007 (IZA).

## II-7.3. Protocole de l'échange cationique

Les propriétés des cations trivalents choisis pour l'échange cationique comparées au sodium sont données dans le Tableau 10.

**Tableau 10 : Propriétés des cations de compensation utilisés pour l'échange de la FAU13X Na**

Nom	Symbole	Masse volumique (g × cm <sup>-3</sup> )	Rayon atomique (pm)	Point de fusion (°C)
Sodium	Na	0.971 (20 °C)	180	97.8
Cérium	Ce	6.770 (25 °C)	185	799
Yttrium	Y	4.469 (25 °C)	180	1522
Lanthane	La	6.145 (25 °C)	195	920

Les échanges cationiques avec les cations trivalents ont été réalisés avec des solutions aqueuses de concentrés (1 M) de nitrate de Cérium, Lanthane et Yttrium selon le mode opératoire suivant :

- La zéolithe est placée en contact avec la solution concentrée avec un rapport de 100 ml de solution pour un gramme de zéolithe.
- Le mélange est placé dans l'étuve à 50 °C pendant 12 heures.
- La zéolithe échangée est filtrée puis lavée à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.
- Un deuxième échange cationique est ensuite réalisé dans les mêmes conditions précédentes.
- La zéolithe échangée est ensuite séchée et analysée pour déterminer le taux d'échange.

## II-7.4. Caractérisation des FAU échangées

Les images microscopiques des trois zéolithes obtenues après les échanges cationiques sont données sur la Figure 38. Ces images montrent que la surface externe des zéolithes n'est pas modifiée après l'échange cationique. On retrouve ainsi la même structure que celle de la FAU13X Na commerciale utilisée pour l'échange (Figure 37).

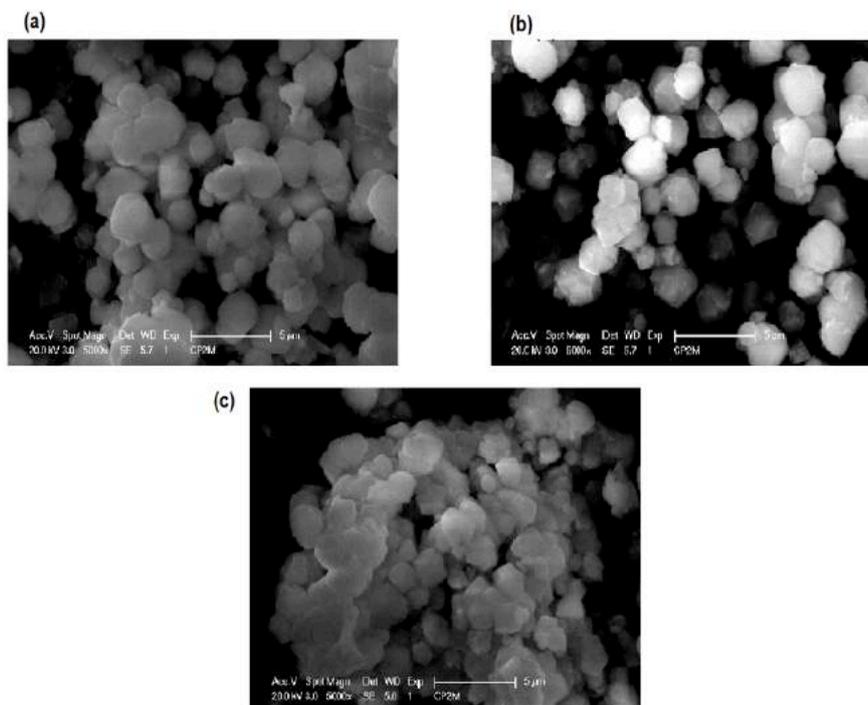


Figure 38 : Images microscopiques des zéolithes échangées par microscopie électronique à balayage : (a) Zéolithe échangée avec  $\text{Ce}^{3+}$  ; (b) Zéolithe échangée avec  $\text{La}^{3+}$  ; (c) Zéolithe échangée avec  $\text{Y}^{3+}$

Les taux d'échanges sont ensuite déterminés (Figure 39). Les résultats montrent que les différents échanges cationiques ont été réalisés avec succès : les taux d'échanges sont supérieurs à 70 % après le premier échange pour les trois zéolithes, et supérieurs à 80 % pour FAU13X Ce et FAU13X La et légèrement inférieur à 80 % pour la FAU13X Y après le deuxième.

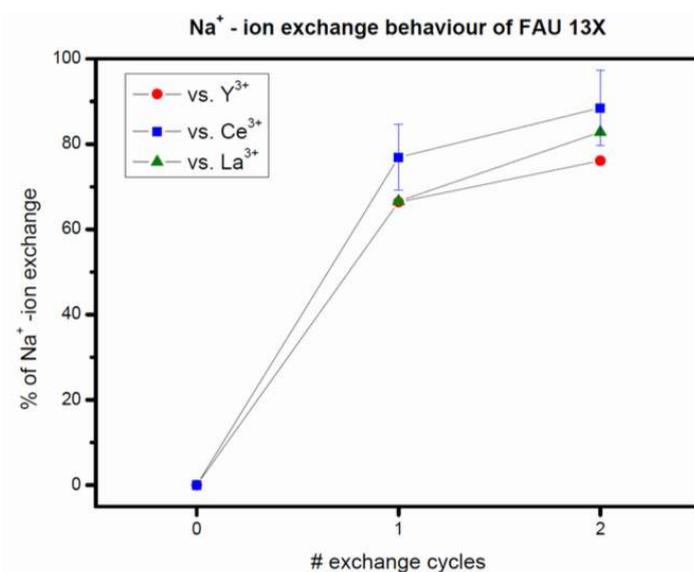


Figure 39 : Taux d'échanges cationiques avec  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  sur la FAU13X Na standard

Pour vérifier la structure cristalline de chaque zéolithe obtenue, des analyses de diffraction X en poudre ont été réalisées. Les résultats de la Figure 40 montrent que la structure de la faujasite a été conservée. En revanche, les décalages des quelques pics observés montrent que les cations de compensation n'ont pas les mêmes sites de positionnement que les cations  $\text{Na}^+$  dans la structure de la zéolithe de départ. Cette particularité jouera un rôle très important dans l'adsorption sélective des dioxines en phase liquide.

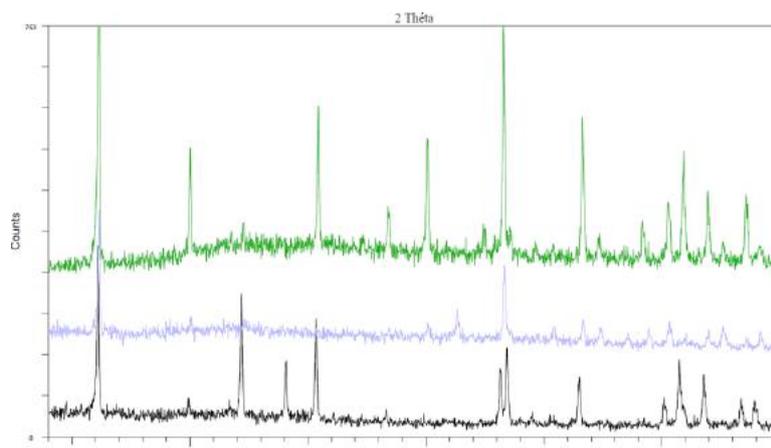


Figure 40 : Diffractogrammes de rayon X des zéolithes modifiées avec les cations de compensation trivalents ( $\text{Y}^{3+}$  en vert,  $\text{La}^{3+}$  en violet et  $\text{Ce}^{3+}$  en noir)

Les analyses par thermogravimétrie ont aussi été réalisées pour vérifier la teneur en eau et valider la température d'activation des zéolithes échangées (Figure 41).

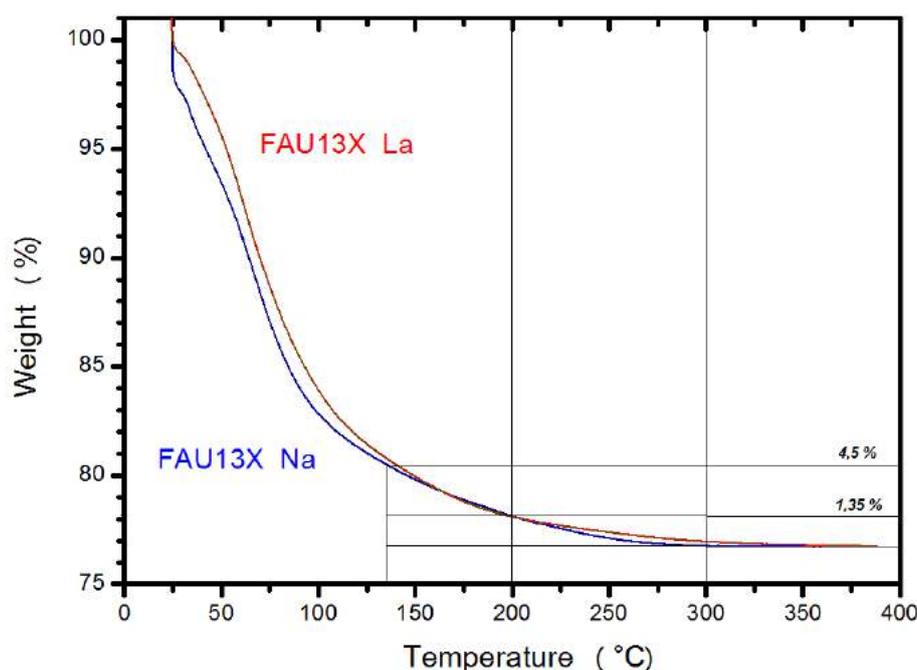


Figure 41 : Thermogramme de (bleu) la FAU13X Na commerciale, (rouge) la FAU13X La obtenue après échange cationique

Les diffractogrammes obtenus montrent que la FAU13X Na standard et la FAU échangée avec le lanthane ont perdu toute l'eau résiduelle à partir d'environ 350 °C. Ceci nous permet de valider la température d'activation (360 °C). En revanche, on remarque que les pertes de masse avant cette température ne sont pas identiques pour les deux zéolithes. Ceci est dû à un changement des sites et à la nature des cations de compensation. L'affinité vis-à-vis des molécules d'eau n'est donc plus la même.

## II-8. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de détailler les structures et les caractéristiques des matériaux sélectionnés dans nos études pour remplacer les adsorbants classiques utilisés par les normes pour l'adsorption des dioxines et furanes. Le but recherché est de pouvoir adsorber spécifiquement certains congénères de PCDD/PCDF et non d'autres. Ainsi, plusieurs familles de zéolithes et MOF avec des compositions chimiques et mises en forme différentes ont été synthétisées, caractérisées puis testées.

Les zéolithes ont retenu notre attention en particulier. En effet, ces matériaux ont, non seulement, une structure et une distribution des tailles de pores bien ordonnée mais aussi une stabilité thermique permettant facilement leur activation pour éliminer toute trace d'eau avant utilisation.

Deux structures de type MOF ont aussi été synthétisées et testées. Le but ici était simplement d'avoir une idée préliminaire sur le comportement de ce type de matériaux avec les PCDD/PCDF.

Le tableau suivant récapitule les matériaux utilisés et leurs caractéristiques.

Nom	Type / Famille	Taille des pores	Surface spécifique	Volume spécifique
FAU 13X Na	Faujasite	7,4 Å	N.C	N.C
FAU 13X La	Faujasite	7,4 Å	N.C	N.C
FAU 13X Ce	Faujasite	7,4 Å	N.C	N.C
FAU 13X Y	Faujasite	7,4 Å	N.C	N.C
EMT	EMT	6,5 - 7,5 Å	845 m <sup>2</sup> x g <sup>-1</sup>	0,33 cm <sup>3</sup> x g <sup>-1</sup>
*BEA microcristaux	*BEA	5,6 - 7,7 Å	675 m <sup>2</sup> x g <sup>-1</sup>	0,25 cm <sup>3</sup> x g <sup>-1</sup>
*BEA nanocristaux	*BEA	5,6 - 7,7 Å	675 m <sup>2</sup> x g <sup>-1</sup>	0,28 cm <sup>3</sup> x g <sup>-1</sup>
CPO-27-Ni	MOF	11 Å	1000 m <sup>2</sup> x g <sup>-1</sup>	0,37 cm <sup>3</sup> x g <sup>-1</sup>
MIL-101 (Cr)	MOF	29 - 34 Å	2080 m <sup>2</sup> x g <sup>-1</sup>	1,195 cm <sup>3</sup> x g <sup>-1</sup>

## II-9. Références bibliographiques

[Allen1995] E.R. Allen, D.W Ming, Recent progress in the use of natural zeolites in agronomy and horticulture, in: Ming D.W. & Mumpton F.A. (Eds.) Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use, Brockport, New York, 1995, pp. 477-490.

[Anheim2002] S. Anheim, Exploration méthodologique pour pesticides atmosphériques (dossier : mesure de pollution atmosphérique : nouveaux polluants, nouvelles échelles), in: Environnement magazine, 2002.

[Barbarick1984] K.A. Barbarick, H.J. Pirela, Agronomic and horticultural uses of natural zeolites: a review, in: W.G. Pond, F.A. Mumpton (Eds.) Zeo-agriculture: use of natural zeolites in agriculture and aquaculture, Westview Press, (1984), pp. 93-104.

[Beyert1980] H.K. Beyert, A new method for the dealumination of faujasite-type zeolites, (1980) pp. 203- 210.

[Breck1984] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, R.E. Krieger, 1984.

**[Calero2004]** S. Calero, D. Dubbeldam, R. Krishna, B. Smit, T.J.H. Vlugt, J.F.M. Denayer, J.A. Martens, T.L.M. Maesen, Understanding the Role of Sodium during Adsorption: A Force Field for Alkanes in Sodium-Exchanged Faujasites, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 11377-11386.

**[Cambolor1991]** M.A. Cambolor, A. Mifsu, J. Pérez-Pariente, Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta, *Zeolites* 11 (1991) 792-797.

**[Cambolor1996]** M.A. Cambolor, A. Corma, S. Valencia, Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- $\beta$  free of connectivity defects, *Chemical Communications*, (1996) 2365-2366.

**[Chavan2009]** S. Chavan, J.G. Vitillo, E. Groppo, F. Bonino, C. Lamberti, P.D.C. Dietzel, S. Bordiga, CO Adsorption on CPO-27-Ni Coordination Polymer: Spectroscopic Features and Interaction Energy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 3292-3299.

**[Chavan2013]** S. Chavan, F. Bonino, L. Valenzano, B. Civalieri, C. Lamberti, N. Acerbi, J.H. Cavka, M. Leistner, S. Bordiga, Fundamental Aspects of H<sub>2</sub>S Adsorption on CPO-27-Ni, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 15615-15622.

**[Cundy2003]** C.S. Cundy, P.A. Cox, The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 663-702.

**[Cundy2005]** C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (2005) 1-78.

**[Damour1842]** M. Damour, De la faujasite nouvelle espèce minérale, *Annales des Mines série 4*, 1 (1842) 395-399.

**[Davis2002]** M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 417 (2002) 813-821.

**[deAguirre1995]** I. de Aguirre, M.A. Van de Wiel, Introduction à la chimie générale, volume 2, De Boeck Université, 1995.

**[Delprato1990]** F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-etherbased supramolecules as templates, *Zeolites*, 10 (1990) 546-552.

**[Dietzel2006]** P.D.C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Bloma, Helmer Fjellvåg, Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework, *Chemical Communications* (2006) 959-961

**[Dietzel2008]** P.D.C. Dietzel, R.E. Johnsen, H. Fjellvag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, Adsorption properties and structure of CO<sub>2</sub> adsorbed on open coordination sites of metal-organic framework Ni<sub>2</sub>(dhtp) from gas adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction, *Chemical Communications*, (2008) 5125-5127.

**[Dougner1992]** F. Dougner, J. Patarin, J. Guth, D. Anglerot, Synthesis, characterization, and catalytic properties of silica-rich faujasite-type zeolite (FAU) and its hexagonal analog (EMT) prepared by using crown-ethers as templates. *Zeolites* 12 (1992 ) 160-166.

**[Farrusseng2009]** D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 7502--7513.

**[Férey2005]** G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, 309 (2005) 2040-2042.

**[Flanigen2001]** E.M. Flanigen, Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2001, pp. 11-35.

**[Grey1998]** C.P. Grey, M.F. Ciruolo, K.H. Lim, Hydrofluorocarbon zeolite interactions: NMR and X-ray diffraction studies, in: M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins (Eds.) *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Cambridge University Press, Baltimore, Maryland, 1998.

**[Guillemot2007]** M. Guillemot, J. Mijoin, S. Mignard, P. Magnoux, Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007) 249-255.

**[Hong2009]** D-Y Hong, Y K Hwang, C Serre, Gérard Férey, J-S Chang, Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 1537-1552.

**[IZA]** <http://www.iza-structure.org/databases/>

**[Kelly2006]** A. Kelly, Why engineer porous materials?, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364 (2006) 5-14.

**[Kitagawa2004]** S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, Functional Porous Coordination Polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 2334-2375.

**[Lemos2006]** V.A. Lemos, G.T. David, L.N. Santos, Synthesis and application of XAD-2/Me-BTAP resin for on-line solid phase extraction and determination of trace metals in biological samples by FAAS, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (2006) 697-704.

**[Liu2012]** J. Liu, P.K. Thallapally, B.P. McGrail, D.R. Brown, J. Liu, Progress in adsorption-based CO<sub>2</sub> capture by metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 2308-2322.

**[Long2001]** R.Q. Long, R.T. Yang, Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 2058-2059.

**[Maes2011]** M. Maes, M. Trekels, M. Boulhout, S. Schouteden, F. Vermoortele, L. Alaerts, D. Heurtaux, Y.-K. Seo, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, I. Beurroies, R. Denoyel, K. Temst, A. Vantomme, P. Horcajada, C. Serre, D.E. De Vos, Selective Removal of N-Heterocyclic Aromatic Contaminants from Fuels by Lewis Acidic Metal-Organic Frameworks, *Angewandte Chemie*, 123 (2011) 4296-4300.

**[Maurin2006]** G. Maurin, D.F. Plant, F. Henn, R.G. Bell, Cation Migration upon Adsorption of Methanol in NaY and NaX Faujasite Systems: A Molecular Dynamics Approach, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 18447-18454.

**[Mercury2013]** M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte, J. Patarin, Adsorption of 2,3-

DCDD on FAU and EMT-type zeolites: Influence of the nature and the content of charge compensating cations, *Microporous and Mesoporous Materials*, 177 (2013) 25-31.

[**Ming2001**] D.W. Ming, E.R. Allen, Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture and Environmental Soil Remediation, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45 (2001) 619-654.

[**Mumpton1984**] F.A. Mumpton, The role of natural zeolites in agriculture and aquaculture, in: W.G. Pond, F.A. Mumpton (Eds.) *Zeo-agriculture: use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, Westview Press, 1984, pp. 3-27.

[**Olson1995**] D.H. Olson, The crystal structure of dehydrated NaX, *Zeolites*, 15 (1995) 439-443.

[**Passaglia2002**] E.Passaglia, E. Marchi, Dalle zeoliti nuove risorse per zootecnia e agricoltura, *Terra e Vita*, (2002) pp 77-79.

[**Riolland2016**] G. Riolland, L. Bullo, T.J. Daou, A. Simon-Masseron, G. Chaplais, D. Faye, E. Fiani, J. Patarin, Elaboration of FAU-type zeolite beads with good mechanical performances for molecular decontamination, *RSC Advances*, 6 (2016) 2470-2478.

[**Rouquerol1994**] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994) 1739-1758.

[**Ruthven1984**] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, 1984.

[**SBPI Environnement**] SBPI Environnement

[http://environnement.sbpi.fr/Produits\\_fr\\_03.html](http://environnement.sbpi.fr/Produits_fr_03.html)

[**SCdeFrance**] Société Chimique de France :

[http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/fiche-catalyse\\_-raffinage.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/fiche-catalyse_-raffinage.pdf); consulted 17/10/2015

**[Singh1989]** A.K. Singh, T.G.S. Kumar, Pyrocatechol Violet-loaded Amberlite XAD-2 - Applications as preconcentrator in the atomic absorption spectrophotometric determination of zinc and cadmium in water, *Microchemical Journal*, 40 (1989) 197-200.

**[Stamires1973]** D.N. Stamires, Properties of the Zeolite, Faujasite, Substitutional Series: A Review with New Data, *Clays and Clay Minerals*, 21 (1973) 379-389.

**[Stelzer1998]** J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 22 (1998) 1-8.

**[Ungerer2005]** P. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry: Monte Carlo Methods, Editions Technip, 2005.

**[Wey1999]** M. Wey, L. Yu, S. Jou, B. Chiang, M. Wei, Adsorption on Carbon and Zeolite of Pollutants from Flue Gas during Incineration, *Journal of Environmental Engineering*, 125 (1999) 925-932.

**[Yaghi1995]** O.M. Yaghi, H. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 10401-10402.

**[Yang1999]** R.T. Yang, R.Q. Long, J. Padin, A. Takahashi, T. Takahashi, Adsorbents for Dioxins: A New Technique for Sorbent Screening for Low-Volatile Organics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2726-2731.

**[Yang2011]** C.-X. Yang, X.-P. Yan, Metal-Organic Framework MIL-101(Cr) for High-Performance Liquid Chromatographic Separation of Substituted Aromatics, *Analytical Chemistry*, 83 (2011) 7144-7150.

**[Yun1998]** J.-H. Yun, D.-K. Choi, S.-H. Kim, Adsorption of organic solvent vapors on hydrophobic Y-type zeolite, *AIChE Journal*, 44 (1998) 1344-1350.

**[ZCFrance]** <http://www.zeolithe-chabasite-france.com/caracteristique-zeolithe.html>; consulted 17/10/2015

**[Zhao1996]** X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 2075-2090.

**[Zhao2014]** X. Zhou, X. Li, X. Ma, S. Ji, M. Ni, K. Cen, Adsorption of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans Vapors on Activated Carbon, Environmental Engineering Science, 31 (2014) 664-670.

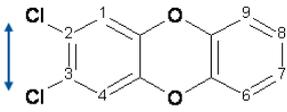
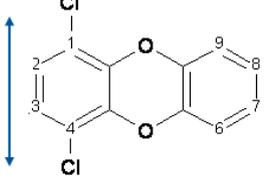
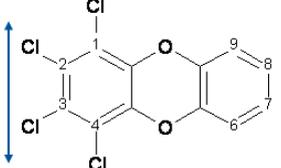
**[Zhu1999]** L. Zhu, K. Seff, Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Sodium Zeolite X, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 9512-9518.

# Chapitre III : Adsorption des dioxines en phase liquide

## III-1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés d'adsorption de dioxines sur les matériaux microporeux décrits dans le précédent. L'étude de l'adsorption en phase gazeuse est compliquée à réaliser à cause de la faible pression de vapeur saturante des dioxines à température ambiante. De plus, la formation de multicouches à la surface externe peut avoir lieu en phase gazeuse.

**Tableau 11 : Molécules des congénères de dioxines étudiés : 2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD [Mackay2006]**

Nom	Molécule	Taille	Pression de vapeur saturante (à 25°C)
2,3-DCDD		7,4 Å	$3,9 \times 10^{-4}$ Pa
1,4-DCDD		9,9 Å	N.C
1,2,3,4-TCDD		9,9 Å	$6,4 \times 10^{-6}$ Pa

Nous avons ainsi choisi de travailler en phase liquide à l'échelle du laboratoire en premier lieu. Des études sur les cinétiques d'adsorption sont réalisées au préalable pour déterminer les conditions de travail pour atteindre l'équilibre. Des isothermes d'adsorption sont établies afin d'étudier les affinités et les capacités d'adsorption de plusieurs matériaux selon différents congénères de dioxines. En fonction des résultats obtenus, nous pourrions faire une

présélection de matériaux adsorbants à utiliser pour le dispositif d'analyse en ligne de dioxines, qui opère en phase gazeuse dynamique.

Les congénères étudiés dans cette partie sont la 2,3-dichlorodibenzo-p-dioxine (2,3-DCDD), la 1,4-dichlorodibenzo-p-dioxine (1,4-DCDD) et la 1,2,3,4-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (1,2,3,4-TCDD). Elles sont données sur le Tableau 11.

L'étude de l'adsorption de la 2,3-DCDD est nécessaire à deux titres : elle a la même taille que la molécule de dioxine la plus toxique, la 2,3,7,8-TCDD, et elle n'est pas référencée comme toxique pour des études au laboratoire. De plus, pour cibler les congénères de dioxines et furanes les plus intéressants dans les émissions des usines d'incinération, on a utilisé les résultats de mesure de la première campagne de prélèvement sur un site d'incinération qui respectent la norme EN 1948 avec la résine XAD-2 comme adsorbant. Dans le Tableau 12, pour les 15 congénères toxiques mesurés, on donne : les facteurs de toxicité, les quantités mesurées en (pg/extrait) et les produits "Toxicité × Quantité".

**Tableau 12 : Quantités, facteurs de toxicité et produits "Toxicité × Quantité" de chaque congénère de dioxines et furanes toxiques mesurés**

<b>Dioxines</b>	<b>Toxicité</b>	<b>Quantité (pg par extrait)</b>	<b>Toxicité × Quantité</b>
2,3,7,8- TeCDD	1	4,654	4,654
1,2,3,7,8- PeCDD	1	9,298	9,298
1,2,3,4,7,8- HxCDD	0,1	9,702	0,9702
1,2,3,6,7,8- HxCDD	0,1	21,844	2,1844
1,2,3,7,8,9- HxCDD	0,1	11,291	1,1291
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	0,01	83,327	0,83327

<b>Furanes</b>	<b>Toxicité</b>	<b>Quantité (pg par extrait)</b>	<b>Toxicité × Quantité</b>
2,3,7,8-TeCDF	0,1	34,129	3,4129
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	36,631	1,83155
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	47,805	23,9025
1,2,3,4,7,8-PeCDF	0,1	60,162	6,0162
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	85,693	8,5693
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	118,652	11,8652
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	5,155	0,5155
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	361,009	3,61009
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	50,542	0,50542

On constate que les dioxines/furanes fortement chlorés sont les plus présents dans les gaz d'incinération d'où le choix de la 1,2,3,4-TCDD pour les études au laboratoire. Cette

molécule possède la taille dynamique la plus importante avec quatre atomes de chlores en positions : 1, 2, 3 et 4. Enfin, le troisième choix s'est porté sur la 1,4-DCDD qui a une taille intermédiaire située entre les deux précédents congénères de dioxines.

L'étude de ces différents congénères de dioxines nous permettra de déterminer la spécificité d'adsorption des matériaux poreux.

## III-2. Généralités sur l'adsorption

### III-2.1. Phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sur un solide se produisent en contact avec un gaz ou un liquide. Ces phénomènes se traduisent par une accumulation de matière (atomes ou molécules) de gaz ou liquide sur l'interface du solide selon plusieurs processus. Le gaz ou le liquide est appelé adsorbat alors que le solide est appelé adsorbant. La désorption est le phénomène inverse par lequel les atomes ou les molécules adsorbées sur la surface de solide s'en détachent [Couderc2002]. Ce phénomène peut avoir lieu grâce à une augmentation de la température ou la baisse de la pression.

On peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (la physisorption) et l'adsorption chimique (la chimisorption) [Barnes2011]. L'adsorption chimique se fait grâce à une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie de liaison dans ce cas est l'énergie de cette réaction chimique. Cette adsorption est souvent irréversible : il est difficile voire impossible de récupérer l'adsorbat par désorption. En revanche, l'adsorption physique ne cause pas une modification des structures moléculaires de l'adsorbat et l'adsorbant. Elle se fait par des forces d'interactions physiques principalement les interactions de type Van der Waals. Elle est en général réversible et se produit à des températures assez basses et des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante, lors de l'adsorption d'un gaz sur un solide [Garrot2000]. La physisorption est la technique la plus utilisée pour la caractérisation des matériaux poreux car la structure et les propriétés de surface de l'adsorbant ne changent pas. L'adsorption physique est un processus spontané entraînant le passage du système « adsorbat + adsorbant » à un état d'équilibre plus stable d'un point de vue

thermodynamique. Elle est caractérisée par des chaleurs d'adsorption mesurables par différentes méthodes analytiques comme la calorimétrie.

La quantité de molécules d'adsorbat retenue lors d'une adsorption dépend directement de l'aire de la surface spécifique de l'adsorbant. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés de l'adsorbant et sa surface spécifique avant toute utilisation. L'adsorption est aussi influencée par la concentration de l'adsorbat et sa structure géométrique. Si l'adsorption se fait sur un solide finement divisé et ayant une porosité interne, on peut distinguer souvent trois étapes dans le mécanisme de l'adsorption données dans la Figure 42.

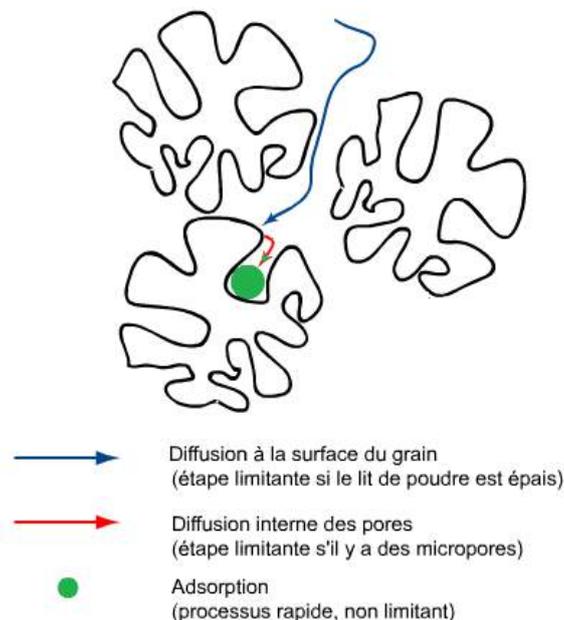
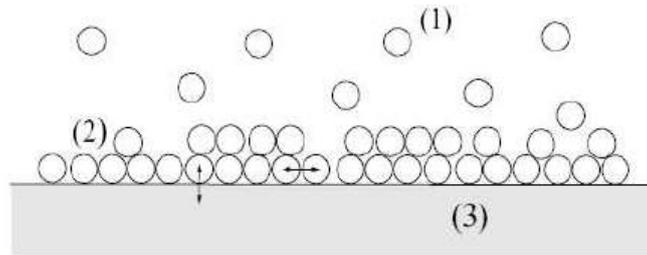


Figure 42 : Mécanisme de l'adsorption sur un solide finement divisé

### III-2.2. Adsorption physique d'un adsorbat sur un solide

Dans notre étude, on s'intéresse surtout à l'adsorption physique. Les interactions ont lieu entre l'adsorbat et la surface spécifique de l'adsorbant. La Figure 43 représente les interactions dans le cas de la physisorption.



**Figure 43 : Adsorption physique sur un solide ; (1) Molécule avant adsorption ; (2) Molécule adsorbée à la surface ; (3) Adsorbant ;  $\leftrightarrow$  Interaction adsorbate/adsorbate ;  $\updownarrow$  Interaction adsorbent/adsorbate [Bernardet2005]**

Dans le cas de l'adsorption physique, on distingue deux types d'interactions : les interactions adsorbent/adsorbate et les interactions adsorbate/adsorbate.

Les interactions adsorbent/adsorbate peuvent être spécifiques ou non-spécifiques.

Pour les interactions non spécifiques, on peut citer les forces de dispersion de London qui suscitent des interactions entre dipôles instantanés au sein de molécules non polaires et les forces de répulsion empêchant les atomes de l'adsorbate et de l'adsorbent de se rapprocher à cause des nuages électroniques. Pour les interactions spécifiques, on trouve les forces coulombiennes qui suscitent des interactions entre ions ou entre ions et dipôles. Ces interactions existent si les molécules d'adsorbate possèdent un dipôle permanent et/ou un moment quadripolaire [Simonot-Grange2004]. L'importance des unes ou des autres de ces interactions est fonction du couple adsorbate / adsorbent.

Les interactions adsorbate/adsorbate sont surtout des interactions spécifiques dues aux forces électrostatiques qui peuvent avoir lieu dans le cas des molécules chargées [Kielev1965]. Ces interactions augmentent quand les molécules d'adsorbate se condensent à la surface du solide.

## III-2.3. Les isothermes d'adsorption

### III-2.3.1. Méthode

Une étude thermodynamique est nécessaire pour comprendre le phénomène d'adsorption en phase gaz. Trois types de courbes peuvent être tracés à cet effet : les isothermes, les isobares et les isostères. Les isothermes représentent la quantité de molécules adsorbées en fonction de la pression à température constante. Les isobares représentent la quantité de

molécules adsorbées en fonction de la température à une pression constante. Finalement, les isostères représentent la pression du gaz en fonction de la température à une quantité de molécules adsorbées constante.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, les isothermes d'adsorption peuvent être établies à partir de la mesure de la concentration avant et après adsorption. La représentation de Gibbs est utilisée pour déterminer les isothermes d'adsorption (Figure 44). La surface séparatrice entre les deux phases (à la surface du solide) est nommée surface de Gibbs [Denoyel1990].

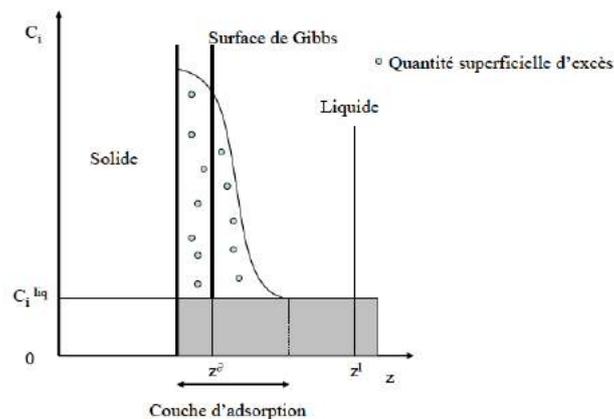


Figure 44 : Représentation de l'interface Solide / fluide [Rouquerol1999]

Pour tracer les isothermes, il faut déterminer la quantité en excès. Si les molécules ne s'adsorbent pas sur l'adsorbant, la concentration ne change pas en fonction de la distance à la surface. La quantité d'excès « n » est déterminée par l'équation :

$$n = n_i - C_i \times V_i$$

Avec  $n_i$  la quantité de matière initiale de soluté,  $C_i$  la concentration de soluté dans le liquide loin de la surface de volume  $V_i$ . La valeur de  $V_i$  est déterminée à partir d'une surface parallèle à la surface de Gibbs. Ce volume peut être confondu avec le volume initial dans le cas d'une solution diluée.

### III-2.3.2. Les types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier l'affinité de l'adsorbat/adsorbant ainsi que la capacité maximale d'adsorption. Dans le cas d'un gaz, la mesure de la quantité adsorbée en fonction de la pression à température constante, nous permet de tracer l'isotherme. La quantité adsorbée dépend de la température et la pression. En revanche, la

forme de l'isotherme dépend de la nature de l'adsorbant et les interactions entre le couple adsorbat/adsorbant. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a classé les isothermes d'adsorption en six types ou catégories dont les formes sont représentées sur la Figure 45.

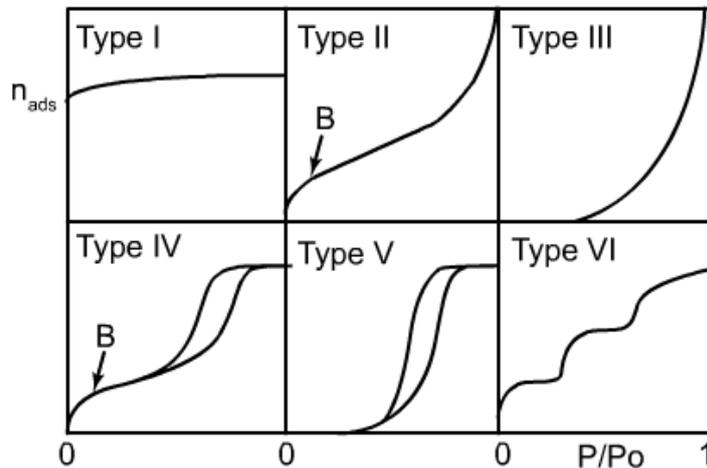


Figure 45 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [Sing1985]

Les isothermes de la Figure 45 peuvent être expliquées selon :

- ***Isotherme de type 1***

L'isotherme de type 1 présente un plateau de saturation à pression élevée. A base pression, on a des fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il s'agit de l'adsorption sur un solide microporeux. Plus les micropores sont petits, plus le remplissage se fait à base pressions. La quantité maximale d'adsorption dépend directement ainsi du volume microporeux mis en jeu. Elle représente la quantité nécessaire pour former une monocouche sur la surface du solide. (Figure 46).

- ***Isotherme de type 2***

Il s'agit des isothermes les plus rencontrées. Ce type d'isotherme est obtenu avec des solides non poreux ou bien si le volume de la molécule adsorbée est nettement inférieur au volume des pores du solide (solide macroporeux). Les études montrent que le point B correspond à la formation d'une monocouche. Il s'agit du point de courbure : point d'inflexion à base pression relative. Les multicouches sont observées à des pressions plus élevées que celle du point B. (Figure 46).

- ***Isotherme de type 3***

Les isothermes de type 3 sont plus rares. Dans ce cas, on est en présence de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les interactions entre les molécules d'adsorbat sont plus importantes. Ceci explique que l'adsorption s'améliore lorsque la quantité déjà adsorbée est élevée. En effet, l'adsorption est meilleure sur les couches déjà formées que sur la surface du solide (Figure 46).

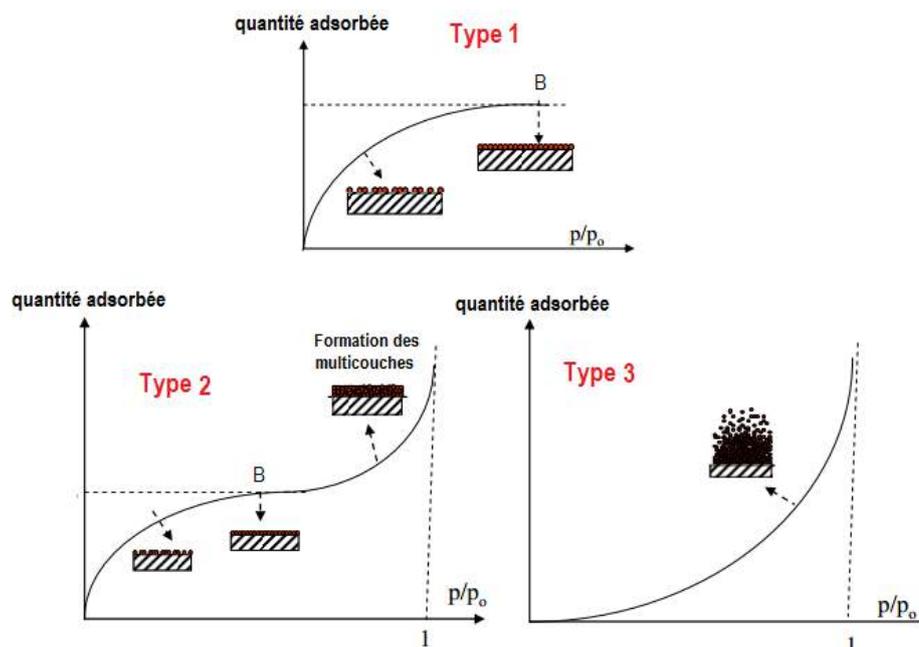


Figure 46 : L'adsorption du soluté dans le cas d'isothermes de type 1, 2 et 3

- ***Isotherme de type 4***

L'isotherme de type 4 correspond à l'adsorption sur des matériaux mésoporeux. Elle présente une hystérésis. Les pressions d'équilibre de l'adsorption sont différentes de celles de la désorption. Ce phénomène est associé à la condensation des molécules de l'adsorbat dans les mésopores. La monocouche se forme jusqu'au point B, puis la couche croît jusqu'à la condensation.

Aux basses pressions, l'allure de l'isotherme est proche de celle de type 2 (la partie concave). En revanche, à la saturation l'adsorption est limitée.

- ***Isotherme de type 5***

L'isotherme de type 5 correspond à l'adsorption sur certains solides poreux. Son allure est semblable à celle du type 3. A base pression, on a des faibles interactions entre le couple adsorbat/adsorbant comme dans le cas du type 3. L'hystérésis correspond à la condensation

capillaire dans les pores. L'analyse de ce type d'isotherme permet d'obtenir des informations sur la nature poreuse de l'adsorbant.

- ***Isotherme de type 6***

L'isotherme de type 6 est très rare. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'une adsorption multicouche par paliers sur une surface non-poreuse. Les surfaces doivent être bien homogènes dans ce cas. Les couches se forment les unes après les autres et chaque palier représente la capacité maximale de chaque couche adsorbée. Ces isothermes sont appelées aussi isothermes en forme de marche.

Les isothermes obtenues expérimentalement sont souvent une combinaison de deux ou plusieurs types d'isotherme. Leurs interprétations sont donc plus compliquées.

### III-2.3.3. Les modèles d'interprétation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'interprétation existent pour étudier les isothermes d'adsorption. Les modèles les plus connus sont le modèle de Langmuir et le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (ou BET).

#### **i) Modèle de LANGMUIR**

Le modèle de LANGMUIR se base sur les hypothèses suivantes :

- Tous les sites de l'adsorption définis à la surface de l'adsorbant sont homogènes et identiques.
- Chaque site d'adsorption ne peut fixer qu'une seule molécule d'adsorbant.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- L'enthalpie d'adsorption est constante.

L'équation d'équilibre est ainsi établie en respectant toutes les hypothèses précédentes. Il s'agit d'une équation d'équilibre entre les molécules adsorbées et désorbées sur la surface du solide :

$$m/m_{\infty} = K_L P / [1 + K_L P]$$

avec  $K_L$  un coefficient qui dépend de la température et de l'enthalpie d'adsorption de l'adsorbant. Cette enthalpie est constante car les molécules sont considérées comme indépendantes les unes des autres. « m » désigne la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant, «  $m_\infty$  » la masse théoriquement adsorbée si la surface du solide était complètement recouverte d'une monocouche d'adsorbant et P la pression partielle de l'adsorbant. La courbe représentative de l'équation de LANGMUIR est semblable à l'isotherme de type 1. Si la pression partielle P est très faible, on retrouve la loi d'HENRY :  $m = m_\infty k_L P$ . La quantité de soluté adsorbée devient indépendante de la pression partielle à très grandes pressions et la masse réellement adsorbée tend vers la masse théorique.

L'équation de LANGMUIR est simple. En revanche, ce modèle n'est pas souvent validé car les surfaces du solide ne sont pas homogènes et les interactions entre les molécules adsorbant/adsorbant et l'adsorption multicouche sont négligées. Alors que, dans certain cas, ces interactions sont très importantes.

## ii) Modèle de "BET"

Le modèle de "BET" explique l'adsorption physique régie par les forces de Van der Waals. Les hypothèses retenues sont semblables à celle retenues par LANGMUIR. La différence est que les molécules d'adsorbant dans ce cas peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. Il s'agit donc d'une généralisation de la théorie de LANGMUIR avec la possibilité d'avoir une adsorption multicouche à la surface de l'adsorbant.

L'équation d'équilibre dans ce cas est donnée par :

$$m/m_\infty = [C (P/P_0)] / [(1-P/P_0) [1+(C-1)P/P_0]]$$

avec « m » la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant, «  $m_\infty$  » la masse théoriquement adsorbée si la surface du solide était complètement recouverte d'une monocouche d'adsorbant, P la pression partielle de l'adsorbant et  $P_0$  la tension de vapeur de l'adsorbant. Le coefficient C dépend de la température, la chaleur d'adsorption des molécules d'adsorbant sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

Pour une adsorption sur n couches, l'équation précédente s'écrit de la forme suivante :

$$m/m_\infty = [(C P/P_0) / (1 - P/P_0)] [[1 - (n+1) (P/P_0)^n + n (P/P_0)^{n+1}] / [1 + (C-1) P/P_0 - C (P/P_0)^{n+1}]]$$

Pour  $C > 1$  et  $n = 1$ , on retrouve une isotherme de type 1 qui correspond à l'adsorption d'une monocouche.

### III-2.3.4. Interprétation des isothermes d'adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide est différente de l'adsorption en phase gaz. La présence d'un solvant crée une compétition dans l'adsorption du soluté sur le solide. Pour tracer les isothermes d'adsorption en phase liquide, on détermine la quantité de soluté adsorbé par le solide puis on l'exprime en fonction de la concentration de soluté qui reste dans la solution à l'équilibre. On considère ainsi que la quantité en excès correspond à la quantité adsorbée de soluté.

Giles et *al.* [Giles1974] ont déjà étudié la forme des isothermes dans le cas de l'adsorption de liquide. Contrairement à l'adsorption en phase gaz, seulement quatre types d'isothermes sont établies [Limousin2007]. Ces isothermes sont représentées sur la Figure 47.

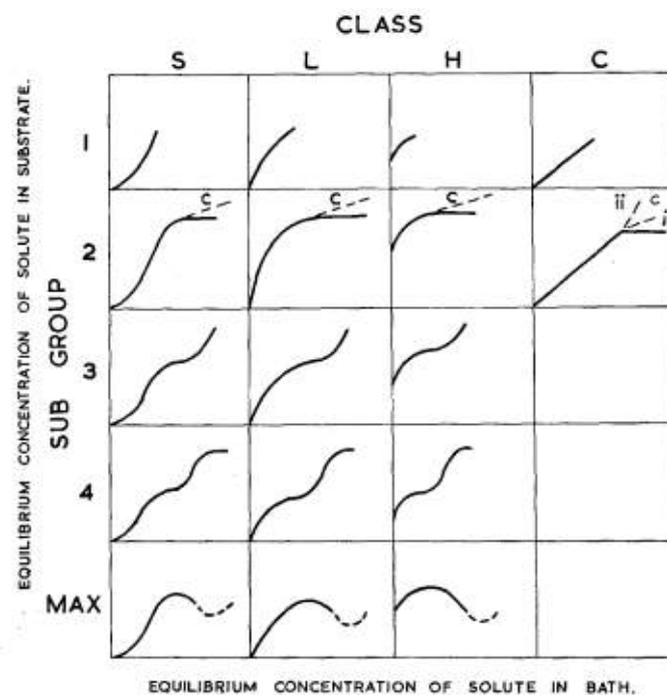


Figure 47 : Différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide

L'isotherme d'adsorption en phase liquide est une combinaison de sous-groupes (ou types) et de classes. Plusieurs interactions sont prises en compte : les interactions adsorbat/adsorbant, solvant/adsorbant, adsorbat/adsorbant et adsorbat/solvant.

Pour décrire l'adsorption en phase liquide sur des matériaux poreux, on peut ne considérer que les isothermes de types L et S. Le type S est formé d'une première partie convexe par rapport à l'axe des concentrations à l'équilibre. Il s'agit des interactions entre les molécules de l'adsorbat comme pour la phase gazeuse. On trouve ensuite le point d'inflexion et le palier de saturation. Les isothermes de type L sont les isothermes de LANGMUIR. On retrouve la partie concave par rapport à l'axe des concentrations à l'équilibre suivie par un palier de saturation. L'isotherme L traduit une homogénéité à la surface de l'adsorbant et une absence d'interactions entre les molécules de soluté. Elle est semblable à l'isotherme de type 1 en phase gazeuse. Les isothermes C et H sont des cas particuliers de l'isotherme de type L. Pour le type C, on retrouve la partie linéaire de l'isotherme de LANGMUIR. Il s'agit de la gamme de concentrations correspondant à la loi d'HENRY.

D'un point de vue expérimental, il est souvent difficile d'établir et interpréter les isothermes d'adsorption en phase liquide. Ces isothermes sont souvent une combinaison des isothermes de types L et S. En plus, elles dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux comme la température de travail, la nature et la pureté de l'adsorbant et l'homogénéité de la surface de l'adsorption. Le choix du solvant est aussi important. Il faudra que le soluté soit dissout dans le solvant choisi et que les interactions solvant/adsorbant soient les plus faibles possibles afin d'éviter une compétition entre solvant et adsorbat lors de l'adsorption en surface du solide.

La plupart des adsorbants comme les zéolithes ne représentent pas une surface homogène. La caractérisation du système ne peut pas être basée seulement sur les isothermes d'adsorption mais aussi des mesures des enthalpies d'adsorption.

### III-2.4. Les zéolithes et les dioxines

Divers matériaux adsorbants pouvaient être envisagés pour l'adsorption des dioxines. Les nanotubes de carbone possèdent une très forte affinité pour les dioxines [Long2001]. Cependant ils ne possèdent pas la qualité recherchée dans notre étude : la sélectivité. Nous avons retenu principalement les matériaux de type zéolithique car ils possèdent à la fois des fortes capacités d'adsorption et la sélectivité du fait des tailles de pores parfaitement contrôlées. Des zéolithes hydrophobes peuvent être mises en œuvre sous la forme de lits fixes, pour éliminer les dioxines et composés analogues [LeCloirec2006]. Les surfaces

spécifiques sont de l'ordre de  $200 \text{ à } 700 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$  et les diamètres de pores sont centrés autour de 0,5 nm. Il a été noté de bonnes capacités d'adsorption pour les dioxines. Aussi, des zéolithes naturelles peuvent être utilisées pour l'abattement des dioxines et furanes à l'émission [Neumann1999]. En effet, la phonolite a été employée comme adsorbant dans un incinérateur. Des prélèvements isocinétiques de 18 heures, 42 heures et 66 heures ont été réalisés. De très bons résultats ont été obtenus avec la phonolite.

Des zéolithes possédant différentes tailles de pores ont été testées afin d'avoir une adsorption sélective de dioxines et furanes [Jager2004]. Dans cette référence, les dioxines sont extraites de cendres volantes d'un incinérateur d'ordures, adsorbées sur une silice amorphe, puis désorbées thermiquement et envoyées sur un arrangement de zéolithes à haute température ( $300^\circ\text{C}$ ) sous flux d'azote. La zéolithe ITQ-4 (IFR) possédant le plus petit diamètre de pores (0,72 x 0,62 nm) a été placée en premier, suivie de la zéolithe SSZ-24 (0,75 nm) et finalement suivie par la zéolithe UTD-1 dont la taille de pore est la plus élevée (0,75 x 1 nm). Les zéolithes sont ensuite analysées pour déterminer les quantités des différents congénères piégés. Les résultats montrent que l'adsorption est sélective et gouvernée par la taille et la forme des molécules de dioxines dépendant du nombre d'atomes de chlore et de leur position sur la molécule. Cependant, il n'est pas indiqué comment la séparation entre l'adsorption en surface et l'adsorption spécifique dans les pores a été réalisée.

Du fait de la faible volatilité des dioxines et de leur faible concentration, il est difficile de déterminer les isothermes d'adsorption de ces substances en phase gazeuse par les techniques traditionnelles. Une étude en phase gaz s'est focalisée sur l'influence des cations, d'une zéolithe, sur les énergies de désorption [Xi2003]. Sept types de zéolithes de rapport Si/Al égal à 500 ont été testés : des zéolithe avec comme cations  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ . La molécule cible est le dibenzofuranne. La technique utilisée est la méthode de désorption à température programmée (Temperature Programmed Desorption ou TPD). Elle permet de déterminer l'énergie nécessaire pour désorber les molécules de dibenzofuranne des zéolithes. L'étude a montré que les cations  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ag}^+$  étaient à l'origine des interactions dibenzofuranne / zéolithe les plus fortes ; au contraire des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  qui rendaient la désorption du dibenzofuranne plus facile. La composition chimique du matériau a donc une influence sur l'adsorption des dioxines [Yang1999].

Enfin, l'adsorption de dibenzodioxine sur différents matériaux inorganiques a été comparée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse par

thermogravimétrie [Guan2005]. Les matériaux testés sont des zéolithes FAUNa Y (FAU), des zéolithes modénite (MOR), des zéolithes NaH-ZSM-5 (MFI), des oxydes et de la silice mesoporeuse de type SBA-15. Les résultats montrent que l'adsorption la plus efficace de dibenzodioxine a lieu sur les zéolithes du fait de leur microporosité spécifique.

## III-3. Matériel et méthodes

### III-3.1. Préparation des matériaux avant utilisation

Avant toute utilisation, les zéolithes sont lavées avec l'eau distillée afin d'éliminer les petits grains et les éventuelles impuretés de synthèse qui restent en suspension. Les zéolithes sont ainsi placées dans une burette de 1 litre et lavées à l'eau distillée avec un rapport massique zéolithes / eau d'environ 200. Le surnageant est éliminé en évitant un temps de sédimentation trop long. Les zéolithes sont ensuite séchées et activées avant les tests d'adsorption. La température d'activation des zéolithes a été déterminée par analyse thermographique (voir Chapitre 2). Les zéolithes sont activées à 350 °C pendant environ 12 heures. A cette température, on a pratiquement éliminé toute trace d'eau piégée dans la zéolithe.

En revanche, les MOF sont activés à une température de 200 °C, car ils sont moins stables thermiquement que les zéolithes, selon les analyses mises au point par l'Université de Haute-Alsace qui a synthétisé ces matériaux.

### III-3.2. Protocoles et méthodes utilisés pour l'adsorption en phase liquide

#### III-3.2.1. Protocole des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est déterminée en représentant la quantité adsorbée de la dioxine en fonction du temps à la température ambiante. La connaissance de la cinétique d'adsorption permet de déduire un temps minimum de contact entre les adsorbants et la dioxine en solution dans le solvant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption de la 2,3-DCDD et 1,2,3,4-TCDD sur les trois familles de zéolithes étudiées (FAU, \*BEA et EMT) ont déjà été déterminées dans le cadre d'une thèse précédente [Mercury2010] , [Mercury2011]. Ces résultats précédents ont montré, qu'à température ambiante, environ deux heures et demie sont nécessaires pour atteindre le palier de l'équilibre avec les trois familles.

Notre mode opératoire est légèrement différent de celui utilisé avant. Les zéolithes utilisées sont activées au préalable. Elles sont ensuite mises, sous agitation, en contact avec une solution (de concentration environ 1mM pour la 2,3-DCDD et légèrement inférieure pour la 1,2,3,4-TCDD). Enfin, environ 0.5 ml de mélange sont prélevés à différents instants pour déterminer la quantité de dioxine adsorbée sur la zéolithe par la méthode des restes, méthode détaillée par la suite dans ce chapitre.

### III-3.2.2. Protocole d'adsorption des dioxines

Les tests d'adsorption sont réalisés dans l'isooctane comme solvant. Pour tracer les isothermes d'adsorption, des solutions standard de dioxines de différentes concentrations sont préparées dans l'isooctane. Les dioxines sont généralement solubles dans l'isooctane. La solubilité diminue habituellement avec le nombre de chlores. La 1,2,3,4-TCDD est donc nettement moins soluble dans l'isooctane que la 2,3-DCDD. Deux jours sont nécessaire pour préparer une solution de 1 mM de 1,2,3,4-TCDD à température ambiante.

Pour réaliser les tests d'adsorption, environ 20 mg de zéolithes activées sont placées dans des vials de 1,5 ml, puis elles sont mises en contact avec 1 ml de solutions standard de dioxines. Les vials sont ensuite placés dans une étuve à 50 °C pendant trois heures sous agitation. Les cinétiques d'adsorption montrent que l'équilibre est atteint dans ces conditions. Environ 0.5 ml de surnageant est récupéré après adsorption et dosé par chromatographie pour déterminer la quantité de dioxines qui restent en solution. L'analyse est réalisée le jour même à partir des solutions standard utilisées pour les tests d'adsorption en gardant les mêmes conditions de travail. La chromatographie en phase liquide à haute performance avec un détecteur UV a été utilisée au départ puis remplacée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ces deux techniques ont été comparées entre elles pour valider les résultats obtenus.

### III-3.2.3. Dosage des dioxines

Le dosage de dioxines est réalisé par le détecteur UV dans le cas de la chromatographie en phase liquide à haute performance. Le solvant utilisé est l'isooctane. Le spectre UV de la 2,3-DCDD obtenu présente une large zone d'adsorption autour de 230 nm et deux moins intenses à 292 et 395 nm tandis que le spectre d'adsorption UV de l'isooctane ne révèle qu'une bande d'adsorption à 200 nm. Les spectres sont donnés sur la Figure 48.

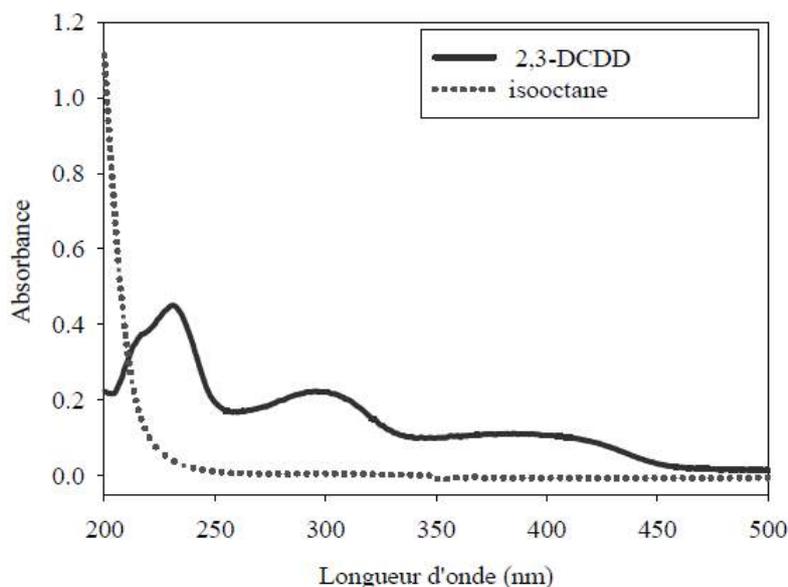


Figure 48 : Spectres d'adsorption UV de la 2,3-DCDD et l'isooctane

La longueur d'onde choisie est donc 292 nm pour éviter l'interférence de l'isooctane. Le dosage est réalisé avec un débit de  $0,5 \text{ ml} \times \text{min}^{-1}$  et un volume d'injection de  $100 \mu\text{l}$ .

Un exemple de courbe d'étalonnage est donné sur la Figure 49.

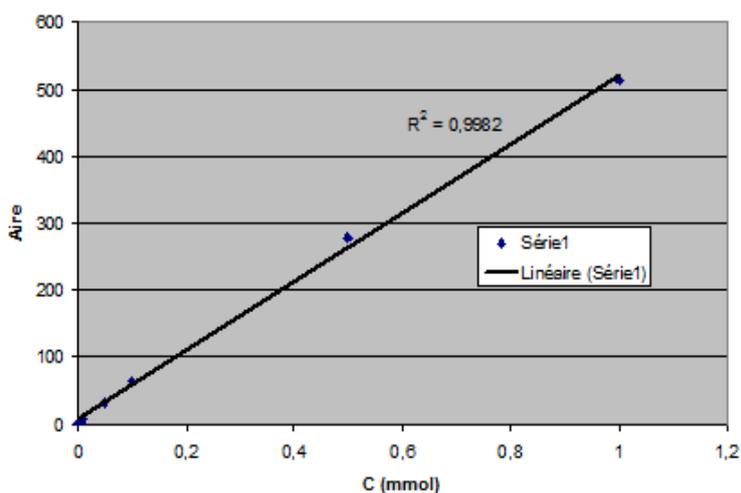


Figure 49 : Courbe d'étalonnage de la 2,3-DCDD en Chromatographie en phase liquide à haute performance

Les courbes d'étalonnage de la 2,3-DCDD en chromatographie en phase liquide à haute performance sont linéaires dans le domaine de concentrations étudié ( $R^2$  est supérieur à 0,99).

Un dosage par GC-MS est également réalisé pour déterminer la quantité de dioxines qui reste en solution. Une colonne capillaire de type Elite-5MS de *PerkinElmer* est utilisée pour la séparation des dioxines avec une longueur de 30 m et un diamètre interne de 0.25 mm. Le détecteur est un spectromètre de masse *PerkinElmer Clarus 600*.

Un passeur automatique de la même marque est utilisé pour injecter les échantillons liquides. Un volume d'échantillon de 1  $\mu\text{l}$  est introduit dans l'injecteur fonctionnant en mode splitless. La vanne est ouverte avec un rapport de split de 30/1. Afin d'éliminer les traces de solvant, la vanne est maintenue ouverte entre les injections pour balayer continuellement l'injecteur. La chambre d'injection est chauffée à 250 °C afin d'assurer la volatilisation des dioxines. Pour les mêmes raisons la ligne de transfert entre la GC et la MS est maintenue à 300 °C. La pression d'hélium dans la colonne est fixée à environ 1,25 bar. Un gradient de température est programmé pour le four. Ce gradient comprend un premier palier de température à 60 °C pendant dix minutes puis un second palier de température à 300 °C pendant dix minutes avec une rampe de 40 °C / min.

La courbe d'étalonnage est ensuite tracée à partir des solutions standard de dioxines dans les mêmes conditions de travail que les tests d'adsorption. Un exemple de courbe d'étalonnage de la 2,3-DCDD en chromatographie gazeuse est donné sur la Figure 50.

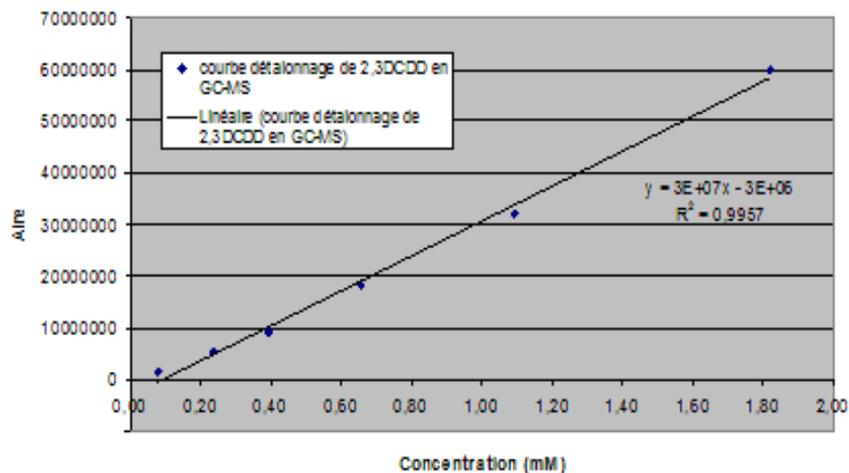


Figure 50 : Courbe d'étalonnage de la 2,3-DCDD en GC-MS

La courbe d'étalonnage est bien linéaire dans le domaine de concentrations étudié avec une régression linéaire supérieure à 0,99 comme les courbes d'étalonnage de la chromatographie en phase liquide à haute performance.

La quantité de dioxines qui restent en solution après adsorption sur les zéolithes est donc déterminée par ces méthodes chromatographiques en utilisant la méthode des restes. La concentration de dioxines avant adsorption est connue, celle après adsorption est calculée par HPLC ou GC-MS. Connaissant le volume de liquide et la masse de la zéolithe, la quantité de dioxine adsorbée est donnée par l'équation :

$$N_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V}{m_s}$$

avec  $N_{eq}$  la quantité adsorbée en  $\text{mol} \times \text{g}^{-1}$ ,  $C_i$  et  $C_f$  les concentrations initiale et finale respectivement en  $\text{mol} \times \text{l}^{-1}$ ,  $V$  le volume de la solution en l et  $m_s$  la masse de solide en g.

### III-3.3. Protocoles et méthodes pour caractériser l'adsorption en phase liquide

Plusieurs méthodes et techniques ont été utilisées afin de caractériser les matériaux après adsorption de la dioxine. Ainsi, on a fait appel à la thermogravimétrie, la résonance magnétique nucléaire et la calorimétrie.

#### III-3.3.1. La thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique est une méthode thermique qui nous permet de contrôler les pertes de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette méthode a été utilisée dans nos études pour étudier les pertes de masse de la zéolithe après adsorption de l'eau, de l'isooctane et de la dioxine en présence d'isooctane. Cette adsorption peut être simplement sur la surface externe ou bien plus spécifique dans les pores et les cages de la zéolithe. Les variations de la masse en fonction de la température varient selon le type d'adsorption.

L'appareil utilisé est le Q500 de TA Instruments avec un four réactif de faible masse et une thermobalance très sensible. La masse d'échantillon est d'environ 10 mg. Typiquement le gaz vecteur est l'Argon.

Le programme de température utilisé est le suivant :

- 50 °C pendant 3 heures, afin d'éliminer le solvant en surface externe et sécher les échantillons avant toute analyse.
- 5 °C / minute jusqu'à 500 °C.

### III-3.3.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Pour caractériser l'adsorption des dioxines sur les zéolites, on a utilisé la résonance magnétique nucléaire (RMN) de proton et carbone 13. Dans les deux cas, l'échantillon (liquide ou solide), est placé dans un champ magnétique intense. Le champ magnétique, appliqué pendant quelques microsecondes, induit une perturbation des atomes de l'échantillon. Les noyaux génèrent ainsi un micro-champ magnétique capté par l'appareil de mesure. Après traitement, ce signal est transformé en spectre RMN. Le phénomène de résonance dans ce cas consiste au passage des noyaux d'un état énergétique favorable à un état énergétique défavorable après adsorption d'une partie de l'énergie sous l'effet du champ magnétique. En revanche, pas tous les noyaux ne peuvent présenter une résonance magnétique. Comme noyaux capables d'avoir une résonance, on peut citer :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ou encore  $^{31}\text{P}$ . Dans cette étude, on a utilisé la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les spectres du carbone 13 diffèrent des spectres du  $^1\text{H}$ . Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) en RMN  $^{13}\text{C}$  sont plus étendus que ceux de la RMN  $^1\text{H}$ . Ces déplacements sont mesurés à partir du même composé de référence, le TMS, dont tous les atomes de carbone méthyliques sont équivalents et produisent un signal bien défini. Les déplacements chimiques du  $^{13}\text{C}$  sont aussi mesurés en unités entre 0 et 200 ppm (au lieu de 0 à 13 ppm pour le  $^1\text{H}$ ). Grâce à cette gamme étendue de déplacements chimiques, les spectres  $^{13}\text{C}$  sont moins complexes que les spectres  $^1\text{H}$  [Chaneliere].

La résonance magnétique nucléaire est souvent utilisée comme technique spectroscopique en chimie. En revanche, cette technique reste souvent limitée à cause de sa faible sensibilité. Les spectres RMN obtenus dans ce cas ont un très faible signal par rapport au bruit de fond.

Il faut alors utiliser des quantités de produit assez élevées afin d'avoir des signaux exploitables. L'analyse par RMN de la zéolithe après l'adsorption de dioxines est donc limitée à cause de la faible quantité de dioxine adsorbée. Parmi les méthodes permettant d'augmenter la sensibilité, on a utilisé la polarisation dynamique nucléaire (DNP comme « Dynamic Nuclear Polarization »). Cette technique est basée sur un transfert de polarisation électron-noyau [Abragam1978]. Ainsi, on peut augmenter le signal jusqu'à 660 et 2600 fois pour, respectivement, le signal RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . De nos jours, le développement de nouveaux radicaux utilisés comme agents de polarisation DNP permet d'augmenter en moyenne le signal RMN de l'ordre de 100 fois. Ceci conduit à un gain de temps très important : une expérience enregistrée pendant une journée avec DNP donne un signal équivalent à une expérience enregistrée pendant 27 ans sans DNP.

Les protocoles et appareils utilisés pour caractériser les zéolithes et l'adsorption par la suite sont maintenant précisés de manière exhaustive ci-dessous.

➤ **Protocole de la RMN du liquide  $^1\text{H}$  (zéolithes après adsorption des dioxines) :**

L'appareil utilisé ici est un *Bruker Avance 400*. Le protocole de la RMN du liquide  $^1\text{H}$  utilisé pour caractériser la zéolithe FAU13X Na après adsorption de la 2,3-DCDD (environ  $10 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ) et la FAU13X La après adsorption de la 1,2,3,4-TCDD (environ  $8 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ) est donné par :

Environ 50 mg d'échantillon (zéolithe après adsorption de la dioxine) est dissous dans de l'acide fluorhydrique (1 ml). 400  $\mu\text{l}$  de DMSO- $d_6$  est ajouté à 400  $\mu\text{l}$  de cette solution. Les spectres obtenus pour ces échantillons sont comparés à ceux réalisés avec les dioxines correspondantes pures (dissolution de la dioxine dans du DMSO- $d_6$ ) pour la quantification.

➤ **Protocole de la RMN / DNP du solide  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  (dioxine seule et zéolithes après adsorption des dioxines) :**

Les spectres RMN solide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III en utilisant un champ magnétique externe de 9,4 Tesla fonctionnant à 100,68 MHz pour RMN  $^{13}\text{C}$  et 400,13 MHz pour RMN  $^1\text{H}$ . Les expériences ont été effectuées en utilisant une sonde à double canal de 4 mm. Pour l'acquisition des spectres RMN  $^1\text{H}$ , une méthode avec une durée d'impulsion de 3.2  $\mu\text{s}$  sous un angle de  $90^\circ$  et un retard de recyclage de 3s a été utilisée. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ont été mesurés en utilisant une durée d'impulsion de 4 ms

sous un angle de 90 ° et un retard de recyclage de 5s. Les déplacements chimiques ont été mentionnés par référence externe par rapport au tétraméthylsilane pour  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

La méthode avec polarisation nucléaire (DNP) a été réalisée sur un spectromètre RMN Bruker. Ce spectromètre est équipé d'un gyrotron qui a fourni des micro-ondes à la fréquence de 263,334 GHz. La puissance estimée du faisceau est d'environ 4 W. La température de travail est d'environ 108 K avec une vitesse MAS de 10 kHz. Le radical, utilisé dans cette étude, est un dinitroxyde, connu sous le nom AMUPol3. Cet agent polarisant présente une forte solubilité dans l'eau.

20 mg d'échantillon sont mélangés avec 20  $\mu\text{L}$  d'une solution aqueuse de 16 mM d'AMUPol. L'échantillon a ensuite été agité avec une baguette en verre pour bien homogénéiser l'échantillon.

### III-3.3.3. La calorimétrie

Pour caractériser l'aspect thermodynamique de l'adsorption des dioxines sur les zéolithes, on a utilisé la calorimétrie afin de déterminer les enthalpies d'adsorption. Le phénomène d'adsorption est exothermique. La détermination de la chaleur produite lors de l'adsorption permet donc de trouver l'enthalpie correspondante.

Le calorimètre utilisé permet la mesure de la variation de la chaleur d'adsorption  $dQ$  ainsi que les quantités adsorbées  $dn$  lors du processus d'adsorption [Rouquerol1999]. L'enthalpie d'adsorption  $\Delta H$  est donc donnée par la relation suivante :

$$\Delta H = dQ / dn$$

L'appareil utilisé dans cette partie est le TAM III. Ce système de la nouvelle génération de TA Instruments offre une sensibilité et des performances optimales [UsineNouvelle]. Ce calorimètre comporte deux cellules : une cellule de mesure et une cellule de référence, les deux sont en acier inoxydable. L'homogénéisation de mélange dans la cellule de mesure est assurée grâce à un système d'agitation mû par un moteur électrique. La température des deux cellules est imposée par un thermostat réglable : ici leur température est maintenue à la température ambiante (Figure 51) [Murasawa2012]. La cellule de mesure contient au départ la zéolithe activée en contact avec le solvant. Des faibles volumes de solution standard de

dioxine sont ensuite injectés dans la cellule de mesure. Lors de l'adsorption et/ou du déplacement du solvant, les chaleurs engagées par le système sont transmises à l'aide des thermocouples au thermostat, puis le système retourne à l'équilibre et donc à la température initiale. On obtient donc des pics correspondant aux chaleurs (donc aux enthalpies) d'adsorption.

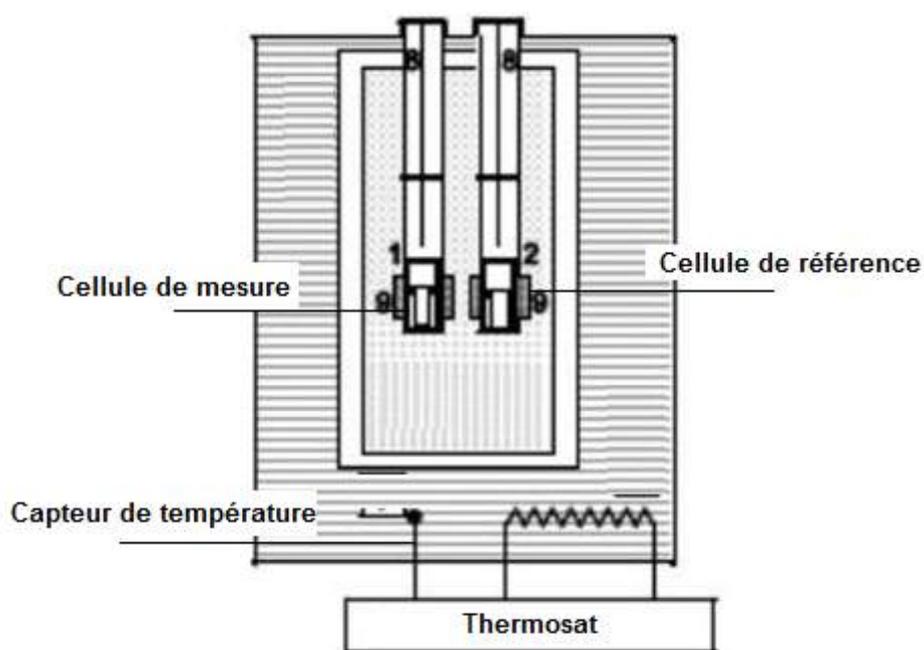


Figure 51 : Schéma de l'appareil de la calorimétrie utilisé [Murasawa2012]

Les chaleurs d'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na et de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X La sont déterminées par le mode opératoire suivant.

Environ 20 mg de zéolithe activée est placée en contact dans la cellule de mesure dans 0,6 ml du solvant (isooctane). Au total, 5 injections de 0,04 ml de solutions standard de dioxines sont réalisées. Les solutions standard de dioxines sont préparées dans l'isooctane. On travaille avec une solution de 2 mM pour la 2,3-DCDD et 1.35 mM pour la 1,2,3,4-TCDD. Après avoir placé la zéolithe en contact avec le solvant dans la cellule, l'insertion de cette dernière dans l'appareil de mesure se fait par étape afin de ne pas trop perturber le système et donc le signal. Pour cela, la tige portant la cellule de mesure comporte plusieurs repères de positions (Figure 52).



Figure 52 : Schéma de la tige et cellule de mesure

L'insertion de la cellule de mesure se fait alors selon le protocole suivant :

- Insertion de la tige avec la cellule de référence jusqu'à la position 1 puis attendre la stabilisation pendant environ 15 minutes.
- Mettre la position 2 en place et attendre environ 15 minutes.
- Mettre la position 3 en place et attendre environ 15 minutes.
- Mettre la position 4 en place et attendre au moins 30 minutes.

Une dilution est réalisée avant titration. On injecte ainsi dans les mêmes conditions décrites précédemment du solvant afin de vérifier une éventuelle perturbation du système. Après injection des solutions standard de dioxine, l'équilibre est atteint rapidement et toute la quantité de la dioxine est adsorbée sur la zéolithe (fortes affinités obtenues avec les isothermes d'adsorption). Un dosage de la solution restante après titration est réalisé par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse afin de vérifier que toute la dioxine en solution a été adsorbée. Les résultats de la calorimétrie sont ainsi obtenus en

présentant l'enthalpie d'adsorption en fonction de la quantité de dioxine adsorbée sur la zéolithe.

## III-4. Résultats d'adsorption sur les zéolithes

### III-4.1. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est représentée en portant la quantité adsorbée ramenée à la masse de l'adsorbant en fonction du temps à température ambiante. Les résultats obtenus pour la 2,3-DCDD adsorbée sur la FAU13X Na sont présentés sur la Figure 53.

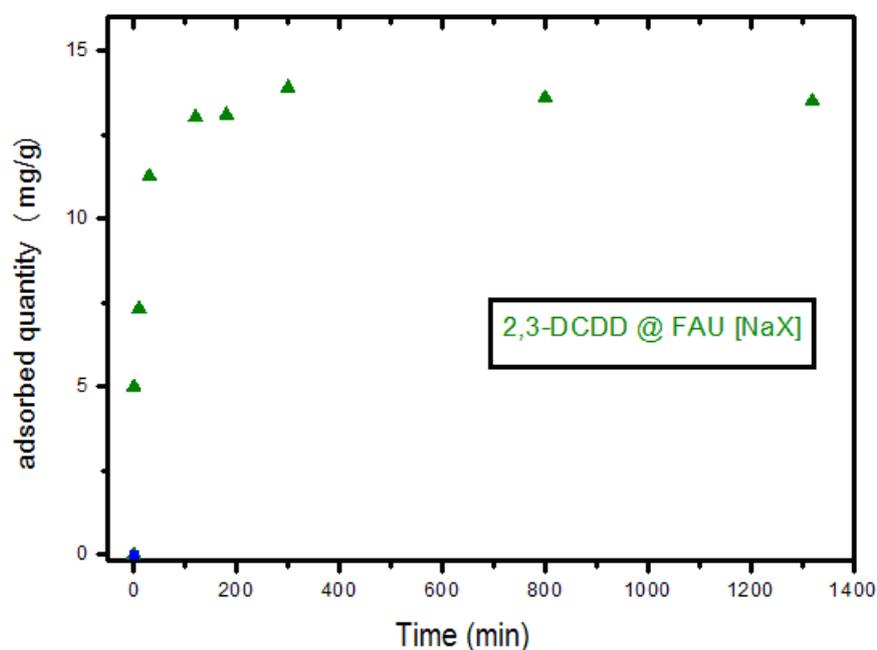


Figure 53 : Cinétique d'adsorption de la 2,3-DCDD sur les zéolithes de type FAU13X Na

La 2,3-DCDD s'adsorbe assez rapidement sur les zéolithes de type FAU : l'équilibre est atteint après environ 200 minutes. Ceci confirme les résultats obtenus lors de la thèse de Maud Mercury.

La cinétique d'adsorption de la 1,4-DCDD sur la zéolithe FAU13X Na est donnée sur la Figure 54. Les résultats montrent que la cinétique d'adsorption de la 1,4-DCDD est comparable avec celle de la 2,3-DCDD.

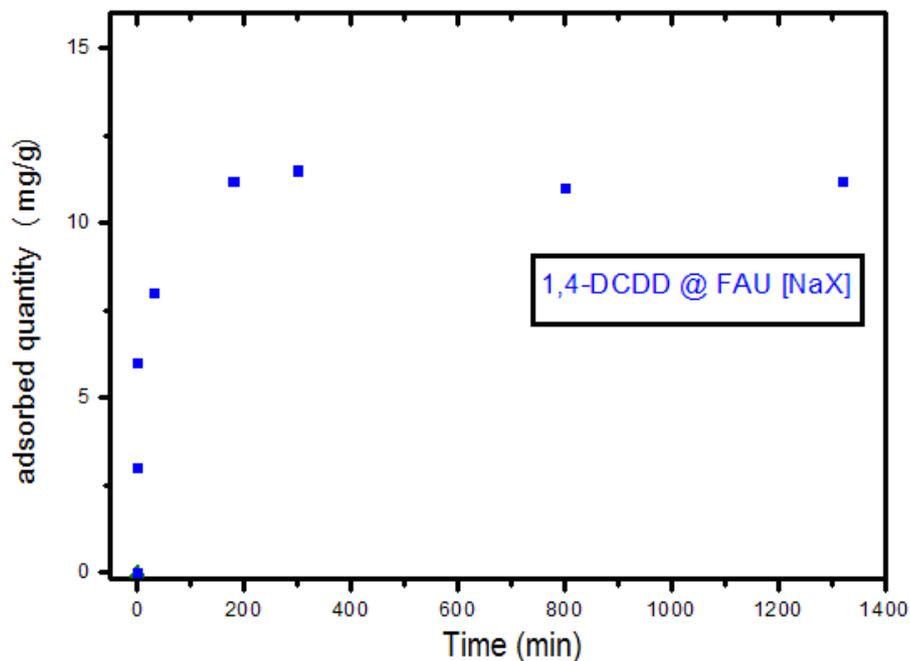


Figure 54 : Cinétique d'adsorption de la 1,4-DCDD sur la zéolithe de type FAU13X Na

De ces études de cinétique d'adsorption, nous définissons un temps minimal de mise en contact qui, à la fois, nous assure de travailler à l'équilibre, et nous permet d'optimiser les temps d'expérience lors de la détermination des isothermes d'adsorption. Le temps de mise en contact utilisé lors des tests d'adsorption est fixé à trois heures environ. En revanche, on réalisera les tests d'adsorption à une température de 50 °C pour augmenter la cinétique.

### III-4.2. Adsorption de la 2,3-DCDD

D'une manière générale, dans le domaine de concentration étudié, certaines isothermes d'adsorption sont établies sans avoir atteint le plateau de saturation. En effet, selon le protocole utilisé, le volume de solution d'isooctane ne permet pas d'obtenir de plus grandes concentrations vis-à-vis de la solubilité de la dioxine. De plus, toujours selon ce même protocole, réduire d'avantage les quantités de zéolithes induirait une forte incertitude sur la mesure de la masse. De toute manière, une quantité de dioxine très importante doit être mise en jeu pour atteindre de telles valeurs de concentration, entraînant un coût financier trop élevé.

Il a déjà été montré que des quantités plus élevées de dioxines (dans des rapports de l'ordre de 100 mg/g) ne permettaient pas d'atteindre le palier de saturation ([Mercury2010], figure III.10). De plus, le domaine de concentration étudié reste largement supérieur aux

concentrations rencontrées dans les émissions des sources fixes en général et les incinérateurs en particulier. Ce que l'on recherche c'est la l'affinité/spécificité et pas la capacité maximale de l'adsorption.

### III-4.2.1. Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur les FAU13X Na, EMT et \*BEA

Les isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur les zéolithes FAU13X Na, EMT et \*BEA sont représentées sur la Figure 55.

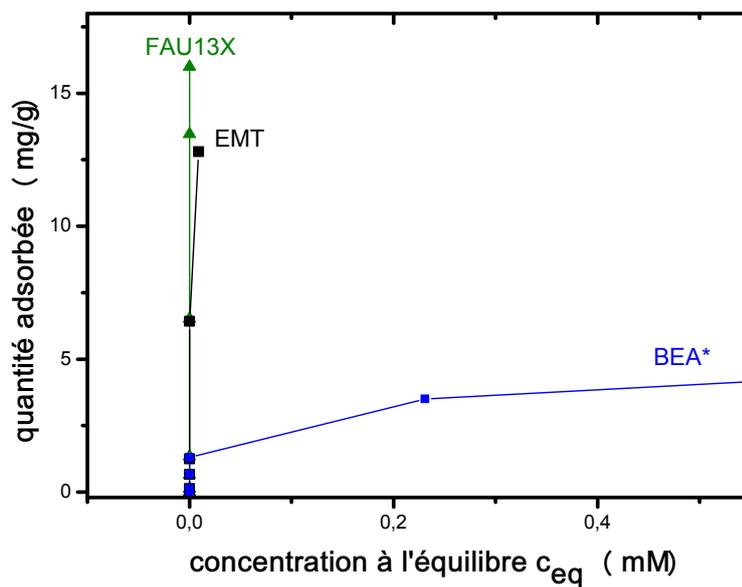


Figure 55 : Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur les zéolithes de types FAU13X Na, EMT et \*BEA

La 2,3-DCDD a été adsorbée sur les différentes zéolithes avec des quantités et des affinités différentes. Pour les zéolithes FAU13X Na et EMT, le plateau de saturation de l'isotherme n'a pas été atteint dans le domaine de concentrations étudié. L'affinité de l'adsorption de la 2,3-DCDD est très importante avec la FAU13X Na. Elle est légèrement moins importante dans le cas de l'EMT. En revanche dans le même domaine de concentration étudié, l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la \*BEA reste faible. Le plateau de saturation de l'isotherme a été atteint. La capacité d'adsorption est d'environ  $4,5 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ . Ceci correspond à l'adsorption sur la surface externe [Mercury2010].

Les tailles de pores des zéolithes FAU13X Na et EMT sont supérieures à celle de la \*BEA. Ceci peut expliquer, en partie, les résultats obtenus. En effet, contrairement à la

zéolithe \*BEA, l'adsorption de la 2,3-DCDD est aussi réalisée dans les pores des deux autres zéolithes.

La zéolithe FAU13X Na reste la plus efficace dans l'adsorption de la 2,3-DCDD. Ceci est dû non seulement à la taille des canaux des pores de cette zéolithe, mais aussi à la présence des "supercages". Les dioxines peuvent être réorientées et stockées dans les "supercages" après adsorption. C'est donc vers cette zéolithe que vont s'orienter nos études pour l'adsorption des autres congénères de dioxines par la suite.

Une estimation de la quantité de 2,3-DCDD adsorbée dans les micropores de la faujasite ( $\text{Na}_{58} \text{Al}_{85} \text{Si}_{134} \text{O}_{384}$ ;  $M = 12805.6 \text{ g/mol/maille}$ ) est calculée de la sorte.

Sachant qu'il y a 4 supercages / maille de zéolite :

- Si on considère qu'il y a une molécule de 2,3-DCDD par supercage : aura environ 80 mg/g de quantité adsorbées dans les micropores.
- Si on considère 1,5 molécule par supercage : aura environ 120 mg/g de quantité adsorbée dans les micropores.

### III-4.2.2. Influence de la mise en forme et la composition chimique dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la \*BEA

Le rapport Si/Al est un paramètre spécifique de la structure de la zéolithe. Plus le rapport Si/Al de la zéolithe augmente plus le pourcentage de son cation de compensation augmente et par conséquent plus ses propriétés hydrophobes augmentent. Ce paramètre a été modifié sur la zéolithe de type \*BEA. Le choix de la zéolithe \*BEA pour cette étude est justifié par sa faible capacité d'adsorption. En effet, le plateau de saturation de l'isotherme a été atteint lors des tests d'adsorption réalisés précédemment sur cette famille de zéolithe. Ceci nous permettra d'étudier l'influence du rapport Si/Al (et la présence de  $\text{H}^+$  par rapport à  $\text{Na}^+$ ) sur la capacité et l'affinité d'adsorption de la 2,3-DCDD.

L'influence de la mise en forme (taille de grain) de la zéolithe dans l'adsorption de la 2,3-DCDD est aussi étudiée dans cette partie. Deux mises en forme de \*BEA sont testées : la \*BEA microcristaux et la \*BEA nanocristaux (voir Chapitre 2).

Au total, 5 différentes \*BEA, synthétisées par notre partenaire de l'Université de Haute-Alsace, ont été testées dans l'adsorption de la 2,3-DCDD (Tableau 9 du Chapitre 2). Les isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur ces zéolithes sont présentées sur la Figure 56.

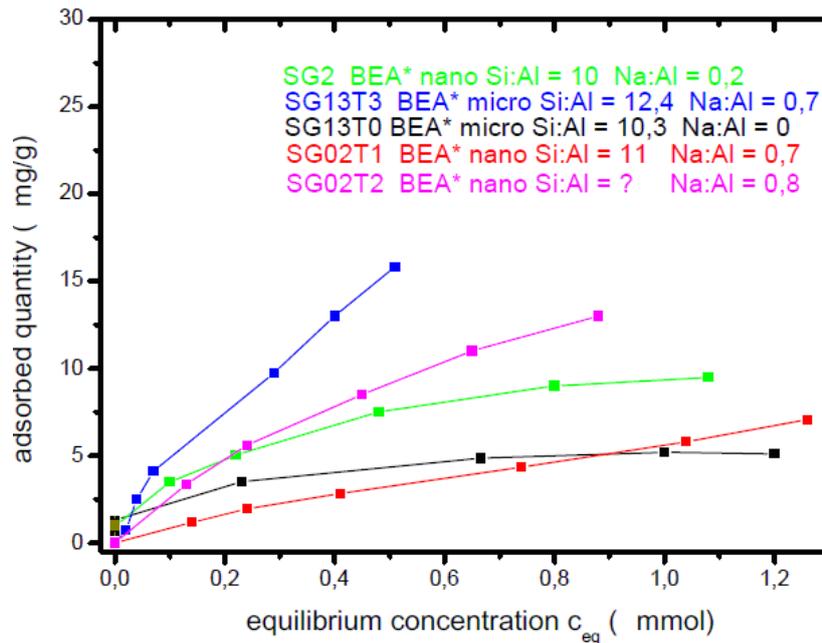


Figure 56 : Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur les différentes \*BEA

Plusieurs types de cations monovalents et bivalents ont été déjà testés dans des études précédentes [Mercury2013]. Ces études ont montré que le cation de compensation  $\text{Na}^+$  est le cation de compensation le plus efficace lors de l'adsorption des dioxines sur les zéolithes.

Tandis que le rapport Si/Al nous donne le nombre total des cations de compensation dans la structure de la \*BEA, le rapport Na/Al nous donne le pourcentage de cation  $\text{Na}^+$  par rapport au cation  $\text{H}^+$ .

Pour étudier l'influence de  $\text{Na}^+$  dans l'adsorption de la dioxine 2,3-DCDD, on peut comparer l'efficacité de la zéolithe \*BEA SG13T3 (isotherme bleue) avec celle de la \*BEA S13T0 (isotherme noire). Ces deux zéolithes ont la même taille mais des rapports Si/Al et Na/Al différents. D'après les isothermes d'adsorption, on constate que la \*BEA SG13T3 est plus efficace dans l'adsorption de la 2,3-DCDD. Ainsi, on peut conclure que plus le taux de  $\text{Na}^+$  augmente, plus l'affinité et la capacité d'adsorption de la zéolithe augmentent. En effet, plus le rapport Si/Al augmente, plus la structure de la zéolithe s'appauvrit en cations de compensation. Il y a moins d'interactions entre ces cations et les électrons des cycles aromatiques de la dioxine [Canet2007], [Stavitz1999]. La sélectivité d'adsorption des dioxines sur les zéolithes n'est donc pas liée exclusivement à la taille des pores.

Le taux du cation de compensation influe sur l'adsorption des dioxines sur les zéolithes comme le cas avec le sodium ici. Ce cation de compensation peut favoriser l'accès aux pores pour la dioxine grâce à des interactions spécifiques. La position du cation de compensation

dans la structure de la zéolithe joue également un rôle important dans l'adsorption. Ce paramètre sera étudié plus tard dans ce chapitre.

La taille des pores de la \*BEA est nettement inférieure à la taille de la 2,3-DCDD. L'adsorption a donc lieu à la surface externe de la zéolithe. L'effet "nanocristaux" permettra, a priori, d'augmenter les quantités adsorbées en augmentant la surface externe. En revanche, l'utilisation des nanocristaux en phase liquide est beaucoup plus délicate que celle des microcristaux. Des agglomérats se forment facilement en présence de l'isooctane. Ce phénomène affecte directement l'adsorption.

L'efficacité supérieure de la \*BEA SG2 (courbe verte) à celle de la \*BEA SG13T0 (courbe noire) peut être due à l'effet de la taille (nanocristaux / microcristaux) mais aussi à la faible quantité de  $\text{Na}^+$  sur la \*BEA SG13T0.

### III-4.2.3. Influence du liant CMC dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la Faujasite

La zéolithe FAU avec liant CMC a été utilisée dans la première campagne de prélèvement. L'adsorption en solution de la dioxine 2,3-DCDD sur la FAU avec liant est comparée à celle sur la FAU sans liant (Figure 57).

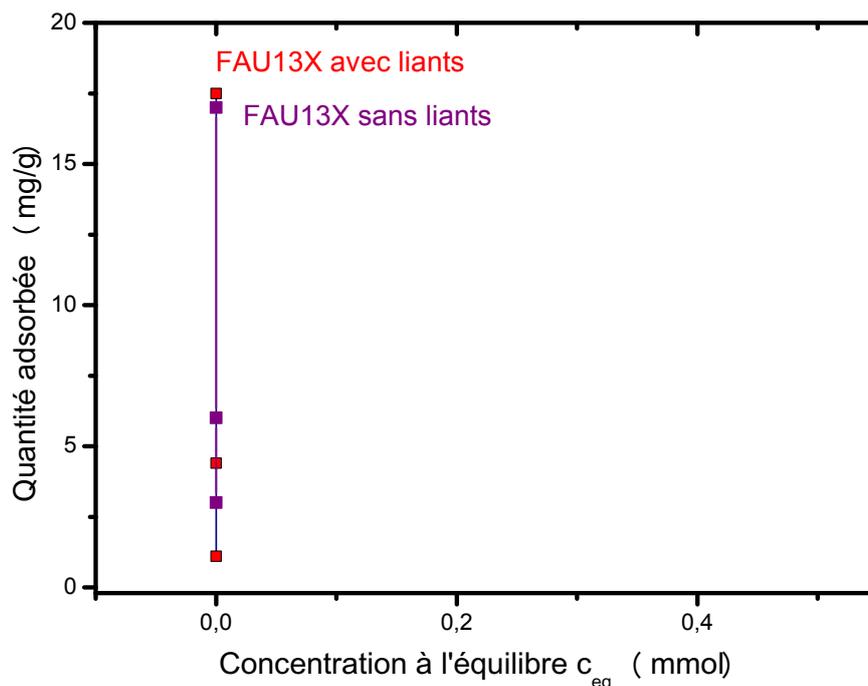


Figure 57 : Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU avec et sans liant CMC

Tout comme la FAU sans liant, celle avec liant conserve la même efficacité dans l'adsorption de la 2,3-DCDD. En effet, cette étude est réalisée afin de confirmer les résultats de l'analyse thermogravimétrique qui montrent l'élimination du liant à la température d'activation de la zéolithe (350 °C). Ce qui est bien confirmé, l'effet du liant n'est pas observé dans ce cas. Ceci nous permet également de vérifier la non existence de résidus qui risquent de diminuer l'efficacité de la zéolithe.

#### III-4.2.4. Influence de l'humidité dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na

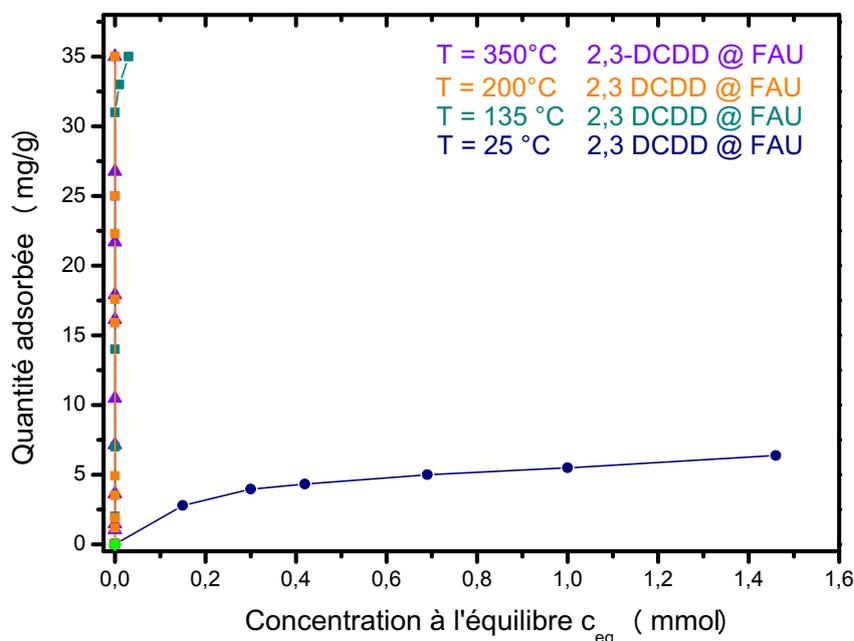
Les zéolithes sont sensibles à l'humidité. La présence de l'eau diminue l'efficacité de la zéolithe en occupant des sites spécifiques d'adsorption. L'humidité doit être bien contrôlée lors de l'utilisation de ce type de matériau. Les zéolithes sont complètement activées en éliminant toute trace d'eau avant utilisation, pour l'adsorption en phase liquide à l'échelle du laboratoire, comme lors de prélèvement à l'émission des sources fixes en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, l'humidité est plus difficile à contrôler. La matrice des gaz est complexe et contient des traces d'eau. Aussi, l'influence de la présence d'eau dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na est étudiée ici.

Quatre échantillons de FAU13X Na ont été activés à des températures différentes : 350, 200, 135 et 25 °C. D'après le thermogramme de la FAU13X Na (Figure 41 du Chapitre 2), on a les pertes de masse suivantes :

- **350 °C** : Cette température correspond à la température d'activation utilisée précédemment. Le taux d'humidité dans ce cas est très proche de 0 %. Toute trace d'eau a été éliminée.
- **200 °C** : Cette température correspond à une activation partielle de la zéolithe. L'analyse thermogravimétrique montre qu'il reste environ 1,35 % d'eau piégée dans la structure de la FAU à cette température.
- **135 °C** : Cette température correspond également à une activation partielle de la zéolithe. L'analyse thermogravimétrique montre qu'il reste environ 4,5 % d'eau piégée dans la structure de la FAU à cette température.

- **25 °C** : Il s'agit de la température ambiante. La zéolithe est complètement désactivée dans ce cas.

Les isothermes d'adsorption obtenues pour les quatre températures d'activation sont données sur la Figure 58.



**Figure 58 : Influence de l'humidité dans l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na**

Ces isothermes montrent des faibles affinités et capacité d'adsorption de la zéolithe complètement désactivée, comme attendu (courbe bleue). Il s'agit, a priori, de l'adsorption à la surface externe de la zéolithe et non dans les pores. L'eau piégée dans la structure de la FAU occupe tous les sites d'adsorption de la dioxine.

En revanche, les isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD après activation à des températures entre 135 et 350 °C, montrent une grande affinité et capacité d'adsorption.

Cette zéolithe reste très efficace dans l'adsorption de la dioxine pour ce domaine de concentration étudié, malgré la présence de 5 % d'eau avant utilisation. Sachant que les quantités de dioxines à l'émission des sources fixes sont nettement inférieures aux concentrations utilisées pour cette étude, une faible teneur en eau ne gênera pas, à priori, l'efficacité de l'adsorption de la zéolithe lors d'un prélèvement de fumées.

### III-4.3. Adsorption de la 1,4-DCDD

Les études de l'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD nous ont permis de sélectionner la zéolithe ayant la plus grande affinité et capacité d'adsorption : la FAU13X Na. Cette zéolithe sera testée ici pour l'adsorption d'un autre congénère de dioxine, la 1,4-DCDD, de taille supérieure à celle de la 2,3-DCDD (respectivement 9,9 et 7,4 angströms).

Les isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD et la 1,4-DCDD sur la FAU13X Na sont données sur la Figure 59.

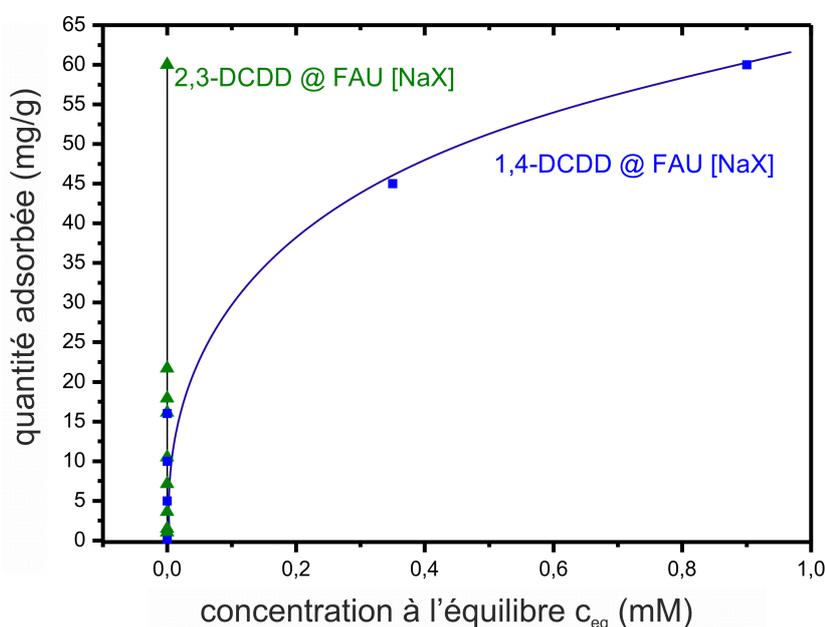


Figure 59 : Isothermes d'adsorption de la 2,3-DCDD et de la 1,4-DCDD sur la FAU13X Na

La FAU13X Na a une affinité et une capacité d'adsorption assez élevées pour la 1,4-DCDD. La quantité maximale adsorbée est supérieure à  $60 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ . Cette quantité est nettement supérieure à la quantité pouvant être adsorbée à la surface externe de la zéolithe.

En conséquence, la 1,4-DCDD a bien été adsorbée dans les pores de la FAU13X Na même si sa taille est supérieure à la taille des pores. Ceci est probablement dû à la liaison "dynamique" entre les atomes de carbone et chlore de la dioxine. En effet cette liaison n'est pas rigide donc la taille de la molécule de la 1,4-DCDD varie légèrement en fonction de la concentration, température et solvant utilisé. La taille des pores de la zéolithe est aussi "dynamique" et donc varie légèrement permettant ainsi l'adsorption des molécules de tailles supérieures. En revanche, l'affinité et la capacité d'adsorption de la FAU13X Na restent

supérieures pour la 2,3-DCDD par rapport à la 1,4-DCDD. Ceci est dû à la différence de taille entre les deux molécules.

### III-4.4. Adsorption de la 1,2,3,4-TCDD

Les campagnes de prélèvement qui ont eu lieu sur les sites d'incinération, dans le cadre de notre projet, ainsi que les études bibliographiques ont montré que les congénères fortement chlorés sont rejetées dans l'atmosphère en plus grande quantité que les autres. Il est donc nécessaire d'étudier l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur des zéolithes de type FAU.

#### III-4.4.1. Isotherme d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X Na

La FAU13X Na a une très grande affinité et capacité d'adsorption avec la 2,3-DCDD. La 1,4-DCDD a été aussi adsorbée sur cette zéolithe avec une affinité et capacité d'adsorption assez élevées. La performance de cette zéolithe est testée ici avec la 1,2,3,4-TCDD. L'isotherme d'adsorption obtenue avec la 1,2,3,4-TCDD est comparée avec celles de la 2,3-DCDD et de la 1,4-DCDD sur la Figure 60.

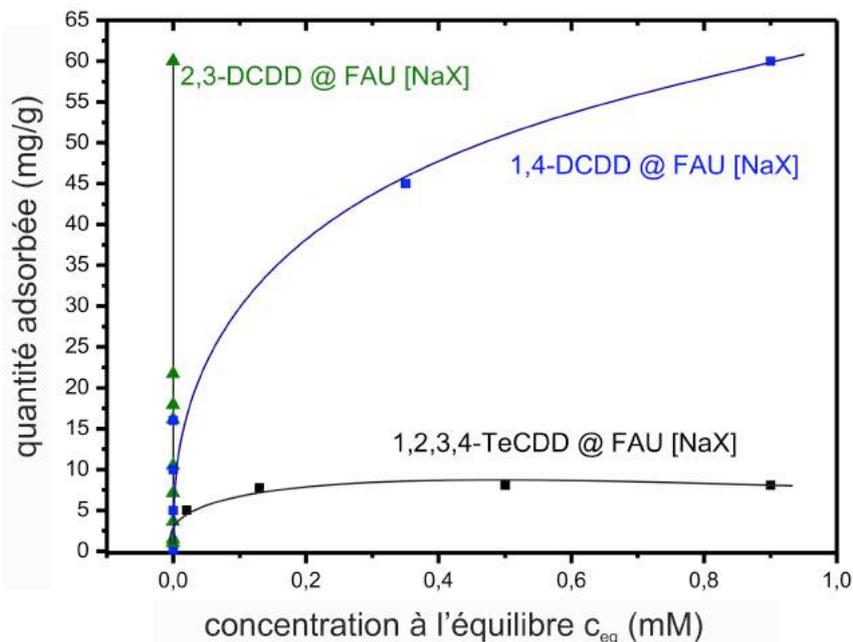


Figure 60 : Isothermes d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD, la 1,4-DCDD et la 2,3-DCDD sur la zéolithe FAU13X Na

La FAU13X Na est beaucoup moins efficace dans l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD que les deux autres congénères de dioxines. La taille de cette molécule est égale à la taille de la

1,4-DCDD (9,9 angströms). Elle est supérieure à celle des pores de la zéolithe (7,4 angströms). En effet, la présence d'atomes de chlore sur les quatre positions contiguës 1, 2, 3 et 4 cause une gêne stérique. Les liaisons carbone-chlore de la molécule 1,2,3,4-TCDD sont donc beaucoup moins flexibles que celles de la 1,4-DCDD. La quantité maximale de la 1,2,3,4-TCDD adsorbée est environ  $8 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ . L'adsorption s'est faite en surface externe de la zéolithe, car cette quantité adsorbée est du même ordre que celle estimée adsorbée en surface pour la FAU13X Na par *Mercury et Al.* [**Mercury2011**].

### III-4.4.2. Isothermes d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur les FAU modifiées

Il est nécessaire d'augmenter l'affinité et la capacité d'adsorption de la FAU pour l'adsorption de congénères de plus grande taille, comme ici la 1,2,3,4-TCDD. Des études précédentes ont montré que la nature de cation de compensation a une influence sur l'adsorption des dioxines [**Mercury2013**] et des furanes [**Xi2003**]. L'échange cationique est donc réalisé pour remplacer les cations monovalents  $\text{Na}^+$  par des cations trivalents. Trois cations sont testés :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ . Les zéolithes modifiées sont utilisées pour l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont données sur la Figure 61. La 1,2,3,4-TCDD est adsorbée sur toutes les zéolithes modifiées avec différentes affinités et capacités d'adsorption. Les zéolithes modifiées sont nettement plus efficaces dans l'adsorption de cette dioxine que la FAU13X Na. Le plateau de saturation est atteint pour les faujasites modifiées avec le  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ . Les quantités maximales de 1,2,3,4-TCDD adsorbées sur la FAU13X Ce et la FAU13X Y sont respectivement 13,4 et  $15 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ . Ces quantités restent supérieures à celle de l'adsorption de la dioxine sur la FAU13X Na ( $8 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ) et montrent une adsorption partielle dans les pores.

En comparant les isothermes d'adsorption, on remarque que la FAU13X La est très efficace dans l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD. Le plateau de saturation n'est pas atteint dans le domaine de la concentration étudié.

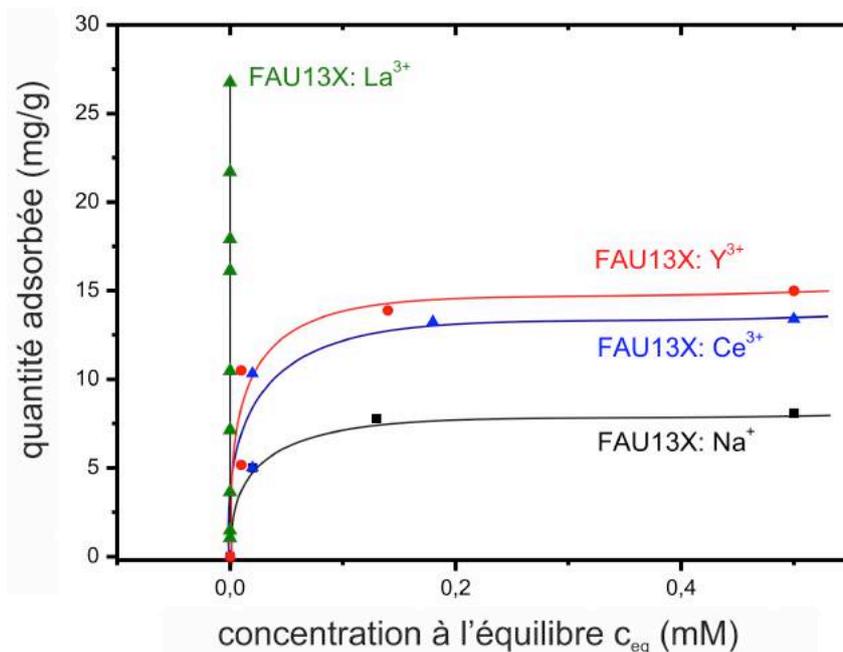


Figure 61 : Isothermes d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X Na classique et les FAU13X modifiées, Y, Ce et La.

Les études réalisées par *Beauvais et al.* [Beauvais2005] ont vérifié par simulation les positions des cations de compensation dans la structure de la zéolithe. Quatre types de site : I, I', II et III sont possibles (Figure 19 du Chapitre 2). L'occupation de ces sites dépend du rapport Si/Al (Figure 20 du Chapitre 2) [Beauvais2005]. La FAU13X Na, utilisée dans cette étude, a un rapport Si/Al de 1,3. On constate que dans ce cas les sites les plus occupés par les cations de compensation sont les sites I' et II. Les sites III sont occupés en moitié par les cations. Or, le positionnement de cations sur des sites III semble gênant pour l'accès des dioxines dans les pores. Ainsi, diminuer le nombre des cations situés sur cette position permettra éventuellement une meilleure adsorption. Après échange cationique, on a donc pu diminuer le nombre de cations situés sur les sites III. Ceci peut expliquer, en partie, les meilleurs rendements d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur les faujasites modifiées.

Les études réalisées par *Bennett et al* [Bennett1968] ont permis de déterminer les positions des cations  $La^{3+}$  sur la faujasite après l'échange cationique. Les cations  $La^{3+}$  sont placés sur les sites de type I et I' permettant ainsi de dégager les sites de type III tout en gardant la charge totale. Ceci explique, en partie, les résultats obtenus avec la FAU13X La. En revanche, la forte affinité et capacité d'adsorption ne peuvent pas être expliquées seulement par les positions des cations trivalents. Des méthodes d'analyse complémentaires

seront utilisées par la suite pour essayer de caractériser l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X La.

Les études réalisées par *Olson et Al* [Olson1968] ont montré que, dans le cas d'une FAU Y (avec un rapport Si/Al < 2), les cations  $Ce^{3+}$  se situent de préférence sur les sites II et/ou III. Ceci peut expliquer la différence d'adsorption entre les FAU13X échangées avec  $La^{3+}$  et  $Ce^{3+}$ .

## III-5. Caractérisations de l'adsorption sur la FAU

### III-5.1. Caractérisation de l'adsorption de l'isooctane sur la FAU13X Na

L'adsorption des dioxines en phase liquide peut être perturbée par la présence du solvant. En effet, si le solvant est adsorbé aussi par la zéolithe, ceci peut entraîner une compétition entre l'isooctane et la dioxine. L'adsorption de l'isooctane sur la FAU13X Na est étudiée, dans cette partie, par RMN et thermogravimétrie.

#### III-5.1.1. Analyse par thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique est réalisée sur deux échantillons en utilisant les mêmes conditions de travail :

- (1) FAU non activée (eau piégée dans la structure).
- (2) FAU complètement activée mise en contact dans une solution d'isooctane.

La comparaison entre les deux thermogrammes nous permettra de comparer les pertes d'eau et l'isooctane. Les résultats sont donnés sur la Figure 62.

Ces résultats montrent un comportement similaire entre l'eau et l'isooctane piégés dans la faujasite. Les pertes de masses en fonction de la température sont très proches dans les deux cas. En effet, tout comme pour l'eau, il faut chauffer la zéolithe à des températures élevées pour éliminer toute trace d'isooctane : les pertes maximales sont obtenues après chauffage à environ 350 °C. Ceci montre que l'isooctane a été adsorbé dans les pores de la zéolithe. Dans

le cas d'une adsorption à la surface, des plus faibles températures auraient été suffisantes pour éliminer tout le solvant.

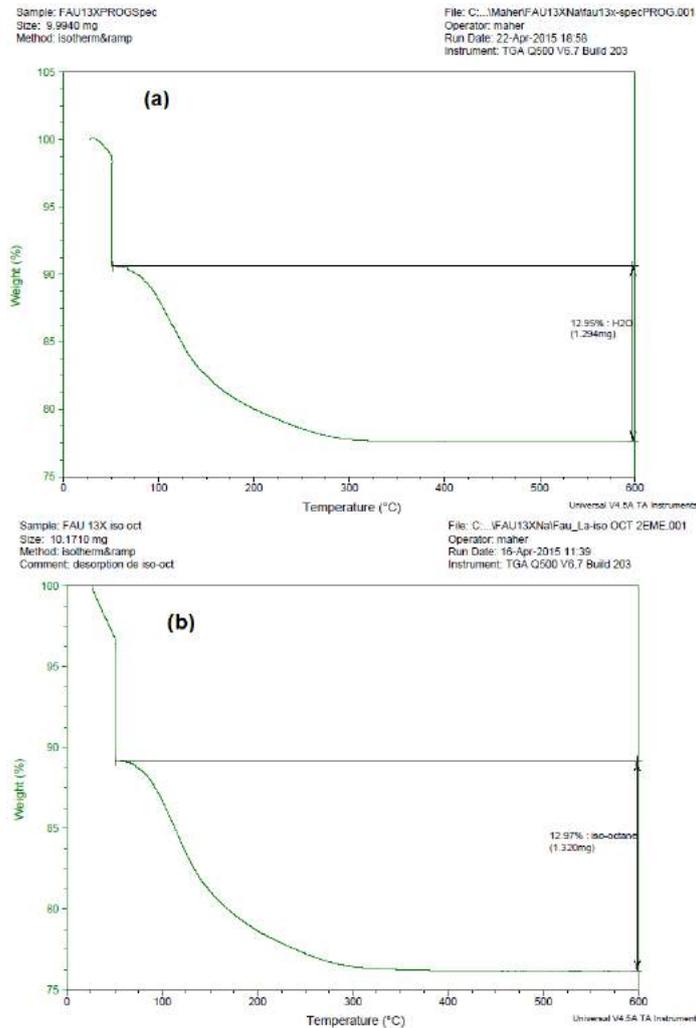


Figure 62 : Les analyses thermogravimétriques de la FAU13X Na en présence de : (a) l'eau ; (b) l'isooctane

### III-5.1.2. Analyse par résonance magnétique nucléaire (MAS-RMN)

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du proton a été réalisée sur la zéolithe FAU13X Na non activée, la zéolithe FAU13X Na complètement activée et la zéolithe FAU13X Na complètement activée en présence de l'isooctane.

Les spectres MAS-RMN H<sup>+</sup> sont donnés sur la Figure 63. Le spectre (a) montre la présence de l'eau dans le cas de la zéolithe non activée (pic à environ 4 ppm). Le pic correspond à l'eau disparaît dans le cas de la zéolithe complètement activée (spectre (b)). Ceci prouve que l'activation de la zéolithe a permis d'éliminer toute trace d'eau. Le pic de

très faible intensité retrouvé dans le cas de la FAU activé est du à la courte exposition à l'air libre de l'échantillon entre la phase de préparation en la phase d'analyse RMN. Le spectre (c) nous donne les résultats pour la zéolithe complètement activée en présence du solvant (isooctane). On constate d'abord que le pic de l'eau est plus important. Le solvant utilisé peut contenir des traces d'eau créant ainsi une compétition entre l'adsorption de l'eau et l'isooctane sur la zéolithe étudiée.

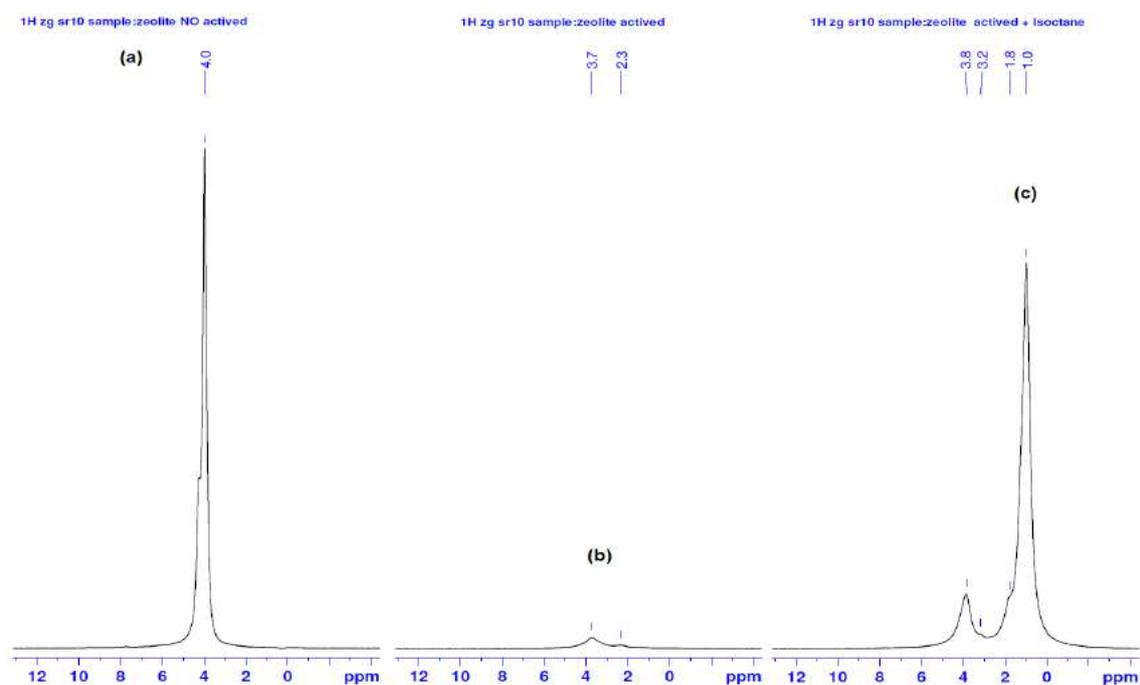


Figure 63 : Spectres MAS RMN  $H^+$  de : (a) FAU13X Na non activée ; (b) FAU13X Na activée ; (c) FAU13X Na activée avec isooctane

D'autre part, en comparant les pics de l'isooctane seul à celui de l'isooctane piégé dans la zéolithe (Figure 64), on constate un léger déplacement chimique. Ceci montre que l'isooctane a une mobilité réduite après adsorption sur la zéolithe.

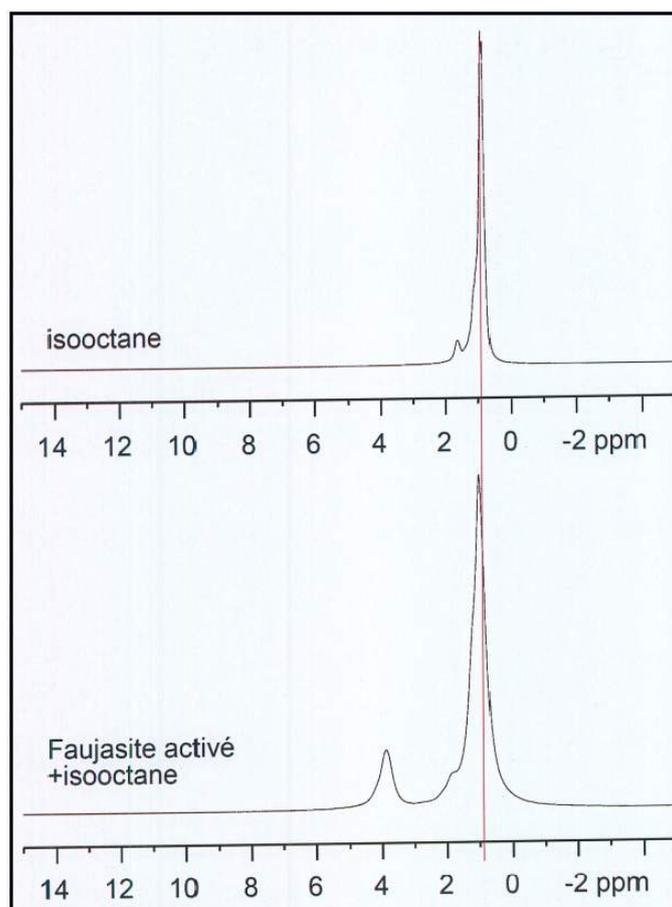


Figure 64 : Spectres MAS RMN H<sup>+</sup> de l'isooctane seul (haut) et de l'isooctane après adsorption sur la zéolithe FAU13X Na (bas)

### III-5.2. La co-adsorption dioxine / isooctane

L'adsorption de l'isooctane dans les pores de la zéolithe FAU13X Na peut créer une compétition avec la 2,3-DCDD, qui s'adsorbe aussi dans les pores. Pour étudier cette compétition, une analyse thermogravimétrique de la zéolithe après adsorption de l'isooctane seul est comparée à celle de la zéolithe après adsorption de la 2,3-DCDD dans l'isooctane en utilisant le même programme de température (Figure 65).

On constate que les pertes de masse maximales, dans le cas de l'isooctane seul (courbe rouge), sont obtenues vers 350 °C. Ceci correspond à l'élimination totale du solvant piégé dans la structure de la zéolithe. En revanche, pour éliminer toute la dioxine, il faut atteindre des températures plus élevées (vers 450 °C, courbe bleu). En effet, l'isooctane est plus volatil que la dioxine donc il s'évapore à des températures moins élevées. De plus, le solvant n'a pas, à priori, la même affinité avec la zéolithe que la dioxine. Ceci peut être dû aux sites favorisés d'adsorption qui sont différents dans les deux cas.

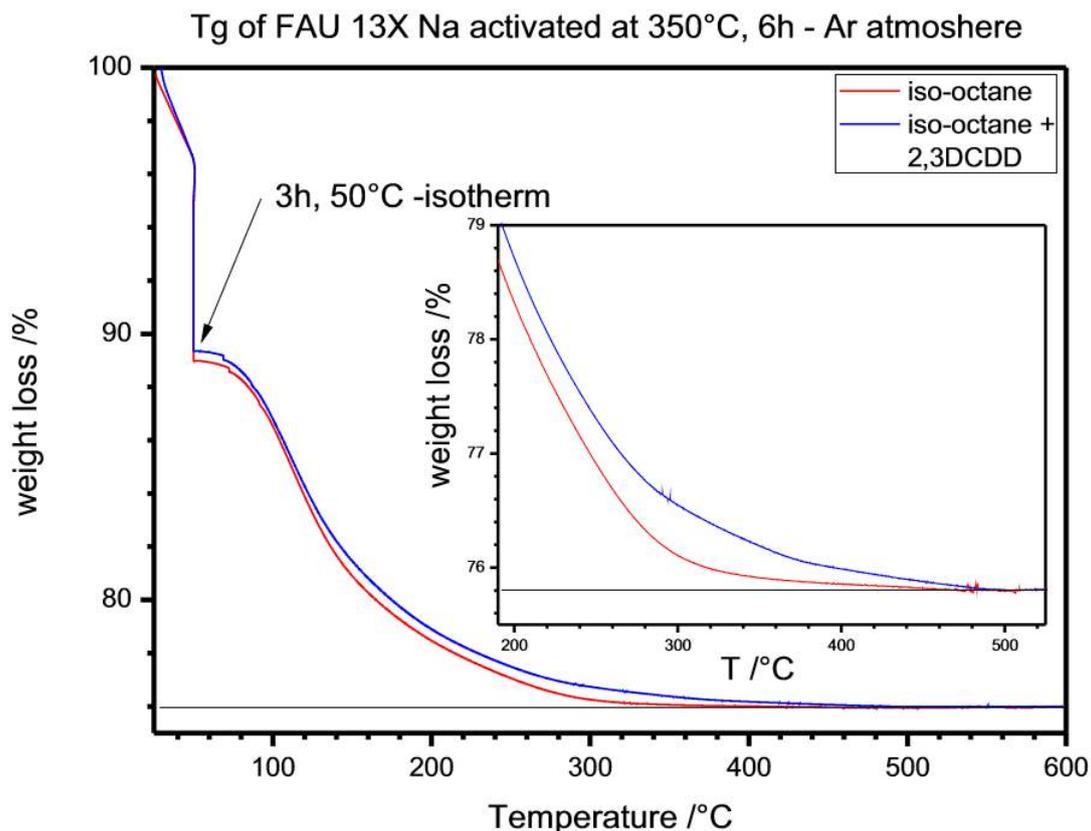


Figure 65 : Thermogrammes de désorption de : (rouge) l'isooctane seul, (bleu) l'isooctane et la 2,3-DCDD sur la zéolithe FAU13X Na

### III-5.3. Caractérisation de l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na

La 2,3-DCDD a été adsorbée sur la FAU13X Na avec une grande affinité et capacité d'adsorption. Il est donc intéressant de caractériser cette adsorption. Un effet catalytique de la zéolithe reste possible car ce type de matériaux est connu dans le domaine de la catalyse.

Pour caractériser l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na, on a fait appel à la RMN et la calorimétrie.

#### III-5.3.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire

Les résultats de la RMN du proton de la zéolithe FAU13X Na après adsorption de la 2,3-DCDD sont donnés sur la Figure 66. Le spectre en bleu est celui de la dioxine seule. On retrouve les pics caractéristiques de la 2,3-DCDD entre 7,0 et 7,3 ppm. Le spectre en rouge est celui de la zéolithe après adsorption. La sensibilité à la dioxine de cette méthode est très faible : ceci ne nous permet pas de distinguer nettement les pics correspondant à la dioxine

adsorbée. Etant très faible, ce signal ne permet pas de conclure s'il y a eu ou non une dégradation de la dioxine après adsorption.

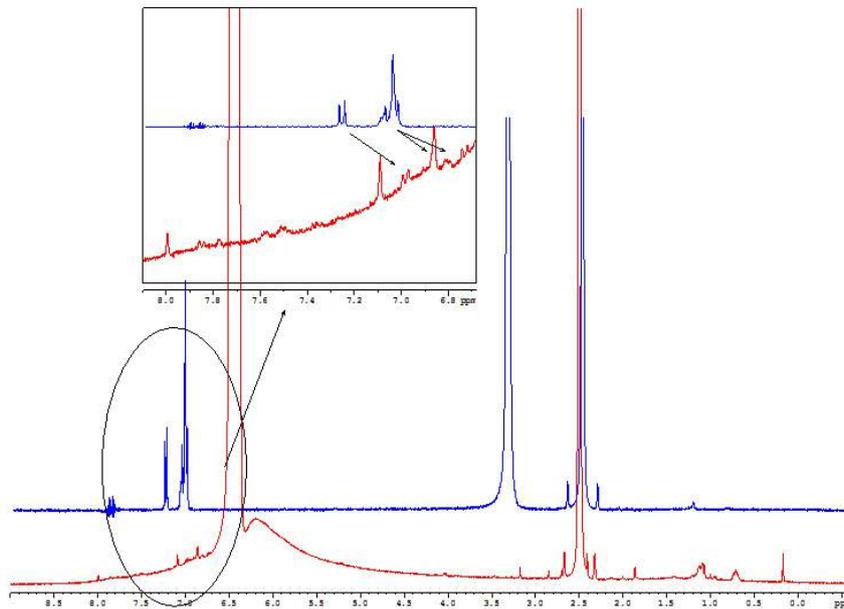


Figure 66 : Spectres RMN  $H^+$  de : (bleu) 2,3-DCDD dans DMSO-d6 ; (rouge) 2,3-DCDD adsorbé sur FAU13X Na dissout dans HF (40%) + DMSO-d6

### III-5.3.2. Analyse par calorimétrie

Pour mieux caractériser l'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na, la calorimétrie a été utilisée afin de déterminer les enthalpies d'adsorption. Les résultats obtenus sont donnés sur la courbe rouge de la Figure 67.

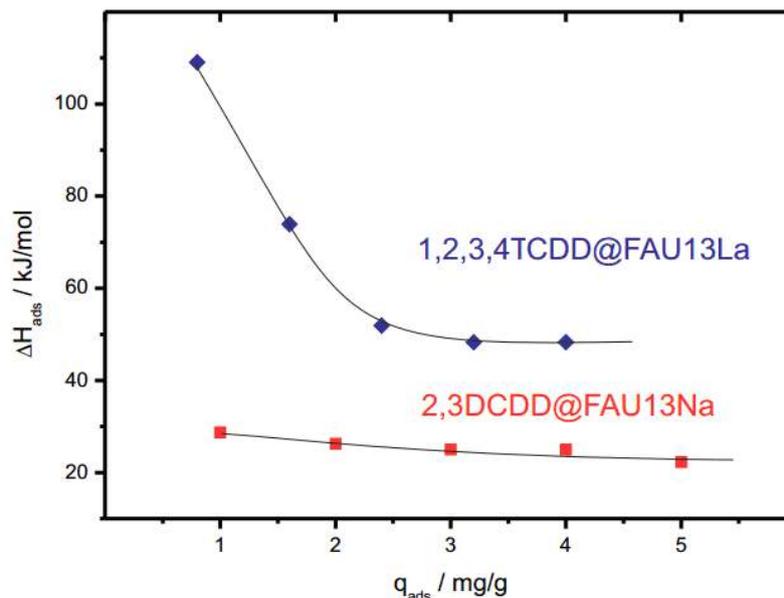


Figure 67 : Mesure par calorimétrie des enthalpies d'adsorption : (rouge) de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na ; (bleu) de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X La

Les enthalpies d'adsorption dans ce cas varient entre 20 et 30 kJ  $\times$  mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs restent élevées et expliquent la forte affinité entre la FAU13X Na et la 2,3-DCDD, information déjà déduite des isothermes d'adsorption en phase liquide.

## III-5.4. Caractérisation de l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X La

### III-5.4.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire

Une analyse RMN H<sup>+</sup> est réalisée avec 1,2,3,4-TCDD et la FAU13X La, selon le protocole décrit précédemment. Les résultats sont donnés sur la Figure 68.

Ces résultats montrent que la sensibilité de l'appareil ne permet pas de retrouver les pics correspondants à la 1,2,3,4-TCDD. Ceci peut être attribuable à la faible quantité de dioxine. Egalement, un effet catalytique a pu se produire en présence du cation La<sup>3+</sup>.

Il est donc impératif d'améliorer la sensibilité de la méthode de mesure pour essayer de retrouver la molécule de la dioxine après adsorption. Ainsi, on a fait appel à la RMN C<sup>13</sup> (DNP). Cette technique est beaucoup plus sensible que la RMN du proton.

Le spectre RMN C<sup>13</sup> de la dioxine 1,2,3,4-TCDD seule et celui de la zéolithe FAU13X La après adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sont donnés sur la Figure 69.

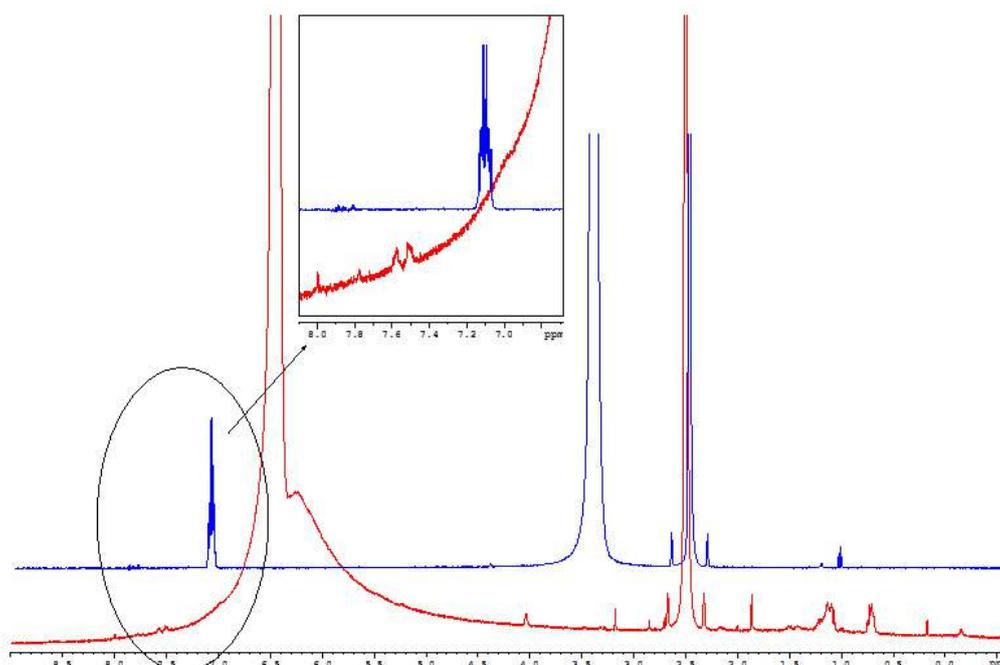
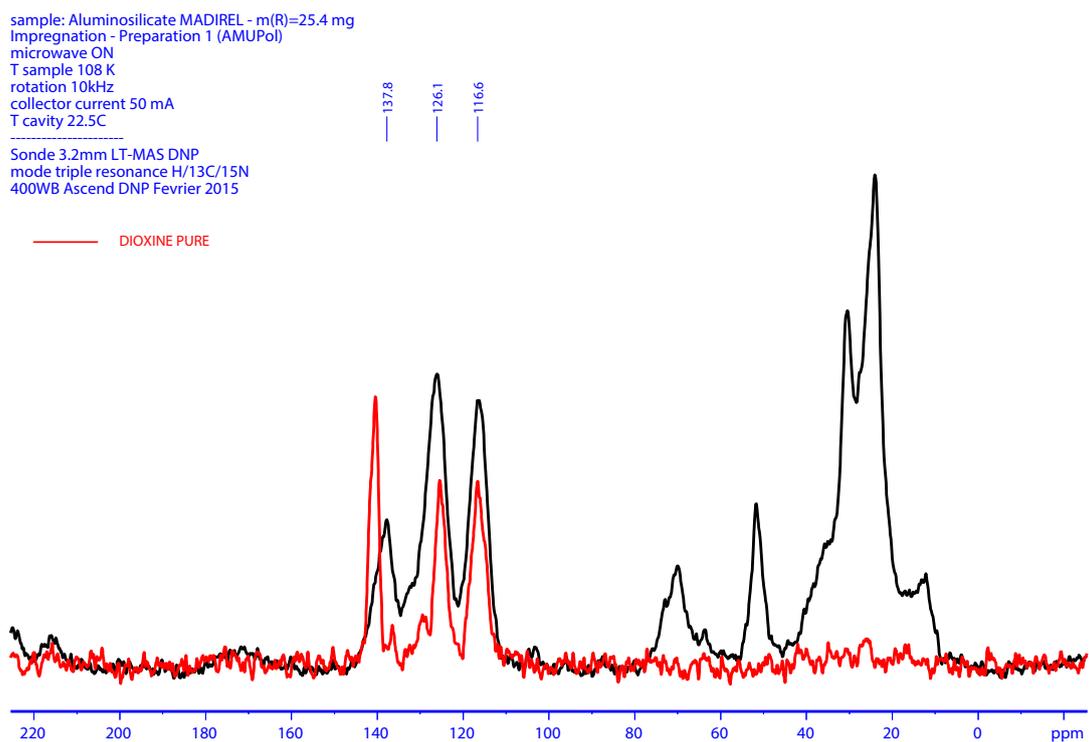


Figure 68 : Spectres RMN H<sup>+</sup> : (bleu) de la 1,2,3,4-TCDD dans DMSO-d<sub>6</sub> ; (rouge) de la 1,2,3,4-TCDD adsorbée sur FAU13X La dissout dans HF (40%) + DMSO-d<sub>6</sub>



**Figure 69 : Spectres CP-MAS RMN  $^{13}\text{C}$ : (rouge) de la 1,2,3,4-TCDD seule ; (noir) de la 1,2,3,4-TCDD adsorbée sur la FAU13X La (DNP)**

Avec cette méthode de mesure, on retrouve les pics correspondants à la dioxine 1,2,3,4-TCDD après adsorption sur la FAU13X La. Ceci montre que la dioxine est restée intacte après adsorption. Aucune catalyse n'a eu lieu. D'autre part, vu la quantité de dioxine adsorbée, l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD a certainement eu lieu dans les pores de la faujasite modifiée. Sur le spectre noir (1,2,3,4-TCDD adsorbée sur FAU13X La), les pics entre 10 et 60 ppm sont ceux du solvant, l'isooctane. La bande entre 60 et 80 ppm est attribuée, quant à elle, au solvant TCE utilisé pour le nettoyage de l'appareil.

### III-5.4.2. Analyse par calorimétrie

Les chaleurs d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X La sont déterminées par calorimétrie comme pour la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na. Les résultats sont donnés sur la courbe en bleu de la Figure 67. Ils montrent que les enthalpies d'adsorption sont deux fois plus élevées que celles de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na.

Les isothermes d'adsorption obtenus en phase liquide (Figure 55 et Figure 61) ne permettent pas de différencier l'affinité de l'adsorption de la 2,3-DCDD sur FAU13X Na de

celle de la 1,2,3,4-TCDD sur FAU13X La dans le domaine de concentration étudié. Ces affinités restent très élevées dans les deux cas. La détermination des enthalpies d'adsorption, en revanche, était nécessaire pour faire cette comparaison.

De plus, les résultats montrent que l'enthalpie du premier point qui correspond à la première injection de la solution étalon de 1,2,3,4-TCDD reste plus élevée que le reste des injections. Puis, les valeurs des enthalpies diminuent légèrement au fur et à mesure des injections. Ce phénomène est plus marqué avec la 1,2,3,4-TCDD qu'avec la 2,3-DCDD.

## III-6. Résultats d'adsorption sur le MOF CPO-27-Ni

Autre que les zéolithes, l'efficacité des MOF dans l'adsorption des dioxines a été testée. Il s'agit ici d'une étude non approfondie pour avoir un premier résultat avec ce type de matériaux jamais testé pour l'adsorption des dioxines et furanes.

Un MOF de type CPO-27-Ni est testé ici pour l'adsorption de la 2,3-DCDD et la 1,2,3,4-TCDD en phase liquide, en utilisant le même mode opératoire que celui appliqué aux zéolithes. Les résultats sont donnés sur la Figure 70. Un autre MOF (MIL-101 Cr) sera testé plus tard lors des campagnes de prélèvement pour l'adsorption des dioxines et furanes en phase gazeuse.

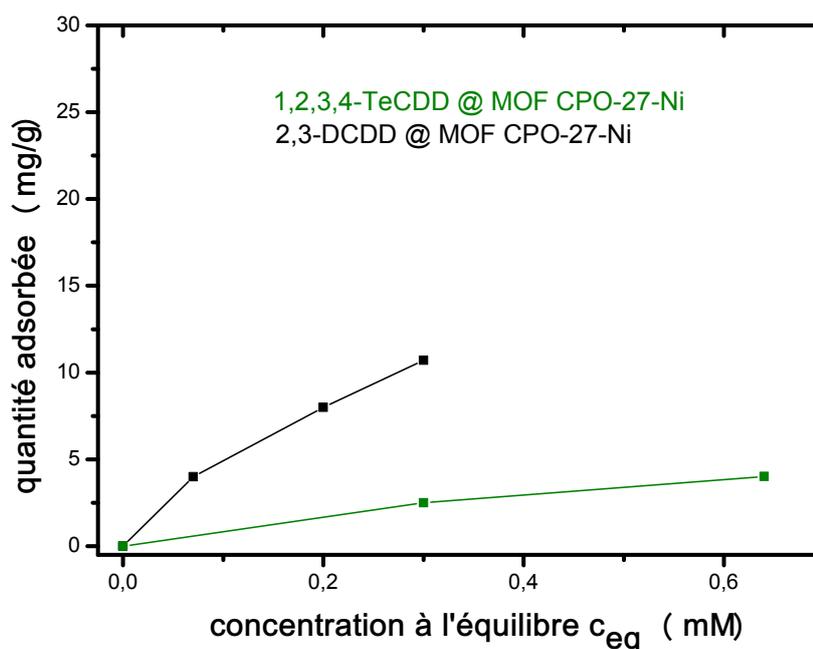


Figure 70 : Les isothermes d'adsorption : (vert) de la 1,2,3,4-TCDD ; (noir) et de la 2,3-DCDD sur le MOF CPO-27-Ni

L'isotherme d'adsorption montre une efficacité et une sélectivité comparables à celles trouvées avec la famille de la zéolithe \*BEA. Bien qu'ayant des tailles de pores comparables, l'efficacité de ce MOF reste inférieure à celles des faujasites et EMT. En effet, ceci peut être expliqué par le protocole utilisé ici qui n'est pas adapté à ce type de matériau. En effet, après activation les matériaux sont placés dans les vials à l'air libre avant contact avec la solution de dioxine. La stabilité des structures de MOF actuellement connus est sensible à l'eau contrairement aux zéolithes. Le moindre contact à l'air libre, après activation, peut baisser considérablement leur efficacité d'adsorption. Il est donc nécessaire, pour approfondir les études sur les MOF dans le futur, d'améliorer le mode opératoire pour les tests d'adsorption en phase liquide (travailler sous une boîte à gants par exemple). Néanmoins, cette étude nous a permis de les tester et vérifier une éventuelle sélectivité grâce à la comparaison de l'isotherme de la 2,3-DCDD à celle de la 1,2,3,4-TCDD.

D'un autre point de vue, le problème de l'humidité ne sera pas facile à résoudre quant à l'utilisation des MOF pour l'adsorption de fumées d'incinérateur contenant de la vapeur d'eau. Leur utilisation, dans cette application, ne paraît pas raisonnée sans résoudre ce problème avant, en choisissant un autre type de MOF par exemple.

## III-7. Conclusion

L'adsorption en phase liquide nous a permis d'étudier les affinités et les capacités d'adsorption de plusieurs matériaux avec des congénères de dioxines de différentes tailles. Cette étude a été concluante et nous a permis d'adsorber de manière sélective certains isomères de dioxines vis-à-vis d'autres en se basant sur la taille des pores, la composition chimique et la mise en forme des matériaux.

La FAU13X Na a montré une plus forte affinité pour l'adsorption des molécules de petite taille (comme la 2,3-DCDD) que les autres zéolithes testées. En revanche, l'adsorption des isomères fortement chlorés (comme la 1,2,3,4-TCDD), sur ce type de famille sélectionnée, a nécessité un échange cationique avec des cations de compensations trivalents. La FAU13X La a montré une affinité et une capacité d'adsorption remarquables pour la 1,2,3,4-TCDD. Cette efficacité pour l'adsorption des congénères fortement chlorés a été montrée pour la première fois.

De plus, les méthodes analytiques pointues et spécifiques ont permis d'étudier le mécanisme d'adsorption. Les enthalpies d'adsorption ont pu être déterminées grâce à la

calorimétrie. L'analyse des échantillons après adsorption par RMN (DNP) a montré pour la première fois que l'adsorption des dioxines dans les pores des zéolithes a lieu sans aucune dégradation.

A partir de ces résultats, le mécanisme d'adsorption sur les FAU13X peut, à priori, être expliqué. En effet, les solvants organiques en général, et l'isooctane en particulier, peuvent être polarisables [Bedolla2014]. De plus, les FAU avec un faible rapport Si/Al, comme le cas des FAU utilisées, sont hydrophiles. De ce fait, l'isooctane peut pénétrer dans la zéolithe. Ceci a été confirmé par les résultats de thermogravimétrie et RMN. Grâce à cette propriété, l'accès dans les pores aux isomères utilisés au laboratoire est favorisé par l'isooctane. Il faut noter que cette explication est valable pour ces isomères asymétriques et peu polaires. Le comportement des isomère symétrique (comme la 2,3,7,8-TCDD) avec ces mêmes matériaux doit être étudié.

Le MOF testé dans ce chapitre, avec une taille des pores comparable à celle des faujasites, a montré une affinité et capacité d'adsorption comparables à la \*BEA. Ceci est du certainement au mode opératoire utilisé. En effet, les MOF sont plus sensibles à l'eau et moins stables à la température que les zéolithes. Il semble donc nécessaire d'adapter le mode opératoire pour élargir l'étude, à l'échelle de laboratoire, à ce type de matériaux.

Les matériaux étudiés dans ce chapitre seront testés dans le chapitre suivant pour l'adsorption en phase gazeuse dynamique. Ils seront exposés aux fumées d'un incinérateur de déchets ménagers, c'est-à-dire à un mélange de congénères toxiques de dioxine et furane dans une matrice réelle et complexe de gaz. L'adsorption en phase gazeuse permettra ainsi d'étudier l'effet de la symétrie des congénères toxiques non testés au laboratoire, comme la 2,3,7,8-TCDD, lors de l'adsorption sur les zéolithes.

## III-8. Références bibliographiques

[Abragam1978] A. Abragam, M. Goldman, Principles of dynamic nuclear polarisation, Reports on Progress in Physics, 41 (1978) 395.

[Barnes2011] G. Barnes, I. Gentle, Interfacial Science: An Introduction, OUP Oxford, 2011.

**[Beauvais2005]** C. Beauvais, A. Boutin, A.H. Fuchs, Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite: A molecular simulation study, *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005) 485-490.

**[Bedolla2014]** P.O. Bedolla, G. Feldbauer, M. Wolloch, S.J. Eder, N. Dörr, P. Mohn, J. Redinger, A. Vernes, Effects of van der Waals Interactions in the Adsorption of Isooctane and Ethanol on Fe(100) Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 118 (2014) 17608-17615.

**[Bennett1968]** J.M. Bennett, J.V. Smith, Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite - type framework II dehydrated La-exchanged faujasite, *Materials Research Bulletin*, 3 (1968) 865-875.

**[Bernardet2005]** V. Bernardet, Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI. Thèse de l'Université de Bourgogne, 2005, Dijon, France.

**[Canet2007]** X. Canet, F. Gilles, B.-L. Su, G. de Weireld, M. Frère, P. Mouglin, Adsorption of Alkanes and Aromatic Compounds on Various Faujasites in the Henry Domain. 2. Composition Effect in X and Y Zeolites, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (2007) 2127-2137.

#### **[Caneliere]**

[http://www.cheneliere.info/cfiles/complementaire/chimie\\_organique\\_01/pdf/05\\_Spectroscopie\\_par\\_resonance\\_magnetique\\_nucleaire\\_\(RMN\\_13C\).pdf](http://www.cheneliere.info/cfiles/complementaire/chimie_organique_01/pdf/05_Spectroscopie_par_resonance_magnetique_nucleaire_(RMN_13C).pdf), consulté le 02/11/2015

**[Couderc2002]** G. Couderc, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse de doctorat de l'Université de Neuchâtel, 2002, Suisse.

**[Denoyel1990]** Denoyel R., Rouquerol F., Rouquerol J. Thermodynamics of adsorption from solution : Experimental and formal assessment of the enthalpies of displacement. *Journal of colloid and interface science*, 1990, vol. 136, pp. 375-384.

**[Garrot2000]** Garrot Bénédicte. Influence de la structure zéolithique de type MFI et FAU sur le processus d'adsorption/coadsorption de composés organiques chlorés-bromés. Application au traitement d'effluents pollués. Thèse Chimie Physique. Dijon : Université de Bourgogne, 2000, 203 p.

[Giles1974] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 766-778

[Guan2005] Y. Guan, Y. Liu, W. Wu, K. Sun, Y. Li, P. Ying, Z. Feng, C. Li, Dibenzodioxin Adsorption on Inorganic Materials, *Langmuir*, 21 (2005) 3877-3880.

[Jager2004] R. Jäger, A.M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.W. Schramm, D. Lenoir, Selective Adsorption of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans by the Zeosils UTD-1, SSZ-24, and ITQ-4, *Chem. Eur. J.*, 10 (2004) 247-256.

[Kiselev1965] Kiselev A-V. Nonspecific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. *Discussions of the Faraday Society*, 1965, vol. 40, pp. 205-218.

[LeCloirec2006] P. Le Cloirec, A. Laplanche, Réduction des dioxines, furannes et polychlorobiphényles, *Techniques de l'Ingénieur*, J3935 (2005) 1-13.

[Limousin2007] Limousin G., Gaudet J-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M. Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 2007, vol. 22, pp. 249-275.

[Long2001] R.Q. Long, R.T. Yang, Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 2058-2059.

[Mackay2006] D. Mackay, W.-Y. Shiu, K.-C. Ma , S.C. Lee, *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, CRC Press, Boca Raton, 2006.

[Mercury2010] Maud Mercury. Étude de méthodes et moyens d'adsorption/désorption pour l'analyse en ligne de traces de dioxines/furannes à l'émission de sources fixes, Thèse de l'Université de Provence, soutenu le 17 décembre 2010, Marseille, France.

[Mercury2011] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard, A. Janulyte, Selective adsorption of 2,3-DCDD and 1,2,3,4-TCDD on \*BEA, EMT, FAU and MFI-type zeolites as alternative adsorbents for on-line dioxin monitoring, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 17 (2011) 747-758.

**[Mercury2013]** M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte, J. Patarin, Adsorption of 2,3-DCDD on FAU and EMT-type zeolites: Influence of the nature and the content of charge compensating cations, *Microporous and Mesoporous Materials*, 177 (2013) 25-31.

**[Murasawa2012]** N.Murasawa, H. Koseki, X-R. Li, Y. Iwata, T. Sakamoto, Study on Thermal Behaviour and Risk Assessment of Biomass Fuels *International Journal of Energy Engineering* (2012) pp 242-252.

**[Neumann1999]** P. Neumann, K.G. Schmidt, Dioxin separation with natural zeolites, *Organohalogen Compounds*, 40 (1999) 543-546.

**[Olson1968]** D.H. Olson, G.T. Kokotailo, J.F. Charnell, The crystal chemistry of rare earth faujasite-type zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 28 (1968) 305-314

**[Rouquerol1999]** F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications* 1999.

**[Simonot-Grange2004]** M-H. Simonot-Grange, Thermodynamique phénoménologique de l'adsorption/ coadsorption en phase gazeuse sur les zéolithes. In : *Groupe Français des Zéolithes. Les matériaux micro et mésoporeux- Caractérisation. Les Ulis : EDP Sciences*, (2004) pp. 181-221.

**[Sing1985]** K. S. Sing, W. D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Appl. Chem.* (1985) 57, 603-619.

**[Stavitz1999]** S. Savitz, F.R. Siperstein, R. Huber, S.M. Tieri, R.J. Gorte, A.L. Myers, C.P. Grey, D.R. Corbin, Adsorption of Hydrofluorocarbons HFC-134 and HFC-134A on X and Y Zeolites: Effect of Ion-Exchange on Selectivity and Heat of Adsorption, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 8283-8289

**[UsineNouvelle]** <http://www.usinenouvelle.com/expo/microcalorimetres-tam-iii-et-tam-48-p409601.html>, consulté le 30/10/2015

**[Xi2003]** H. Xi, Z. Li, H. Zhang, X. Li, X. Hu, Estimation of activation energy for desorption of low-volatility dioxins on zeolites by TPD technique, *Separation and Purification Technology*, 31 (2003) 41-45.

**[Yang1999]** R.T. Yang, R.Q. Long, J. Padin, A. Takahashi, T. Takahashi, Adsorbents for Dioxins: A New Technique for Sorbent Screening for Low-Volatile Organics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2726-2731.

# Chapitre IV : Adsorption des dioxines en phase gazeuse dynamique

## IV-1. Introduction

Nombreuses techniques d'analyse sont utilisées pour contrôler les taux des polluants dans l'atmosphère. Pour les mesures environnementales de composés organiques volatils et semi-volatils, comme l'acétylène et les pesticides par exemple, on effectue un prélèvement atmosphérique par adsorption sur des matériaux appropriés à chaque famille de composés. Ensuite, ces adsorbants sont thermo-désorbés, puis les concentrations sont déterminées par GC-MS. De nombreux travaux ont été publiés ; on citera pour exemple [Clément2000] , [Gehrke2001] , [Nicholl2006] , [Tobias2007] , [Rowe2009] , [Woolfenden2010].

Pour les mesures à l'émission des dioxines et PCB, l'adsorption est réalisée sur des matériaux non sélectifs comme la résine XAD2 selon la norme EN 1948. S'en suit une extraction par solvant des composés sur le support adsorbant, une purification des extraits et enfin une identification/quantification des congénères toxiques par HRGC et HRMS.

Le but de ce chapitre est d'introduire les matériaux adsorbants spécifiques, que nous avons mis en œuvre et testés au laboratoire, dans ces méthodes de terrains pour l'analyse de la phase gaz.

Nous présentons dans une première partie un dispositif de laboratoire qui a été conçu lors d'études précédentes pour réaliser des tests d'adsorption sur les matériaux en phase gaz dynamique avec une matrice très simple et contrôlée. Il s'accompagne de la description d'un système de génération de dioxines pour avoir des flux de gaz avec des concentrations stables de dioxines [Bonvalot2015]. Les résultats d'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU Na en flux de gaz sont résumés.

Ensuite ces matériaux adsorbants spécifiques sont testés en remplacement de la XAD-2 dans un dispositif de prélèvement répondant à la norme EN 1948. C'est un dispositif utilisant la méthode par filtre et condenseur avec division de débit auquel quelques adaptations ont été apportées. Les méthodes analytiques de cette norme ont été appliquées pour obtenir les concentrations de dioxines. Nous décrivons ainsi les deux campagnes de terrain réalisées dans le cadre de cette thèse, et nous interprétons les résultats obtenus en fonction des matériaux.

Enfin, prenant en compte les résultats de travaux antérieurs et ceux obtenus dans cette thèse, nous proposons un concept de dispositif de terrain en ligne. Ce dispositif reprend les fonctionnalités et la structure de celui déjà développé au laboratoire pour les études d'adsorption en phase gaz. Il comporte un étage d'adsorption en ligne et un étage de désorption thermique couplé à chromatographe en phase gaz et un spectromètre de masse. L'accent est mis plus particulièrement sur l'étage d'adsorption multi-adsorbants et les caractéristiques de la thermo-désorption.

## IV-2. Etude de l'adsorption en phase gazeuse au laboratoire

### IV-2.1. Le dispositif de laboratoire

Le dispositif de laboratoire pour l'étude de l'adsorption en phase gazeuse a fait l'objet d'une description précise dans des travaux antérieurs. Ici seulement les grandes lignes sont reprises, ainsi que certaines parties et leurs résultats associés y ayant contribué **[Bonvalot2013]**.

Ce dispositif comporte essentiellement trois parties : un générateur de dioxines et furanes en phase gaz, un étage d'adsorption en ligne, un thermo-désorbeur couplé à un chromatographe en phase gaz et un spectromètre de masse (Figure 71).



Figure 71 : Dispositif de laboratoire pour l'étude de l'adsorption en phase gazeuse : Générateur de dioxines en phase gaz ; Etage d'adsorption en ligne ; Thermo-désorbeur couplé à un chromatographe en phase gaz et un spectromètre de masse

## IV-2.2. Le générateur de dioxines en phase gazeuse

### IV-2.2.1. Fonctionnement

Afin de mener les études d'adsorption en flux gazeux dynamique de dioxine, il est nécessaire de posséder une source de dioxine en phase gazeuse satisfaisant les critères suivants [Gorlo1997] :

- la concentration doit être constante sur une durée de temps défini.
- le mélange obtenu doit pouvoir fournir une quantité suffisante pour réaliser les études planifiées.
- la concentration doit pouvoir être calculée à partir de quantités basiques, comme la masse dans le cas du générateur de dioxines.

Le système de génération mis en place s'appuie sur un régime de fonctionnement dynamique. Ce type de système est le plus adapté à la faible volatilité des dioxines. Il est constitué d'une cellule de génération composée d'un vial contenant de la dioxine pure sous forme solide. Ce vial est fermé à son extrémité par une membrane poreuse. Cette cellule est placée dans une enceinte en verre balayée par l'azote comme gaz inerte (Figure 72). Le débit est contrôlé à l'entrée par un débitmètre massique (Bronkhorst ElFlow Select 0-200 ml × min<sup>-1</sup>). En sortie de cette enceinte de génération, le flux pollué est mené à une seconde enceinte en verre, l'enceinte de dilution, où un deuxième flux de gaz inerte contrôlé par un

débitmètre massique (Bronkhorst ElFlow Select 0-500 ml  $\times$  min<sup>-1</sup>) est ajouté. Le flux pollué est splité entre ces deux enceintes pour mieux contrôler la concentration et le débit.

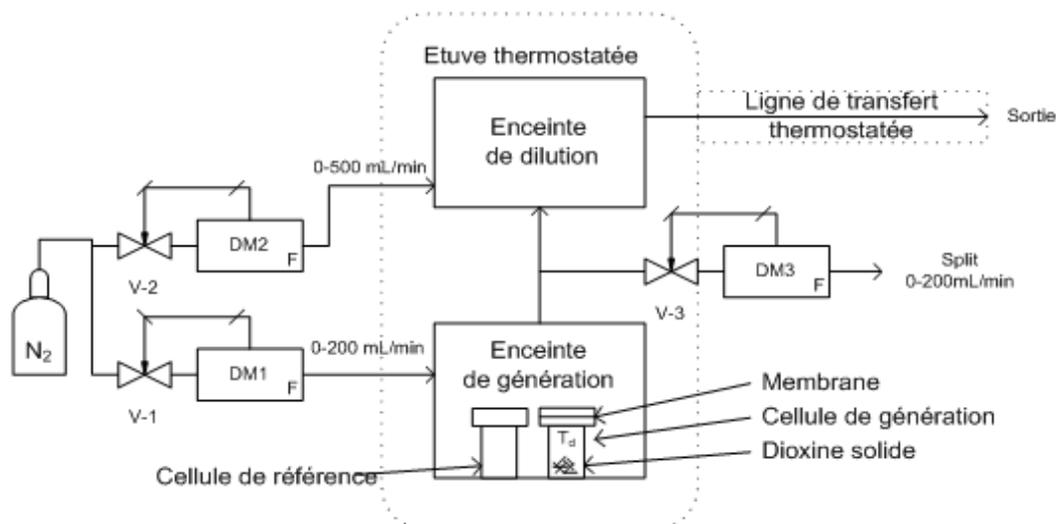


Figure 72 : Schéma du système de génération de dioxine

Le contrôle du débit de split est réalisé par un troisième débitmètre massique (Bronkhorst ElFlow Select 0-200 ml  $\times$  min<sup>-1</sup>). Afin d'éviter tout reflux, des clapets anti-retour sont placés entre les deux enceintes en verre et à l'entrée du flux de gaz inerte servant à la dilution. L'ensemble du dispositif est placé dans une étuve thermostatée (Memmert UFP400) pour maintenir une température constante. La pression dans les deux enceintes est typiquement maintenue à 2 bars.

Différents paramètres ont été étudiés, lors de travaux antérieurs, afin de trouver les conditions optimales pour la génération de la 2,3-DCDD [Bonvalot2015]. L'influence de la température et le débit ont ainsi été étudiés en utilisant une gamme de température entre 75 °C et 125 °C et des débits entre 20 et 200 ml  $\times$  min<sup>-1</sup>.

Les résultats ont montré que plus la température augmente plus le taux de génération augmente. Pour le débit, les expériences réalisées ont montré que pour avoir une génération stable et constante en concentration de dioxine, le débit de génération doit être fixé à 50 ml  $\times$  min<sup>-1</sup> au minimum. Aussi, plusieurs gaz inertes ont été testés. Les meilleurs taux de génération ont été obtenus avec l'hélium. Pour des questions de coût, l'azote a été utilisé préférentiellement.

#### IV-2.2.2. Résultat : influence de la pression sur les concentrations générées

Ces travaux de thèse ont contribué à achever l'étude de l'influence de la pression sur la génération de la 2,3-DCDD. Cette étude est très importante. En effet, vu le faible diamètre des lignes de transfert, la pression du système de génération est de l'ordre de 2 bars. Cette pression est nécessaire pour assurer le débit sans perte de charge.

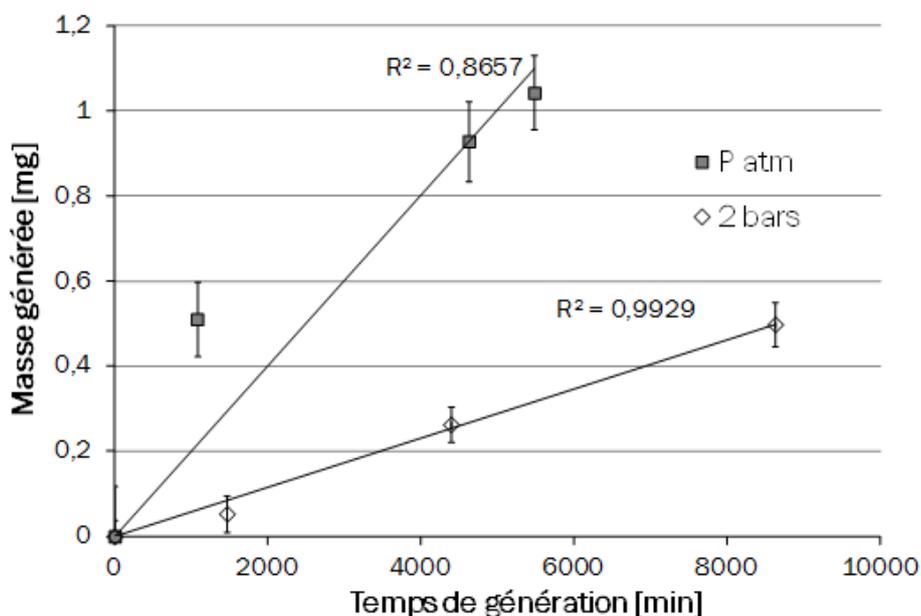


Figure 73 : Génération de la 2,3-DCDD en fonction de la pression

L'influence de la pression dans le système de génération est déterminée en comparant les taux de génération de la dioxine dans ces conditions de travail, puis à la pression atmosphérique en laissant la sortie du générateur à l'air libre. Le débit est maintenu à  $50 \text{ ml} \times \text{min}^{-1}$  et la température à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 73.

On remarque que la pression intervient directement sur la diffusivité de la dioxine dans le vial. Plus la pression est élevée, plus la diffusion de la dioxine est difficile. Avec une pression de 2 bars, on observe aussi une meilleure linéarité (R proche de 1) et donc un taux de dioxine générée dans le temps plus stable. Travailler à 2 bars ne va pas à l'encontre aussi d'avoir une plus faible proportion de dioxines dans le flux d'azote, car les taux générés sont encore très importants. Nous cherchons à les diminuer en ajoutant un autre étage de dilution.

### IV-2.3. Le thermo-désorbeur

L'adsorption des dioxines est réalisée sur un tube d'adsorbant (généralement de type Tenax). La première désorption consiste à extraire les dioxines à des hautes températures. Cette étape peut être relativement longue dans le cas de fortes interactions entre le congénère de la dioxine adsorbé et l'adsorbant.

Après désorption, les dioxines sont focalisées sur un "cold trap" (piège froid). Ce dernier est ensuite chauffé très rapidement sous un courant d'hélium jusqu'à 300 °C pour réaliser une deuxième désorption. Ceci représente les conditions d'injection dans le cas d'une chromatographie gazeuse. Le thermo-désorbeur est lié au chromatographe grâce à une ligne de transfert en silice.

### IV-2.4. Le couplage chromatographe en phase gazeuse - spectromètre de masse

Le chromatographe en phase gaz utilisé est un Clarus 600 couplé avec un spectromètre de masse de type quadripôle Clarus 600 T (Perkin Elmer, Courtaboeuf France).

L'injecteur split/splitless est équipé d'un liner de diamètre interne 2 mm et peut être chauffé jusqu'à 250 °C en mode split. La phase mobile ou le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Sa pression est fixée à environ 1,24 bar. Pour la phase stationnaire, on utilise une colonne de type Elite 5MS d'une longueur de 30 mètres, de diamètre interne de 0,25 mm et d'épaisseur de film de 0,25 µm.

Après avoir traversées la colonne, les dioxines arrivent au spectromètre de masse grâce à une ligne de transfert maintenue à une température de 250 °C. La source d'ion de spectromètre est utilisée en mode impact électronique (EI, 70 eV) à 200 °C. On sélectionne un domaine de balayage de masse entre 50 et 350 m/z et une rapidité d'acquisition de 2,5 scans par seconde. Les ions des congénères de dioxine étudiés ont des masses mono isotopiques spécifiques à 184, 252 et 322 m/z.

Ce montage nous permet de séparer, identifier et doser les congénères de dioxines utilisés au laboratoire.

## IV-2.5. Résultats antérieurs d'adsorption en phase gaz dynamique

Nous rappelons les résultats obtenus en adsorption en phase gaz dynamique avec le dispositif de laboratoire décrit dans la thèse de Lise Bonvalot [Bonvalot2013a].

L'adsorption de la 2,3-DCDD avait été testée sur des billes de FAU13X Na de grands diamètres : (1) des billes de FAU13X Na sans liant organique, de diamètre moyen de 1,2 mm, synthétisées par l'Université de Haute Alsace (la synthèse/mise en forme de plus petite taille n'étant pas encore possible à cette période-là) et (2) des billes de FAU13X Na avec liant organique, de diamètre moyen de 1,8 mm, disponibles chez Sigma Aldrich.

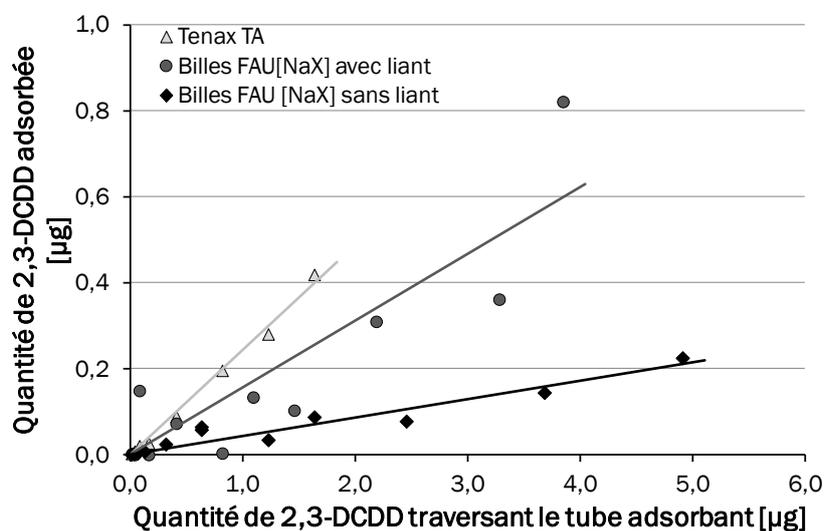


Figure 74 : Quantité de dioxine piégée sur l'adsorbant selon la quantité de dioxine ayant traversée le tube.  
Figure extraite de [Bonvalot2013a]

Plusieurs tubes en verre de  $\frac{1}{4}$ '' contenant 200 mg d'adsorbant avaient été préparés, puis soumis à un flux d'azote de  $50 \text{ ml} \times \text{min}^{-1}$  (ou bien de  $0,3 \text{ l} \times \text{h}^{-1}$ ) contenant  $139 \mu\text{g}$  de 2,3-DCDD par mètre cube d'azote. Différents temps de prélèvement avaient été choisis.

Un perçage de la cartouche d'adsorbant a lieu si elle ne permet pas d'adsorber la quantité totale de dioxine. Des dioxines dans ce cas restent dans la phase gazeuse après passage dans la cartouche. Un perçage avait été toujours observé même à des temps de prélèvement très courts de l'ordre de la dizaine de seconde (Figure 74).  $0,2 \mu\text{g}$  de 2,3-DCDD sont adsorbés pour  $5 \mu\text{g}$  de 2,3-DCDD émise dans l'azote, c'est à dire un rendement d'adsorption (ou rapport quantité adsorbée/émise) de 0,04, quel que soit le temps d'exposition de l'adsorbant.

Sur un prélèvement de 3 litres d'azote, on avait obtenu une quantité de 1 µg de 2,3-DCDD adsorbée sur la FAU13X Na.

De plus, bien qu'ayant aussi percé, le Tenax TA a montré un plus fort rendement d'adsorption que les billes de FAU13X lors de ces expériences. Ceci étant dû à une différence de tailles de particule et de pores entre les deux matériaux.

Ces résultats montrent un très mauvais rendement d'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X en phase gaz dynamique. Ceci avait été imputé à des conditions d'accessibilité aux micropores défavorables dues, entre autre, à la grande taille des billes de zéolithe et aux concentrations élevées en dioxine dans le flux de gaz.

Dans le chapitre 3, l'adsorption en phase liquide a permis de sélectionner des nouveaux matériaux et de caractériser l'adsorption des dioxines. Toutefois, ces matériaux doivent aussi être testés pour l'adsorption en phase gazeuse. Le dispositif de laboratoire décrit précédemment a montré des résultats peu probants. De plus, sa mise oeuvre est complexe, et il est difficile d'obtenir des concentrations en dioxine à la fois faibles et stables. De ce fait, les matériaux ont été utilisés pour l'adsorption en phase gazeuse dynamique lors de campagnes de prélèvement sur un site d'incinération. Travailler dans des conditions de terrain permet d'appréhender les conditions réelles de prélèvement pour mieux définir des concepts d'appareil de terrain, présentés à la fin de ce chapitre.

## IV-3. Campagnes de prélèvement sur site

### IV-3.1. Introduction

Deux campagnes de prélèvement sur un site d'incinération ont été réalisées dans le cadre de ce travail de thèse. Le but de la campagne de prélèvement est de comparer les résultats de l'adsorption des dioxines sur les zéolithes en phase liquide réalisée au laboratoire avec l'adsorption en phase gazeuse. Il est important de noter qu'en laboratoire les composés adsorbés sont parfaitement maîtrisés (une, voire deux dioxines dans un solvant iso-octane relativement pur avec seulement des traces d'eau) tandis que sur le terrain un ensemble de polluants ainsi que de nombreux éléments des effluents sont présents. Deux familles de zéolithes ont été testées avec différentes compositions chimiques et tailles de billes. En outre, un matériau de type MOF a été aussi testé pour la première fois.

## IV-3.2. Matériel et méthodes

### IV-3.2.1. Le préleveur

La technique de prélèvement utilisée est basée sur la norme EN 1948-1 [CEN1948]. La base du dispositif utilisé est un préleveur de poussière de Cleanair Europe [CleanairEurope] qui répond aux normes US EPA 5 [USEPAM5], EN 13284 [CEN13284], ISO 9096, ISO 12141 [ISO9096]. La sonde d'échantillonnage, placée dans le conduit de la cheminée, est chauffée. Elle est équipée d'un tube de Pitot et d'un thermocouple de type K. Les particules sont collectées sur un filtre placé dans un boîtier chauffé à une température inférieure à 125 °C. Un débit constant est assuré par aspiration à l'aide d'une pompe principale et d'un compteur volumétrique (Figure 75).

Pour répondre à la norme EN 1948-1, ce train est complété par un ensemble de verrerie standard pour l'analyse de dioxines et furanes comprenant : un condenseur, un ballon à condensat, un porte cartouche pour la résine XAD-2 et différents connecteurs et lignes.

La méthode de prélèvement utilisée est la méthode avec filtre et condenseur avec division de flux et un adsorbant solide en amont du condenseur. Le filtre utilisé pour recueillir les poussières est en fibre de verre. Le ballon recueille une partie des gaz de prélèvement pré refroidis en amont par le condenseur. Le flux de gaz passe par la suite dans la cartouche d'adsorbant refroidie. Cette ligne secondaire est aspirée par une pompe secondaire selon un débit moindre au principal mesuré par un deuxième débitmètre volumétrique. Cette méthode utilise une circulation d'eau réfrigérée à 2-4 °C pour alimenter le condenseur et l'enveloppe extérieure de la cartouche d'adsorbant.

L'avantage de la méthode par division de flux est de conserver, sur une plus grande période temporelle, un flux constant dans la cartouche d'adsorbant lorsqu'un colmatage du filtre s'amplifie au cours du temps.

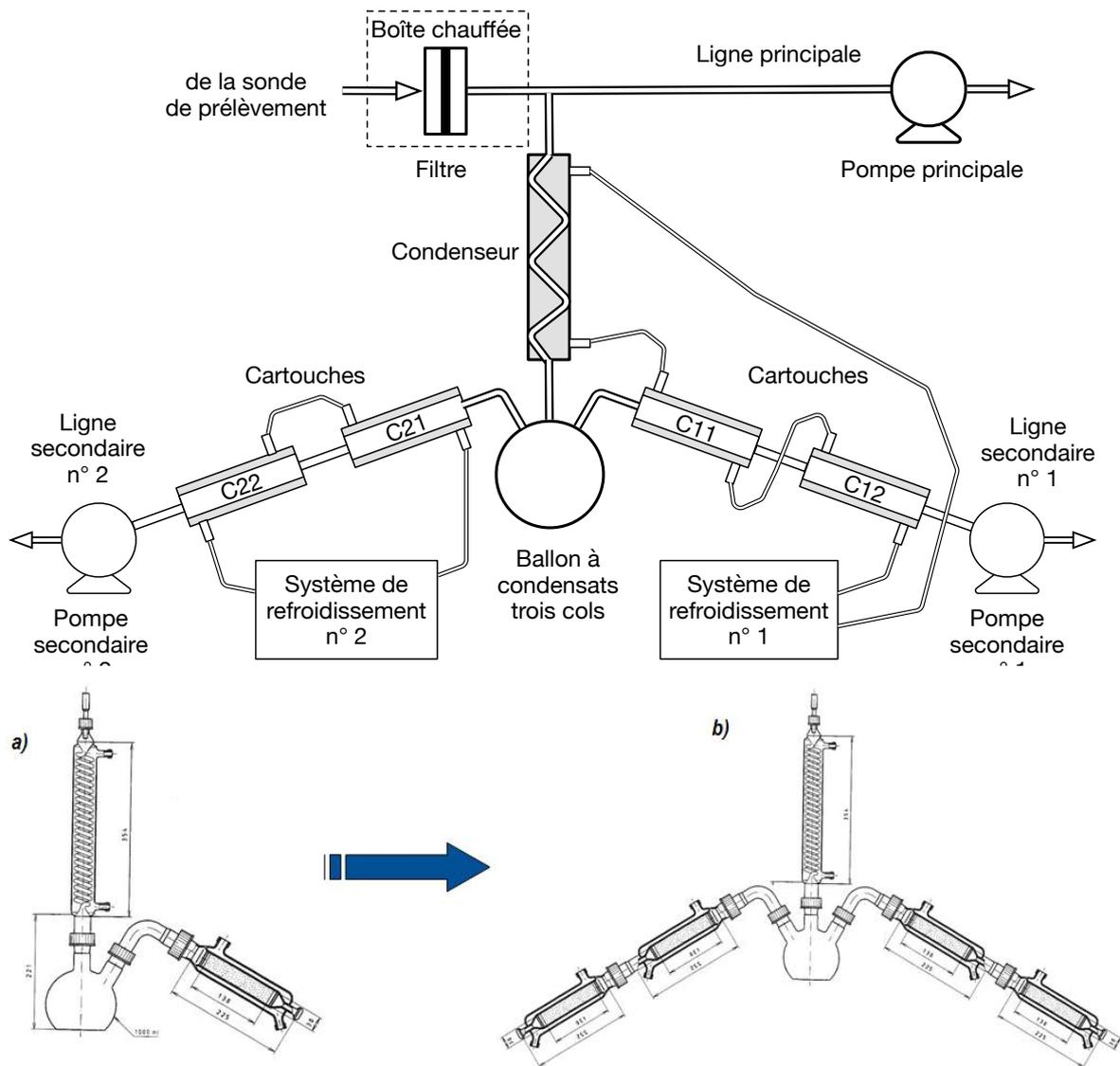


Figure 75: (Haut) Schéma du train de prélèvement adapté intégrant deux cartouches C11 et C21 pour tester deux matériaux en parallèle, en amont de deux cartouches de garde C12 et C22. (Bas) Modification de la verrerie (a) Verrerie standard selon la norme [CEN1948], (b) Verrerie modifiée

#### IV-3.2.2. Adaptation du préleveur

Le préleveur de poussière de Cleanair Europe se révèle très intéressant pour notre application car, étant de conception simple sans automatisme (sans aucune critique à son égard, répondant parfaitement à la norme et étant fiable), il est par conséquent facilement modifiable.

Les tests d'adsorption sur divers matériaux réclament la modification du jeu de verrerie. Une deuxième ligne secondaire comprenant une cartouche d'adsorbant est ajoutée en parallèle en sortie du ballon à condensat, le ballon original bi-col ayant été remplacé par un tri-col. Cette deuxième ligne secondaire possède aussi un système d'aspiration propre, une

pompe et un débitmètre. Il est ainsi possible de réaliser des tests comparatifs d'adsorption en parallèle sur deux matériaux différents avec un même flux gazeux (Figure 75).

En outre, une éventuelle percée de l'adsorbant testé doit être mesurée. Pour cela, une deuxième cartouche dite de garde, qui sera toujours remplie de résine XAD-2, est placée en série et en amont de celle contenant l'adsorbant testé.

La verrerie spécifique et les adaptations/connections associées ont été fabriquées sur mesure par l'entreprise "La Verrerie Villeurbannaise".

Un deuxième dispositif de refroidissement est utilisable afin de pouvoir choisir une température d'adsorption sur la deuxième ligne secondaire différente de celle de la première ligne.

Pour référencer chaque cartouche d'adsorbant, nous adopterons par la suite la notation suivante. Le premier chiffre indique le jour ; il est suivi d'un tiret, puis de deux chiffres représentant la ligne pour le premier et la place dans la ligne pour le second. Un exemple de montage est donné dans la Figure 76 pour le jour 1 de la campagne. Les références de cartouche se terminant par 1 désigneront l'adsorbant testé, celles se terminant par 2 seront toujours remplies de résine XAD-2, la cartouche dite de garde.



**Figure 76 : Montage utilisé pour le premier jour de la campagne. Les deux cartouches en amont contiennent deux adsorbants testés différents, les deux suivantes contiennent dans tous les cas de la résine XAD-2 pour la mesure de la percée.**

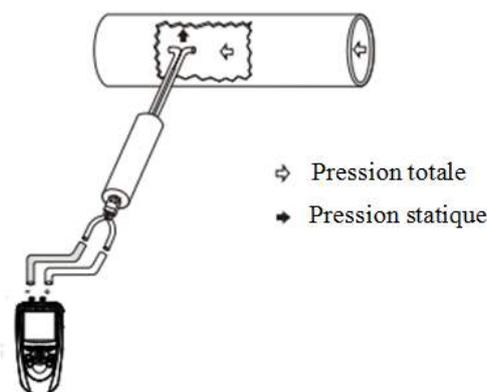
### IV-3.2.3. Dispositifs de mesures complémentaires

Les quantités d'autres gaz émis dans les effluents (comme O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ...) sont contrôlées à l'aide d'analyseurs automatiques en ligne utilisant différentes techniques de mesure. Outre le caractère polluant de certains gaz, la connaissance des quantités rejetées est aussi nécessaire vis-à-vis de calculs imposés par la norme. Par exemple, le débit de prélèvement de dioxine est ramené à 11% de O<sub>2</sub>.

Le taux d'oxygène est mesuré au moyen d'un appareil portable utilisant une sonde paramagnétique, à partir d'un prélèvement préalable. Cette sonde utilise les propriétés paramagnétiques uniques de l'oxygène. Contrairement aux autres gaz, les molécules d'oxygène froides sont attirées par un fort champ magnétique, puis elles le quittent lorsqu'elles ont été chauffées. Ceci donne naissance à un courant générant une mesure du contenu d'oxygène.

Placés en bout de la sonde de prélèvement, le capteur de température et le tube de Pitot permettent d'obtenir respectivement la température et les pressions statique, dynamique et totale du flux gazeux dans la conduite pour en déduire la vitesse.

Le tube de Pitot (de type S) possède deux orifices de prise de pression opposés. Ces orifices doivent être parfaitement alignés mécaniquement. Lorsque les deux orifices sont dans un plan perpendiculaire à l'axe transversal du tube, c'est à dire perpendiculaire à la direction du flux dans la conduite, on mesure la pression statique avec le manomètre connecté entre une des deux prises de pression et la pression ambiante. L'autre prise de pression du tube est bouchée (Figure 77). Lorsque les deux orifices sont alignés dans l'axe transversal du tube, c'est à dire dans la direction du flux dans la conduite, on mesure la pression totale avec le manomètre connecté entre les deux prises de pression (pour plus de précision sur les mesures de vitesse voir, par exemple, la référence [ENVCA]). Dans cette dernière mesure, le rattachement à l'instrument de mesure est effectué de la façon suivante : l'orifice en face du flux de gaz est relié au signe positif de l'instrument, l'autre au négatif (Figure 77).



**Figure 77 : Schéma de principe de fonctionnement du tube de Pitot. Mesure de la pression statique en orientant les orifices dans un sens perpendiculaire au flux. Mesure de la pression totale en orientant les orifices dans le sens du flux (C'est ce dernier positionnement qui est représenté sur la figure)**

La détermination de la vitesse nécessite aussi la connaissance de la masse volumique du fluide. Cette masse dépend de la température, la pression et la masse molaire du gaz sec. Pour les procédés de combustion, on considère qu'ils émettent essentiellement : O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

Le débit volumique est ensuite calculé à partir de la vitesse et la section de la conduite. Il est considéré comme étant le débit de gaz humide, noté Q<sub>humide</sub>.

Pour la mesure de l'humidité, les gaz chauds sont conditionnés dans une série de barboteurs froids (trois impacteurs, généralement) pour être amenés ensuite sur une cartouche de gel de silice. En sortie, le volume de gaz sec est déterminé à l'aide d'un compteur. La quantité d'eau piégée est calculée à partir d'une pesée de la cartouche en tenant compte de la pression et la température ambiantes.

Le pourcentage d'humidité est ensuite calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\%H_2O = 100 \times V_{\text{vapeur}} / (V_{\text{vapeur}} + V_{\text{sec}})$$

Avec :

- %H<sub>2</sub>O : La teneur en eau.
- V<sub>vapeur</sub> : Le volume de vapeur d'eau dans les gaz de prélèvement [m<sup>3</sup>].
- V<sub>sec</sub> : Le volume d'air sec [m<sup>3</sup>].

Selon la norme, les quantités de dioxines prélevées s'expriment en ng par m<sup>3</sup> de gaz sec selon des conditions de prélèvement imposées en température et pression. Pour cela, le calcul du débit de gaz sec est réalisé dans les conditions normales de température et pression (respectivement à 0° C et 101325 Pa) en utilisant la relation :

$$Q_{\text{sec}} = (Q_{\text{humide}} \times 273 \times P_{\text{mesurée}} \times (100 - \%H_2O)) / (T_{\text{mesurée}} \times 101\,325 \times 100)$$

Avec :

- P<sub>mesurée</sub> : La pression relevée lors du prélèvement en Pascal.
- T<sub>mesurée</sub> : La température relevée lors du prélèvement en Kelvin.
- %H<sub>2</sub>O : Le pourcentage d'humidité mesuré.

De plus, afin d'effectuer des comparaisons issues de prélèvements différents selon la norme, le débit de prélèvement de dioxine est toujours ramené à 11 % de O<sub>2</sub> dans les résultats d'analyse par la relation :

$$Q_{\text{sec},11\%O_2} = Q_{\text{sec}} \times (20.9 - \%O_2) / (20.9 - 11)$$

C'est cette dernière quantité qui est utilisée comme volume de gaz prélevé pour le calcul des quantités de dioxine émises exprimées en nano gramme par normaux mètres cubes.

#### IV-3.2.4. Choix du point d'échantillonnage

Les deux campagnes de prélèvement ont été effectuées dans la même usine de valorisation comportant un incinérateur de déchets ménager dont SITA/SUEZ Environnement est le propriétaire exploitant par délégation. Cette unité d'incinération avec récupération d'énergie est équipée d'une ligne comprenant un système de filtrage par précipitateur électrostatique, filtre à manche et catalyseur DeNOx dénitrification (par exemple, voir la référence [Everaert2002a]).

Le point de prélèvement choisi pour les deux campagnes est situé à la sortie du précipitateur électrostatique et avant le filtre à manche dans le but d'avoir des niveaux de dioxines plus importants (attendus supérieurs à 1 ng × Nm<sup>-3</sup>). Ce choix de point de prélèvement est inhabituel, il ne se situe pas en sortie de cheminée. L'écoulement dans notre cas est turbulent et la mesure par conséquent n'est pas représentative de la phase particulaire et des quantités totales de dioxines contenues dans le flux de fumées passant par ce conduit [Wilcox1956].

Cependant, les niveaux importants de dioxines doivent nous permettre de révéler les propriétés d'adsorption sélectives des matériaux en fonction de la percée (s'il y a) de l'adsorbant mesurée selon les isomères des dioxines. Plus précisément, avoir de forte concentration doit provoquer le perçage sélectif (selon les congénères) de la cartouche de l'adsorbant en test (la première cartouche de la série). Ce perçage est mesuré par la cartouche de garde (la deuxième cartouche de la série en XAD-2). Le profil des congénères obtenu avec le perçage est l'image directe de la sélectivité du matériau testé.

Ceci représente une situation idéale pour tester la spécificité des matériaux proposés si l'on conserve les méthodes d'analyse de la norme EN 1948-2 et 1948-3 [CEN1948].

#### IV-3.2.5. Choix des matériaux adsorbants

Les zéolithes utilisées sont synthétisées puis mises en forme sous forme de billes par l'Université de Haute-Alsace. Cette mise en forme suffisamment reproductible et robuste permet d'intégrer les matériaux dans une cartouche et de les soumettre à un flux de gaz sans trop de perte de charge.

##### Première campagne de prélèvement

Pour le premier jour de la première campagne, les propriétés d'adsorption d'une zéolithe de type FAU CMC de diamètres de bille 0,5-0,8 mm, avec 5 % de liant Carboxyméthylcellulose (CMC) sont comparées à celles de l'adsorbant standard, la résine XAD-2 de tailles de particule 0,25-0,84 mm.

Le deuxième jour de la campagne, deux FAU13X Na (liant 5 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) possédant des billes de diamètres différents, 0,5-0,8 et 0,25-0,4 mm, sont testées en parallèle. D'après des pistes données dans la thèse de Lise Bonvalot [Bonvalot2013a], on s'attend à ce que l'adsorption en flux gazeux soit plus efficace avec les billes de plus petite taille.

Le troisième jour, deux zéolithes de type structural différent, FAU13X Na et \*BEA avec la même composition chimique, le même liant (5 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et la même taille de bille (diamètres 0,25-0,4 mm) sont testées pour comparaison avec les résultats obtenus en phase liquide au laboratoire.

##### Deuxième campagne de prélèvement

Le choix des matériaux dans cette deuxième campagne de prélèvement est un choix complémentaire à celui de la première campagne qui prend en compte les résultats obtenus lors de la première campagne. Outre des matériaux nouveaux, il a été décidé de mesurer les taux de trois dioxines asymétriques : 1,4-DCDD, 2,3-DCDD et 1,2,3,4-TCDD, utilisées dissoutes dans l'isooctane pour les tests d'adsorption au laboratoire.

Pour le premier jour de la deuxième campagne, nous avons repris les zéolithes FAU et \*BEA avec la même composition chimique et la même taille de bille pour tester l'adsorption des dioxines asymétriques.

L'adsorption sélective des dioxines asymétriques précitées ci-dessus sur de la FAU modifiée avec  $\text{La}^{3+}$  a été montrée lors de tests d'adsorption en laboratoire [BenAbda2015]. Le deuxième jour nous avons donc choisi de comparer l'adsorption sur la FAU13X La et la FAU13X Na, matériau initial utilisé pour l'échange de cation.

Pendant le troisième jour, un échantillon de MOF MIL-101(Cr) sous forme de poudre est testé en parallèle avec la FAU13X Na. Vu la difficulté actuelle de mettre en forme ce type de MOF et afin de ne pas provoquer de perte de charge dans la cartouche, nous avons mélangé de la poudre de MOF à de la faujasite mise en forme.

Enfin, l'influence de la température dans les cartouches de prélèvement est testée le quatrième jour avec la faujasite standard mise en forme.

Le Tableau 13 donne le récapitulatif des adsorbants utilisés lors des deux campagnes qui ont nécessité respectivement trois jours et quatre jours de prélèvement.

**Tableau 13 : Répartition des adsorbants selon la campagne et le jour avec les volumes prélevés**

CP#	D#	C#	Adsorbant et quantité dans les cartouches	V (m <sup>3</sup> )
1	1	11	30 g FAU13X Na ; liant 5% CMC ; 0,5-0.8 mm	2.621
1	1	21	30 g XAD-2 ; 0.25-0.84 mm	2.803
1	2	11	30 g FAU13X Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	2.555
1	2	21	30 g FAU13X Na (0.5-0.8 mm)	2.683
1	3	11	30 g FAU13X Na 0.25-0.4 mm)	2.523
1	3	21	30 g *BEA Na (0.25-0.4 mm)	2.672
2	1	11	30 g FAU13X Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	2.521
2	1	21	30 g *BEA Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	2.627
2	2	11	30 g FAU13X Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	2.605
2	2	21	30 g FAU13X La ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	2.798
2	3	11	30 g FAU13X Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	2.409
2	3	21	25 g FAU13X Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm + 5 g MOF MIL-101(Cr) poudre	2.617
2	4	11	25 g FAU13X Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	2.137
2	4	21	25 g FAU13X Na ; liant 5 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 0.25-0.4 mm	1.917

#### IV-3.2.6. Préparation du système de prélèvement

On appellera « système de prélèvement » l'ensemble de composants qui sont mis en jeu lors du prélèvement sur site puis dans la procédure d'extraction au laboratoire. Le système de prélèvement comprend la verrerie du préleveur et les supports de prélèvement. La verrerie du système de prélèvement est composée essentiellement de :

- Une canne de prélèvement
- Un porte-filtre

- Un condenseur
- Un ballon à condensat tricol
- Deux cartouches de prélèvement pour être remplies avec les adsorbants à tester
- Ligne en L pour passer du dérivateur au condenseur
- Deux cartouches de prélèvement pour être remplies avec de la XAD-2

Les supports de prélèvement sont :

- Un filtre pour les particules
- Des adsorbants à tester de deux cartouches et de la XAD-2 des deux cartouches dites de garde

Un système est utilisé par jour de prélèvement. Un système de prélèvement supplémentaire est utilisé pour le blanc analytique. Ce système nous permet, non seulement de vérifier que la verrerie n'est pas contaminée avec la dioxine hors prélèvement, mais aussi de faire le test de fuite. Il ne comprend qu'une cartouche remplie de XAD-2.

Le système de prélèvement (la verrerie) est lavé afin de s'affranchir de toutes traces de polluants par le groupe CARSO. Les cartouches de résine XAD-2 sont remplies et marquées par le groupe CARSO selon les modes opératoires suivants.

Le mode opératoire pour remplir les cartouches de XAD-2 se détaille de la sorte :

- S'assurer que la cartouche est propre, sinon, la nettoyer selon la procédure en vigueur.
- Mettre un tampon de laine de verre dans le fond de la cartouche.
- Verser 30 g de résine XAD-2 d'un lot contrôlé.
- Bloquer la résine dans la cartouche avec un nouveau tampon de laine de verre (mettre suffisamment de laine de verre afin que la résine ne se répande pas hors de la cartouche).
- Identifier sur la cartouche le numéro de lot de la résine.

Le mode opératoire pour déposer les marqueurs au prélèvement se résume selon :

- Prélever la totalité de la solution à l'aide d'une pipette pasteur non cotonnée et d'une poire d'aspiration.

- Injecter délicatement la solution au cœur du support adsorbant (résine XAD-2).
- Maintenir appuyer sur la poire quelques secondes afin d'injecter le maximum de solution.
- Identifier sur le support le numéro de la solution de marqueur (noté ENxxx).

Les solutions de marqueurs avant prélèvement sont composés de PCDD/PCDF chlorosubstitués en position 2,3,7,8 et marqués au  $^{13}\text{C}$  (Voir le tableau des marqueurs et étalon interne de la norme EN 1948-2) : 1,2,3,7,8-PCDF\* = 800 pg ; 1,2,3,7,8,9-HCDF\* = 800 pg ; et 1,2,3,4,7,8-HCDF\* = 1600 pg, en solution dans de 100  $\mu\text{l}$  de toluène [CEN1948].

La date de péremption est de 1 an minimum après la date de préparation.

Les solutions sont conservées entre 1 et 9 °C à l'abri de la lumière. Dans le cas d'un transport de 48 heures, les solutions sont expédiées à température ambiante, à l'abri de la lumière.

L'ensemble des étapes de la préparation suit la norme EN 1948.

#### IV-3.2.7. Préparation des cartouches d'adsorbants à tester

Les cartouches ont été nettoyées et séchées par le laboratoire dioxines du groupe CARSO. Puis, elles sont remplies dans notre laboratoire. Environ 30 g de zéolithes et MOF activés sont utilisés pour chaque cartouche afin de garder les mêmes conditions de travail que celles avec l'XAD-2. Pour satisfaire le choix des matériaux précédemment décrits, les quantités nécessaires de zéolithes et de MOF sont calculées dans le Tableau 14 pour la synthèse et la mise en forme.

**Tableau 14 : Quantités totales de matériaux (Zéolithes et MOF) nécessaires pour la première (premier block) et la seconde (second block) campagne de prélèvement.**

Matériau	Diamètre de bille	Quantité
FAU avec liant CMC 5%	0.5 - 0.8 mm	30 g
FAU Na 5%	0.5 - 0.8 mm	30 g
FAU Na 5%	0.25 - 0.4 mm	60 g
*BEA Na 5%	0.25 - 0.4 mm	30 g
XAD-2	0.25 - 0.84 mm	210 g
FAU Na	0,25 - 0.4 mm	175 g
*BEA Na	0,25 - 0.4 mm	30 g
FAU La	0,25 - 0.4 mm	30 g
MIL-101 (Cr)	poudre	5 g
XAD-2	0.25 - 0.84 mm	240 g

D'autre part, les adsorbants zéolithe/MOF doivent être activés avant toute utilisation, pour éliminer les traces d'eau piégées à l'intérieure des pores et pouvoir ainsi libérer l'accès aux pores. Les résultats issus d'analyse thermogravimétrique sous flux d'azote montrent que trois heures de chauffage à 350 °C sont suffisantes pour éliminer toute trace d'eau dans les zéolithes de type FAU Na. Pour des raisons pratiques, les zéolithes sont activées à 350 °C pendant 48 heures. Les MOF sont moins stables thermiquement que les zéolithes. Comme pour les tests d'adsorption en phase liquide réalisés au laboratoire, le MOF MIL-101 est activé à une température de 200 °C. Après activation, les matériaux sont placés dans les cartouches. La laine de verre est utilisée pour assurer le maintien des matériaux dans les cartouches.

Pour la cartouche contenant le MOF MIL-101, ce dernier est mélangé avec la zéolithe de type FAU Na dans un grand bécher sous agitation pour assurer l'homogénéité. Cette préparation est réalisée à l'air libre avec risque que l'humidité soit à nouveau piégée, comme pour le remplissage de la cartouche.

La solution de marqueur avant prélèvement est déposée par la suite comme pour la résine XAD-2. Un septum est placé ensuite afin d'isoler hermétiquement les zéolithes.

Afin de protéger les marqueurs de la lumière, les cartouches sont entourées de papier aluminium. Elles sont identifiées par un numéro qui indique le jour et la position. Elles sont ensuite placées individuellement dans des sacs thermosoudés. Le sac est lui-même placé dans un autre sac thermosoudé qui contient un dessiccant permettant de contrôler le taux d'humidité. Les cartouches sont alors prêtes à être utilisées pour le prélèvement. Elles sont replacées dans les cartons et emballées de façon à ne pas être endommagées.

Des marqueurs supplémentaires sont rajoutés dans la seconde campagne, par rapport au standards utilisés dans la première, pour déterminer les quantités de 2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD.

#### IV-3.2.8. Déroulement des campagnes de prélèvement

Le point de prélèvement choisi possède une bride inclinée vers le haut. De plus, la place disponible autour du point de prélèvement est réduite (Figure 78). Ceci a imposé une disposition spécifique de la verrerie de prélèvement. Lors de la première campagne, un jour

a été nécessaire pour définir cette installation. Elle a été reprise à l'identique lors de la seconde campagne.

Le point de prélèvement a été choisi pour avoir a priori une forte concentration en dioxines mais il pourrait aussi présenter un risque d'une forte concentration en poussières et humidité. De plus, la température est plus élevée qu'en sortie de cheminée : elle est environ de 200 °C.

Une forte concentration des gaz en poussières peut entraîner le colmatage du filtre. Il a fallu surveiller le filtre pendant le premier jour de prélèvements pour le changer en cas de besoin. Cela n'a pas été nécessaire pour l'ensemble des prélèvements.



**Figure 78 : Choix du point de prélèvement et installation du train de prélèvement**

Le taux d'humidité dans les gaz doit être aussi contrôlé. Le passage de l'eau dans les cartouches absorbantes risque non seulement de baisser l'efficacité de la zéolithe sensible à l'humidité mais aussi d'endommager les pompes. Le taux d'humidité a donc été mesuré avec une attention particulière lors des mesures complémentaires réalisées avant les prélèvements.

Le montage du blanc analytique est réalisé le premier jour aussi ainsi que le test d'étanchéité avec toute la verrerie et les cartouches associées au blanc.

La durée de prélèvement a été fixée à six heures conformément à la norme EN 1948-1. A chaque jour de prélèvement est associée une valise contenant le système de prélèvement (verrerie, filtre et adsorbants).

#### IV-3.2.9. Extraction, purification et analyse HR en laboratoire

Les valises de transports sont par la suite déposées chez CARSO pour analyse.

L'extraction du système de prélèvement est réalisée selon la norme EN 1948-2. Des marqueurs sont introduits au système de prélèvement avant la procédure d'extraction. Les solutions de marqueurs avant extraction sont composés de PCDD/PCDF chlorosubstitués en position 2,3,7,8 et marqués au  $^{13}\text{C}$  (Voir le tableau des marqueurs et étalon interne de la norme EN 1948-2) [CEN1948].

Les cartouches de zéolithes sont extraites de la même manière que les cartouches de résine XAD-2 par une méthode de type Soxhlet. Cette méthode est applicable aux zéolithes. En effet, le laboratoire CARSO avait testé l'extraction Soxhlet sur la FAU Na en poudre ayant adsorbée de la 2,3-DCDD en utilisant différents solvants et temps [Mercury2011a]. Les meilleurs rendements d'extraction avaient été obtenus avec la technique prescrite par la norme, c'est à dire, deux extractions de 20 heures avec du toluène comme solvant.

Outre cette extraction des supports de prélèvement, la verrerie est rincée avec le solvant.

Trois types de solution existent à l'issue des extractions et rinçages selon la répartition suivante :

- Le rinçage de la verrerie avant le filtre et l'extraction du filtre sont associés à la phase particulaire.
- Le rinçage de la verrerie jusqu'aux premières cartouches et le contenu du ballon à condensat sont associés à la phase condensat.
- Le rinçage de la verrerie de la cartouche (appelée aussi dans la norme porte résine) et l'extraction de l'adsorbant sont associés à la phase gaz.

Il existe une phase gaz pour chaque cartouche d'adsorbant, donc quatre solutions de type phase gaz sont présentes chaque jour de prélèvement. Ceci représente six solutions par jour de prélèvement à analyser. Pour le blanc analytique, les trois solutions sont mélangées. En conséquence, une seule analyse de tout le montage est réalisée.

Une solution étalon interne de récupération est introduite aux différents extraits à l'issue des étapes de purification, avant les étapes d'identification et quantification, selon la norme EN 1948-2. L'étalon interne est composé de PCDD/PCDF chlorosubstitués en position 2,3,7,8 et marqués au  $^{13}\text{C}$  (Voir le tableau des marqueurs et étalon interne de la norme EN 1948-2) : 2,3,7,8-TCDD\* = 400 pg ; et 1,2,3,7,8,9-HCDD\* = 400 pg, en solution dans de 100  $\mu\text{L}$  de toluène [CEN1948].

L'analyse (identification et quantification) est réalisée selon la norme EN 1948-3 par HRGC et HRMS [CEN1948]. L'instrument de mesure utilisé est un Autospec ULTIME de Waters [Worrall2007]. Il intègre un chromatographe équipé d'une colonne capillaire DB-5MS et un analyseur en masse de type secteur magnétique

Les conditions opératoires du chromatographe sont :

- Colonne : longueur = 60 m, diamètre interne = 0,25 mm, épaisseur de film = 0,25  $\mu\text{m}$
- Flux de gaz He : constant = 1 ml  $\times$  min $^{-1}$
- Gradient de température du four : 140 °C pendant 4 min ; 9 °C  $\times$  min $^{-1}$  jusqu'à 220 °C ; 1,4 °C  $\times$  min $^{-1}$  jusqu'à 260 °C ; 4 °C  $\times$  min $^{-1}$  jusqu'à 310 °C maintenu pendant 6 min.
- Volume d'injection : 1  $\mu\text{l}$  splitless
- Température d'injection : 280 °C

Les conditions opératoires du spectromètre de masse sont :

- Ionisation : par impact électronique à 30 eV
- Mode d'acquisition : Voltage Selected Ion Recording (VSIR)
- Résolution : 10.000

L'énergie des électrons à 30 eV permet d'optimiser l'intensité des fragments principaux. Avec le mode d'acquisition VSIR, l'identification de l'isomère est réalisée sur plusieurs fragments parmi les plus majoritaires. La résolution est calculée à 5% de la hauteur et à 10% de la base du pic.

Cet appareil doit posséder, à la fois, une extrême sensibilité, une réponse linéaire et une reproductibilité des résultats pour être en accord avec les standards d'analyses des dioxines et pour que le laboratoire bénéficie de l'accréditation.

Comme pour les congénères toxiques, les analyses des congénères non toxiques de dioxine (2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD) sont réalisées à part par HRGC–HRMS par CARSO et uniquement pour la campagne 2. Un tableau à part des rapports standard contenant les quantités de chaque isomère non toxiques nous a été fourni par CARSO.

## IV-3.3. Résultats

### IV-3.3.1. Conditions de prélèvement

Les conditions de prélèvement mesurées lors de la deuxième campagne sont données en exemple dans le Tableau 15 pour une durée de prélèvement toujours fixée à 6 heures.

Au point de prélèvement, les fumées sont à une température d'environ 200 °C. Au niveau du filtre, le flux de gaz est à environ 110 °C. Pour refroidir le condenseur et les cartouches d'adsorbant, l'eau utilisée est à environ 2-3 °C. La mesure de la température de la surface externe d'une cartouche non refroidie donne une valeur de 31,6 °C, qui est de l'ordre de la température des gaz en sortie de ballon à condensat.

Le débit de prélèvement est de l'ordre de :  $3-3,1 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$  dans la ligne principale et  $2-2,7 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$  dans les lignes secondaires. Le taux d'humidité est de 13-15 %, ce qui correspond à des valeurs standard mesurées dans la matrice des gaz d'incinération (voir Chapitre 1).

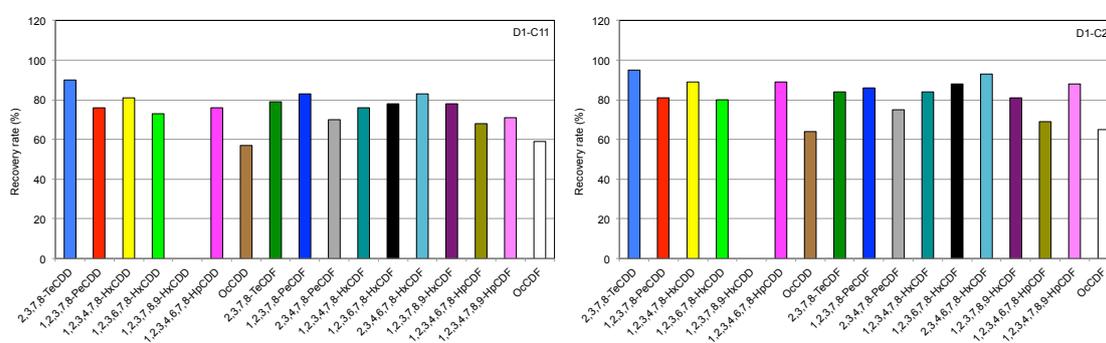
Les conditions de prélèvement sont communiquées par le CETIAT au laboratoire CARSO, notamment les débits prélevés pour le calcul des quantités de congénères de dioxines normalisées à des normaux mètres cubes.

**Tableau 15 : Conditions de prélèvement lors de la deuxième campagne**

	Jour 1		Jour 2		Jour 3		Jour 4	
	Ligne 1	Ligne 2						
Température fumée (°C)	197,7		197,9		197,7		198	
Température de filtration (°C)	104,2		110,9		112,7		106,7	
Température de refroidissement (°C)	2,4	2,2	2,4	2,0	2,3	2,1	2,6	31,6
Débit prélèvement ligne secondaire (m <sup>3</sup> /h)	2,521	2,627	2,605	2,798	2,409	2,617	2,137	1,917
Débit prélèvement ligne principale (m <sup>3</sup> /h)	3,0942		3,1208		3,1632		2,999	
Humidité (%)	14,1		13,1		14,7		15,2	

### IV-3.3.2. Recouvrement des isomères

La première information analytique à vérifier est le taux de recouvrement de chaque isomère obtenu avec les matériaux utilisés. Il est comparé avec celui obtenu avec la XAD-2, l'adsorbant utilisé dans la norme EN 1948. Les taux de recouvrements observés après adsorption sur la FAU (avec liant de type CMC et de taille de bille 0,5-0,8 mm) et la XAD-2 (de taille de bille 0,25-0,84 mm) sont du même ordre pour chaque isomère (Figure 79). Il en est de même pour les autres matériaux utilisés dans les campagnes et pour lesquels nous ne présentons pas les résultats des taux de recouvrement. Le protocole d'activation des zéolithes et la méthode analytique sont ainsi validés pour ce type de matériaux.



**Figure 79 : Taux de recouvrement après adsorption sur (à gauche) la FAU (avec liant de type CMC et de tailles de bille 0,5-0,8 mm) et (à droite) la XAD-2 (de tailles de bille 0,25-0,84 mm).**

L'incertitude sur la mesure est calculée essentiellement à partir de ces taux de recouvrement obtenus par isomère. Cette incertitude sera estimée de l'ordre de 15% sur les quantités TEQ des différentes phases.

### IV-3.3.3. Analyse des phases en TEQ

Après extraction et purification, les quantités de dioxines des phases particulaire, gaz et condensat sont déterminées par CARSO par HRGC-HRMS selon la norme EN 1948-3. Les résultats sont donnés en  $\text{ng TEQ} \times \text{Nm}^{-3}$  (en TEF OMS 1998) pour les différentes phases particulaires, condensat et gaz. Nous donnons, à titre d'exemple, ces résultats pour la première campagne dans cette section. Pour qualifier l'adsorption dans les matériaux testés, nous utiliserons les résultats en  $\text{ng} \times \text{Nm}^{-3}$  dans les paragraphes suivants.

**Tableau 16 : Quantités TEQ dans les phases particulaire et condensat, et le blanc analytique pour la première campagne**

Jour	Phase	Quantité totale PCDD/PCDF (ng TEQ × Nm <sup>-3</sup> )	Incertitude (ng TEQ × Nm <sup>-3</sup> )
1	Particulaire	0.0020	0.0003
	Condensat	0.27	0.04
2	Particulaire	0.0018	0.0003
	Condensat	0.32	0.05
3	Particulaire	0.0045	0.0007
	Condensat	0.45	0.07
x	Blanc analytique	0.000051	0.000008

**Tableau 17 : Quantités TEQ dans les phases gaz (cartouches d'adsorbant) pour la première campagne**

Jour	Phase gazeuse / Cartouche+Adsorbant	Quantité totale PCDD/PCDF (ng TEQ × Nm <sup>-3</sup> )	Incertitude (ng TEQ × Nm <sup>-3</sup> )
1	1-11	0.29	0.04
	1-12	0.00	0.00
	1-21	0.23	0.03
	1-22	0.00024	0.00004
2	2-11	0.17	0.03
	2-12	0.000062	0.000009
	2-21	0.15	0.02
	2-22	0.015	0.002
3	3-11	0.55	0.08
	3-12	0.000030	0.000005
	3-21	0.49	0.07
	3-22	0.026	0.004

En outre, lors de la deuxième campagne de prélèvement, les congénères non toxiques de dioxine (2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD) utilisés pour l'adsorption en phase liquide au laboratoire, ont aussi été dosés. Pour cela, des marqueurs supplémentaires ont été rajoutés par rapport à la première campagne et une feuille de résultats non standardisée supplémentaire a été remise par le laboratoire CARSO.

Les taux de dioxine dans le blanc analytique et les phases particulaire et condensat sont donnés, en exemple pour la première campagne de prélèvement, dans le Tableau 16. Comme attendu, les quantités des congénères de dioxines (comme pour la seconde) sont supérieures à 0,1 ng TEQ × Nm<sup>-3</sup> en général.

Les quantités de dioxine de la phase particulaire par rapport à la phase condensat ainsi que la phase gaz (voir Tableau 17 et Tableau 18) sont relativement très faibles. Il semblerait

que la plus grande partie des dioxines soit restée dans la phase gaz du fait de la température des fumées au point de prélèvement. De plus, le point de prélèvement ne permet pas d'assurer un échantillonnage représentatif des différentes phases. Les quantités mesurées proches de zéro (à la limite du seuil de détection) dans les cartouches dites de garde montrent qu'il n'y a pas eu de perçage.

La limite de détection est du même ordre que les quantités obtenues avec l'analyse du blanc analytique. Ce résultat montre qu'il n'y a pas eu une contamination de la verrerie et les cartouches lors du transport ou l'installation sur le site d'incinération.

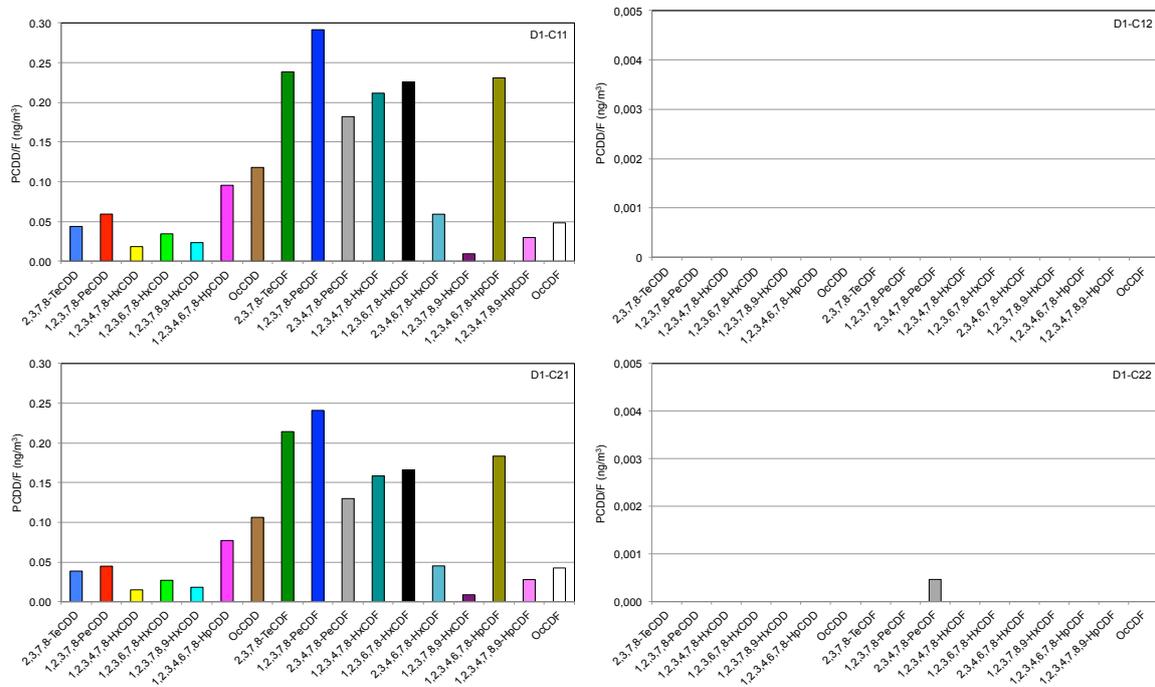
Les concentrations TEQ des congénères toxiques de dioxine dans les différentes phases sont très variables selon le jour de prélèvement. Par exemple, ces valeurs ont presque doublé pour la phase condensat si l'on compare le jour 1 et le jour 3 de la première campagne (entre 0,27 et 0,45 ng TEQ × Nm<sup>-3</sup>) (Tableau 16). Pour la phase gaz, on retrouve dans les deux lignes secondaires (en parallèle) les mêmes quantités TEQ à l'incertitude près (voir Tableau 17 et Tableau 18). En revanche, comme pour les autres phases, il existe les mêmes écarts entre les jours de prélèvement

**Tableau 18 : Quantités TEQ dans les phases gaz (cartouches d'adsorbant) pour la deuxième campagne**

Jour	Phase gazeuse / Cartouche+Adsorbant	Quantité totale PCDD/PCDF (ng TEQ × Nm <sup>-3</sup> )	Incertitude (ng TEQ × Nm <sup>-3</sup> )
1	1-11	0.11	0.02
	1-12	0.000036	0.000005
	1-21	0.14	0.02
	1-22	0.000047	0.000007
2	2-11	0.10	0.02
	2-12	0.00018	0.00003
	2-21	0.10	0.02
	2-22	0.00014	0.00002
3	3-11	0.64	0.10
	3-12	0.0044	0.0007
	3-21	0.68	0.10
	3-22	0.00058	0.00009
4	4-11	0.53	0.08
	4-12	0.00073	0.00011
	4-21	0.52	0.08
	4-22	0.19	0.03

#### IV-3.3.4. Comparaison de l'adsorption entre la XAD-2 et la FAU

Nous avons comparé en parallèle la FAU (avec liant de type CMC et de tailles de bille 0,5-0,8 mm) avec la XAD-2 (de tailles de bille 0,25-0,84 mm) (Figure 80). On remarque que les profils de concentration des différents congénères sont identiques pour la FAU (Cartouche 1-11) et la XAD-2 (cartouche 1-21).



**Figure 80 : Profils de concentration pour les congénères toxiques de PCDD/PCDF. (Haut) ligne 1 comportant une cartouche test de FAU (avec liant de type CMC et de tailles de bille 0,5-0,8 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2. (Bas) ligne 2 comportant une cartouche test de XAD-2 (de tailles de bille 0,25-0,84 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2**

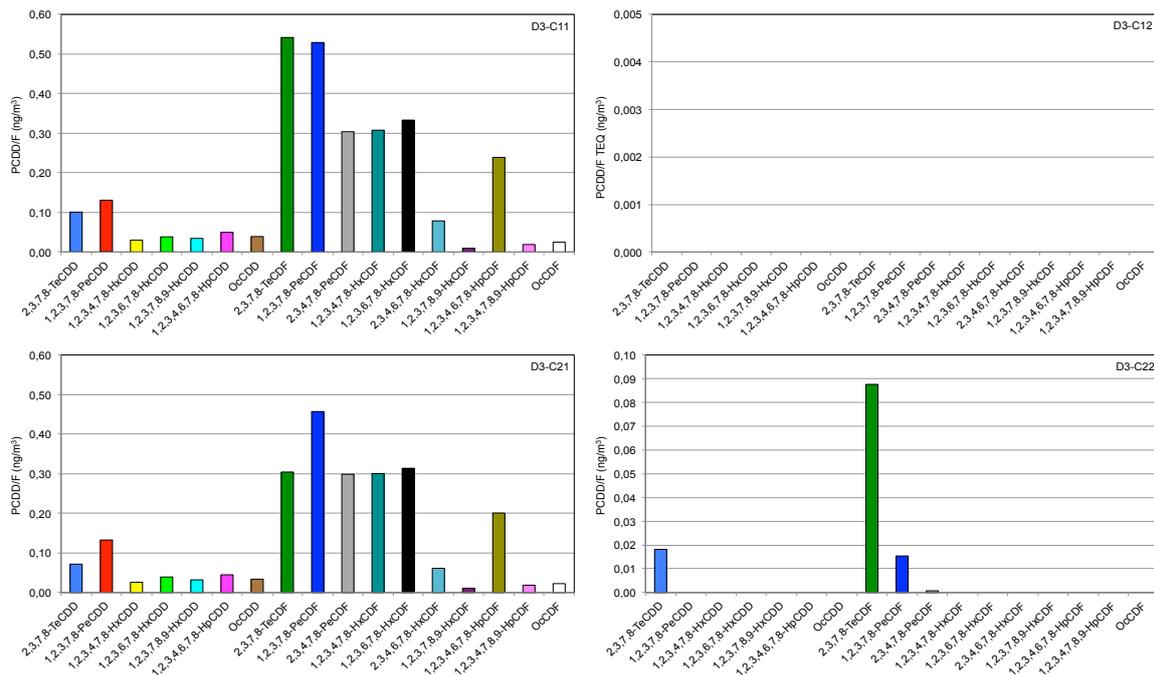
Les quantités des congénères de dioxines sur les cartouches de garde sont très faibles, à la limite de détection, voire nulles. On estime qu'aucun perçage n'a eu lieu avec la FAU et la XAD2. La comparaison de l'adsorption des congénères de dioxine entre ces deux supports n'est donc pas possible dans ces conditions. Ces premiers résultats ne permettent pas de conclure sur une éventuelle adsorption de certains congénères toxiques dans les micropores de la FAU.

#### IV-3.3.5. Comparaison de l'adsorption entre la FAU et la \*BEA

Nous avons comparé en parallèle la FAU13X Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm) et la \*BEA Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm) (Figure 81).

Les quantités totales mesurées par isomère sont comparables dans les deux lignes. En revanche, on remarque un perçage de la \*BEA alors que la FAU a adsorbé la totalité des congénères.

Le perçage concerne les trois congénères : 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF et 1,2,3,7,8-PCDF. Il se produit de manière privilégiée pour les plus petits ou les plus volatils (2,3,7,8-TCDD vis-à-vis des autres dioxines plus chlorées et 2,3,7,8-TCDF vis-à-vis des autres furanes plus chlorés).



**Figure 81 : Profils de concentration pour les congénères toxiques de PCDD/PCDF. (Haut) ligne 1 comportant une cartouche test de FAU13X Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2. (Bas) ligne 2 comportant une cartouche test de \*BEA Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2**

Les surfaces externes des deux zéolithes sont quasiment équivalentes du point de vue géométrique et des propriétés physico-chimiques. Ceci a été confirmé par la caractérisation des matériaux après synthèse par notre partenaire de Haute-Alsace. De plus, dans le cadre d'une adsorption en phase gaz dynamique, nous pouvons limiter la description du matériau à un aspect macroscopique, donc à la taille des billes. On estime donc que les deux matériaux (FAU13X Na et \*BEA) répondent de la même manière à l'adsorption en surface externe. Ainsi les quantités adsorbées uniquement en surface externe par la FAU13X et la \*BEA sont les mêmes pour chaque congénère.

Outre les quantités adsorbées en surface externe, le perçage observé avec les 3 congénères indiqués (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF et 1,2,3,7,8-PCDF) dans le cas de la \*BEA correspond à une partie des congénères adsorbée spécifiquement dans les micropores de la FAU13X Na. Ces résultats en phase gaz dynamique confirment ceux obtenus en phase liquide au laboratoire avec la 2,3-DCDD de taille équivalent.

#### IV-3.3.6. Influence de la taille de billes de FAU sur l'adsorption

Deux tailles de billes ont été comparées pour la FAU13X Na : 0,25-0,4 mm et 0,5-0,8 mm (Figure 82).

Les quantités totales mesurées par isomère sont comparables dans les deux lignes. On remarque un perçage pour les billes de grandes tailles (0,5-0,8 mm) alors que pour celles de petites tailles (0,25-0,4 mm) il n'est pas significatif.

Le perçage concerne principalement les trois congénères : 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF et 1,2,3,7,8-PCDF. Il se produit de manière privilégiée pour les plus petits ou les plus volatils (2,3,7,8-TCDD vis-à-vis des autres dioxines plus chlorées et 2,3,7,8-TCDF vis-à-vis des autres furanes plus chlorés).

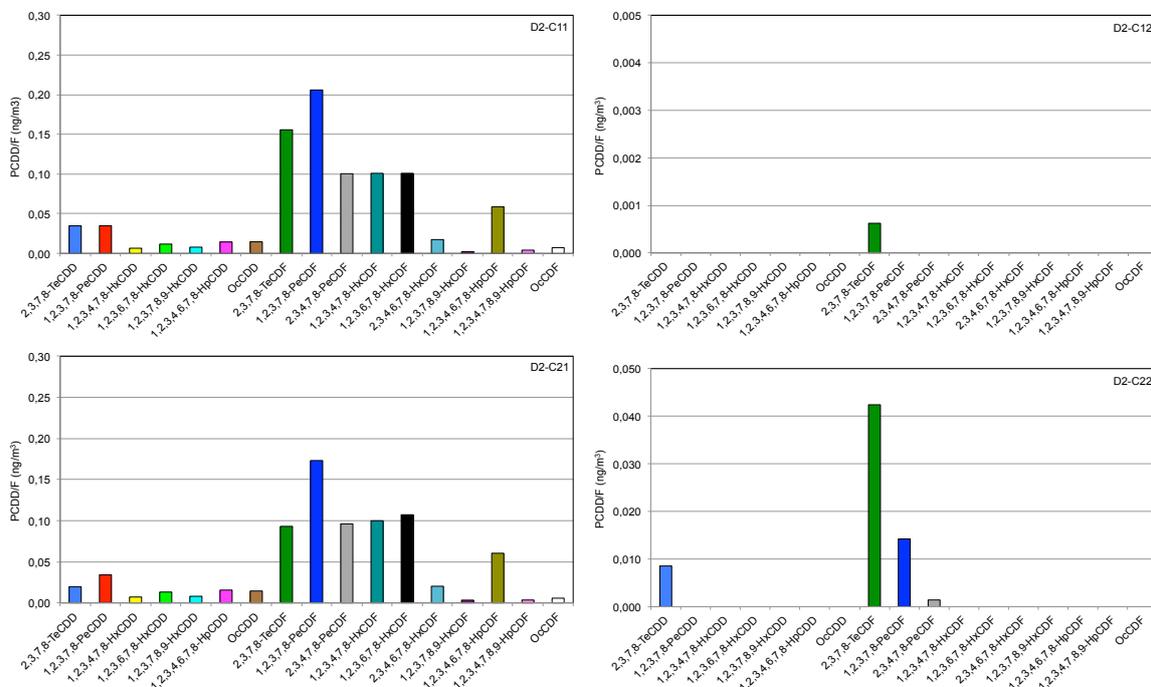


Figure 82 : Profils de concentration pour les congénères toxiques de PCDD/PCDF. (Haut) ligne 1 comportant une cartouche test de FAU13X Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2. (Bas) ligne 2 comportant une cartouche test de FAU13X Na (de tailles de bille 0,5-0,8 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2

En reprenant la même supposition que précédemment, les billes de petites tailles offrent une surface externe estimée à deux fois plus importante que celle des billes de plus grandes tailles. Outre l'augmentation de la surface externe, les billes de petites tailles favorisent l'accessibilité des dioxines aux micropores.

De ce fait, deux hypothèses peuvent être émises. Si l'on privilégie l'accessibilité aux micropores, les quantités de dioxines non adsorbées avec les billes de grandes tailles peuvent être attribuées à des dioxines adsorbées dans les micropores avec les billes de petites tailles. Ceci est confirmé par le perçage observé avec les congénères de plus petites tailles.

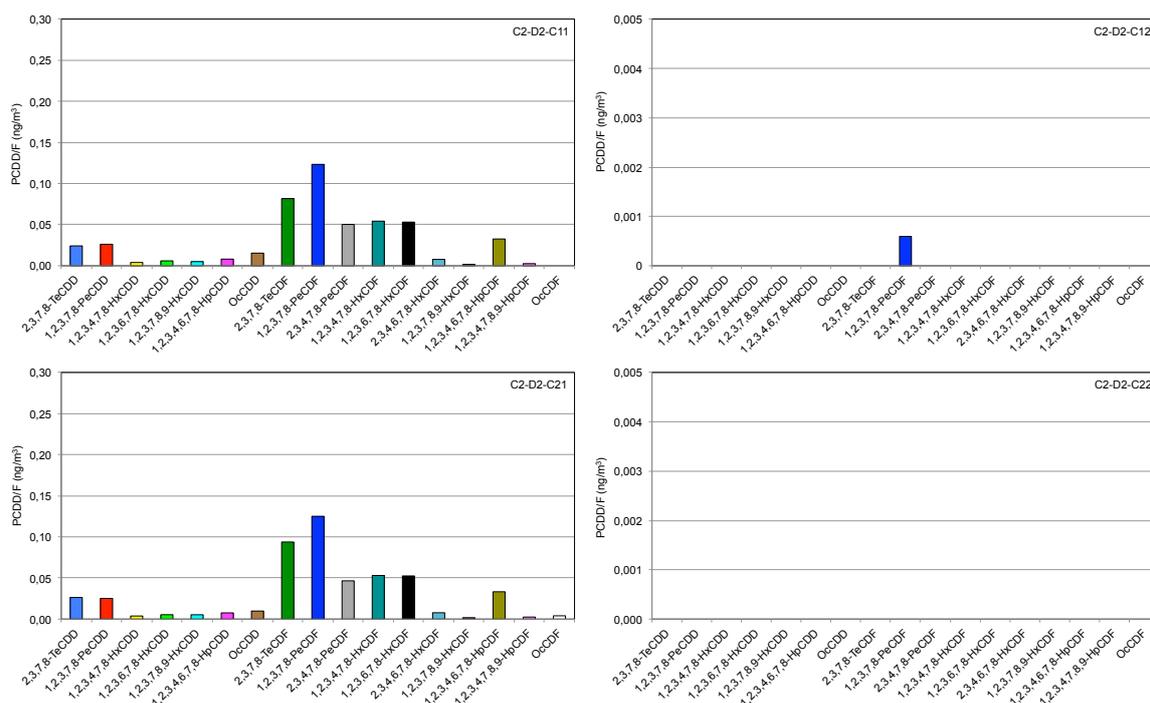
Si l'on privilégie maintenant l'augmentation de la surface, les quantités de dioxines non adsorbées avec les billes de grandes tailles peuvent être attribuées à des dioxines adsorbées sur la surface plus importante dans le cas des billes de petites tailles. En effet, les congénères ayant percés sont les plus volatils, donc les moins soumis à une condensation en surface.

Etant donné les résultats obtenus entre la FAU et la \*BEA, l'hypothèse de privilégier l'accessibilité aux micropores en réduisant la taille des billes est la plus probable.

#### IV-3.3.7. Influence de l'échange cationique de la FAU sur l'adsorption

L'échange du cation  $\text{Na}^+$  par un cation trivalent  $\text{La}^{3+}$  a permis d'étendre l'accessibilité des micropores de la FAU aux dioxines fortement chlorées, ce qui a été montré en phase liquide (voir le Chapitre 3). Ainsi la FAU13X Na et la FAU13X La de tailles de bille 0,25-0,4 mm ont été testées le même jour (Figure 83).

Aucun perçage significatif n'a eu lieu. Il aurait fallu observer déjà un perçage des isomères fortement chlorés avec la FAU13X Na afin de confirmer les résultats obtenus au laboratoire. Il n'est pas possible de conclure quant à l'adsorption de congénères fortement chlorés dans les micropores de la FAU13X La à cause de leur faible quantité présente ce jour de prélèvement.



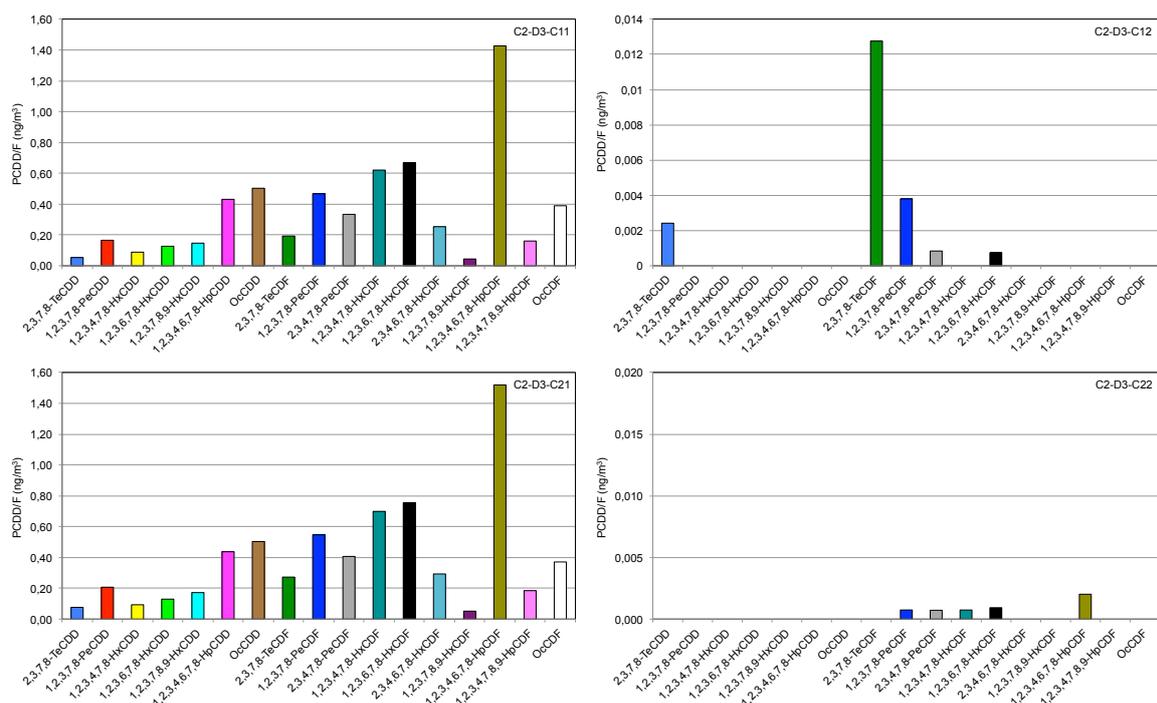
**Figure 83 : Profils de concentration pour les congénères toxiques de PCDD/PCDF. (Haut) ligne 1 comportant une cartouche test de FAU13X Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2. (Bas) ligne 2 comportant une cartouche test de FAU13X La (de tailles de bille 0,25-0,4), suivie de la cartouche de garde de XAD-2**

#### IV-3.3.8. Influence du MOF MIL-101 sur l'adsorption

Pour étudier le comportement des MOF lors de l'adsorption de dioxines en phase gaz dynamique, le MIL-101 a été utilisé sous forme de poudre mélangé avec de la FAU13X Na et testé en parallèle avec de la FAU13X Na seule (Figure 84).

Avec la FAU Na, on observe un perçage pour les isomères de petites tailles (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF et 1,2,3,7,8-PCDF). Les quantités mesurées sur les cartouches de gardes pour les autres isomères n'ont pas des valeurs significatives.

Bien qu'ayant des quantités similaires pour ces isomères (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF et 1,2,3,7,8-PCDF), nous n'avons jamais observé de perçage avec la FAU13X Na dans les résultats présentés précédemment (Figure 81). Toutefois, les quantités d'isomères fortement chlorés sont beaucoup plus importantes ce jour-ci de prélèvement. Ces isomères de très faibles tensions de vapeur saturante, sont adsorbés uniquement en surface externe de la zéolithe préférentiellement aux isomères de petites tailles. Ils peuvent ainsi gêner l'accessibilité aux micropores pour les isomères faiblement chlorés. Il en va de même pour d'autres composés, présents dans les fumées, qui s'adsorbent sur la zéolithe et limitent sa capacité d'adsorption.



**Figure 84 : Profils de concentration pour les congénères toxiques de PCDD/PCDF. (Haut) ligne 1 comportant une cartouche test de FAU13X Na (30g, de tailles de bille 0,25-0,4 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2. (Bas) ligne 2 comportant une cartouche test de FAU13X Na (25 g, de tailles de bille 0,25-0,4 mm) + MIL-101 (5 g de poudre), suivie de la cartouche de garde de XAD-2**

Avec le MIL-101 mélangé à la FAU Na, le perçage ne s'est pas produit avec la même composition des fumées. Une explication peut être donnée au travers de deux hypothèses possibles. D'une part, le fait de remplacer 5 g de FAU conditionnée sous forme de bille par 5 g de poudre de MIL-101 augmente la surface externe, d'où une augmentation de la capacité d'adsorption. D'autre part, les MOF, en général et le MIL-101 en particulier, ont déjà montré des capacités intrinsèques d'adsorption très importantes en phase gaz dynamique vis-à-vis de composés assimilés à certains isomères de dioxines comme le di- et tri-chlorobenzène (voir les travaux du partenaire 2).

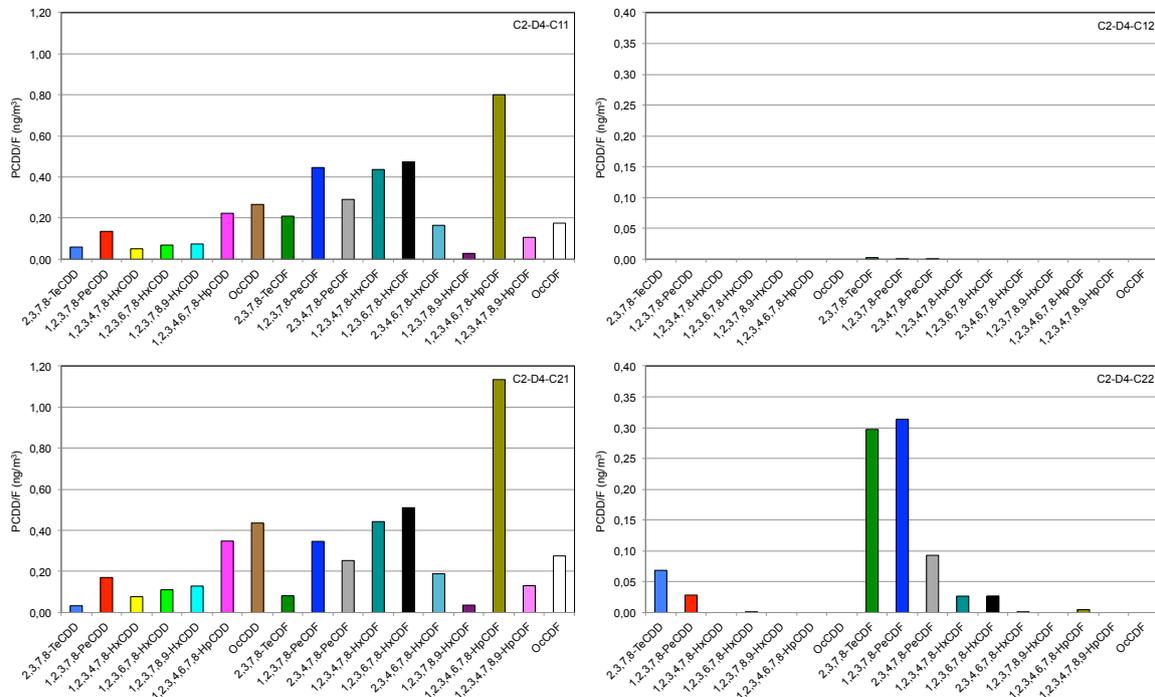
Ceci permet de privilégier l'hypothèse que le MIL-101 possède de plus grande capacité d'adsorption pour les dioxines. Toutefois, ce type de matériau est actuellement difficilement synthétisable en quantité avec une mise en forme adéquate pour satisfaire notre application.

#### IV-3.3.9. Influence de la température d'adsorption

L'influence de la température d'adsorption a été étudiée en comparant deux cartouches de FAU13X Na : une normalement refroidie (avec une circulation d'eau refroidie à 2,6 °C) et l'autre non refroidie (avec l'enveloppe à l'air libre à une température mesurée de 31,6 °C). Il

aurait été intéressant de pouvoir mesurer le gradient de température dans l'adsorbant contenu dans la cartouche.

Les résultats (Figure 85) montrent un perçage des isomères faiblement chlorés (donc ceux de plus fortes pressions de vapeur saturante) pour la cartouche non refroidie.



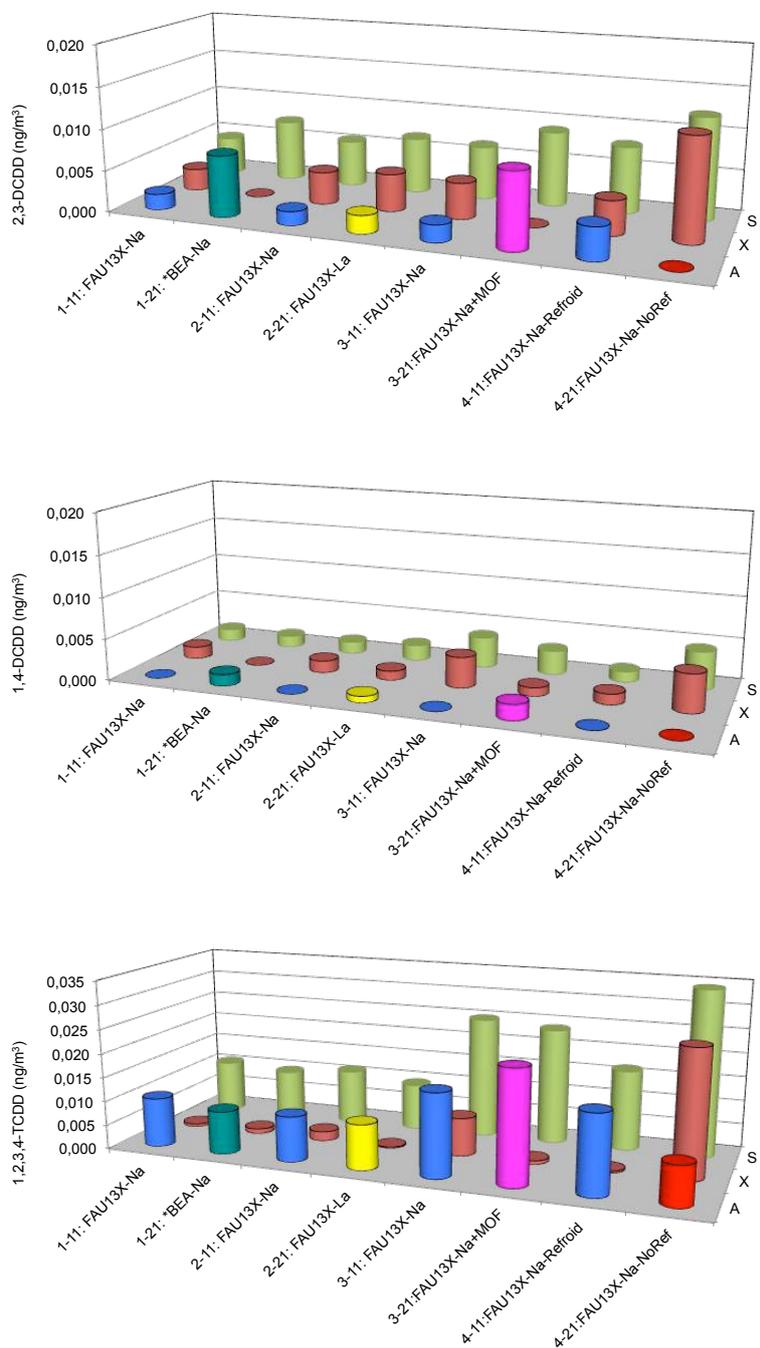
**Figure 85 : Profils de concentration pour les congénères toxiques de PCDD/PCDF. (Haut) ligne 1 comportant une cartouche test de FAU13X Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2, avec les cartouches normalement refroidie. (Bas) ligne 2 comportant une cartouche test de FAU13X Na (de tailles de bille 0,25-0,4 mm), suivie de la cartouche de garde de XAD-2, avec la cartouche test non refroidie**

Cette température ne favorise pas l'adsorption de manière générale. De plus, on constate que les quantités totales d'isomères adsorbés présentent un déséquilibre entre les deux lignes de prélèvement en parallèle : les composés présents dans le flux ne se répartissent pas de manière identique a priori à cause de la différence de température entre les deux cols de sortie du ballon.

#### IV-3.3.10. Analyse de dioxines dissymétriques testées au laboratoire

Les trois congénères dissymétriques et non toxiques, utilisés au laboratoire pour les tests d'adsorption en phase liquide (la 2,3-DCDD, la 1,4-DCDD et la 1,2,3,4-TCDD), ont été identifiés et quantifiés en supplément des 17 toxiques lors de la deuxième campagne de prélèvement. Ces analyses supplémentaires visent à comparer directement l'adsorption en

phase liquide et en phase gazeuse dynamique et étudier, outre que l'influence de la taille, l'effet de la symétrie des molécules. En effet, il faut vérifier que les résultats obtenus au laboratoire, par exemple avec la 2,3-DCDD, soient similaires à ceux de la 2,3,7,8-TCDD.



**Figure 86 : Quantités des congénères 2,3-DCDD, 1,4-DCDD et 1,2,3,4-TCDD (de haut en bas) adsorbés pendant la seconde campagne de prélèvement. En abscisse figurent les adsorbants des lignes 1 et 2 du jour 1 au jour 4, selon la description donnée au Tableau 13. En profondeur, rangée A : cartouche de test, rangée X : cartouche de garde et rangée S : la somme des deux cartouches**

Contrairement aux quantités mesurées des 17 congénères toxiques de dioxines/furanes lors des deux campagnes de terrain, la 2,3-DCDD, la 1,4-DCDD et la 1,2,3,4-TCDD sont présentes dans les fumées en trop faibles quantités (Figure 86). Ces résultats ne permettent pas de confirmer les résultats obtenus en phase liquide au laboratoire. De plus, il n'a pas été possible de comparer l'adsorption entre molécules symétriques et dissymétriques.

## IV-4. Vers un dispositif de terrain

### IV-4.1. Introduction

L'objectif final du programme est de proposer un concept d'appareil de terrain permettant, à la fois, le prélèvement, l'adsorption, l'extraction et l'analyse des différents congénères de dioxines et furanes. Cette mesure s'adresse plus précisément à la phase gaz des fumées à l'émission de sources fixes, en général, et d'incinérateurs en particulier.

La méthode décrite dans la norme EN 1948-1 peut être conservée pour le prélèvement isocinétique de fumées en sortie de cheminée. Actuellement, les dioxines sont accumulées sur de la résine XAD-2 afin d'obtenir des quantités mesurables. Une première modification apportée concerne l'adsorbant qui doit être spécifique permettant une adsorption ciblant certains isomères toxiques de dioxines. Cette sélectivité d'adsorption doit permettre de réduire la matrice d'autres composés adsorbés présents dans les fumées, et plus particulièrement les interférents. En outre, l'extraction des dioxines se basera sur une thermo-désorption de l'adsorbant. Cette méthode pourrait aussi être sélective au regard des composés ciblés. Le dernier étage du dispositif permettra l'analyse des différents PCDD/PCDF en incluant une séparation par chromatographie gazeuse, et une identification/quantification par spectrométrie de masse. Cette combinaison de méthodes d'adsorption/thermo-désorption sélectives permettrait de réduire fortement les étapes de purification et donc le temps d'analyse et conduire à un appareil de terrain.

Dans un premier temps, on prend en compte les résultats, obtenus précédemment et dans cette thèse, en phase liquide au laboratoire, en phase gaz au laboratoire et en campagnes de terrain afin d'avoir la meilleure spécificité des adsorbants pour les introduire dans un appareil de terrain. A partir de là, on va privilégier l'adsorption en phase liquide, sans exclure celle en phase gaz. Dans un second temps, en se basant sur différentes techniques de prélèvement existantes, on propose uniquement des concepts d'appareil de terrain les plus

simples possibles malgré la difficulté de la mesure en ligne (prélèvement de traces dans une matrice extrêmement complexe et identification/quantification de ces composés). Ces concepts permettront par la suite d'assurer si possible un transfert de technologie pour l'industrialisation. Il faut noter que, dans le cadre du programme de travail METERDIOX+, le partenaire Environnement SA à la charge d'étudier de plus près les concepts proposés en vue de ce transfert technologique.

## IV-4.2. Adsorption en cascade

Les résultats d'adsorption obtenus à ce jour permettent de dégager des matériaux intéressants pour le dispositif de terrain. Ces matériaux adsorbent différemment selon les congères toxiques ciblés de dioxine. On peut proposer deux types d'adsorbants : (1) un premier type pour filtrer des interférents comme les congénères de dioxines non-ciblés, et (2) un deuxième type pour adsorber spécifiquement des congénères toxiques ciblés par la mesure.

Afin d'obtenir une meilleure sélectivité lors du prélèvement, on propose ainsi une mise en cascade d'un ensemble de cartouches d'adsorbant. Une seule cartouche multi adsorbant ne peut suffire car il faut réaliser une extraction puis une analyse de chaque adsorbant séparément.

Par exemple, l'utilisation d'une première cartouche de \*BEA peut se révéler intéressante pour filtrer certains congénères de dioxines et d'autres composés de plus petites tailles que la 2,3,7,8-TCDD. De même, pour adsorber spécifiquement des congénères toxiques ciblés, la FAU13X Na permet d'adsorber les dioxines de tailles inférieures ou égales à la 2,3,7,8-TCDD [Mercury2011]. La FAU13X La, quant à elle, doit permettre d'adsorber tous les PCDD/PCDF jusqu'aux OCDD et OCDF [BenAbda2015].

## IV-4.3. Choix des phases d'adsorption

Au laboratoire, la meilleure efficacité d'adsorption a été obtenue en phase liquide en comparaison à celle obtenue précédemment sous flux de gaz [Bonvalot2013a].

Les zéolithes possèdent une grande surface interne spécifique pour l'adsorption des dioxines mais aussi une surface externe non sélective. Il est important de noter que la présence du solvant limite l'adsorption en surface externe à une seule couche, alors qu'en

phase gaz une adsorption multicouche peut survenir. La présence du solvant est aussi intéressante pour de meilleures maîtrise et reproductibilité des quantités adsorbées lors de la mesure.

Pour ces raisons nous privilégions un premier concept de dispositif qui utilise une adsorption en phase liquide avec solvant. Toutefois, bien qu'il soit peu efficace, nous proposons aussi un concept de dispositif de terrain basé sur une adsorption en phase gaz dynamique pour des raisons historiques.

#### IV-4.4. Désorption thermique

La désorption thermique n'est pas une méthode analytique reconnue dans la mesure des dioxines. En effet, en fonction des températures, soit le taux de désorption des PCDD/PCDF est très faible, soit une synthèse et/ou une destruction des PCDD/PCDF se produit. Cette dernière observation se traduit par une modification de la répartition des congénères et ainsi la représentativité et la toxicité de l'échantillon s'en trouvent modifiées.

Seule la 2,3,7,8-TCDD se dégrade à partir de 500-700 °C, selon les auteurs **[Keith1995]** , **[Eisler2007]**. Cependant, dans les fumées, de nombreux phénomènes conduisent à la synthèse et à la destruction à plus basse température liées à la fois à la composition des déchets brûlés et aux additifs de traitement des fumées. On peut citer de nombreux travaux qui montrent la difficulté à déterminer l'origine de ces phénomènes dans les références suivantes **[Vogg1987]** , **[Hagenmaier1987]** , **[Weber1999]** , **[Lundin2005]**. Pour ces raisons, la désorption thermique n'est jusqu'à présent pas validée en tant qu'alternative à la méthode d'extraction par solvant pour une application de terrain.

Une température de désorption, si possible inférieure à 300 °C, semblerait convenir pour être sûr d'éviter à la fois la formation et la dégradation des dioxines lors de l'extraction d'un support solide. Des travaux de recherche présentent une possible application de la thermo-désorption pour l'analyse de la 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin issue de procédés de combustion **[Donaldson2003]**. Dans ces travaux, il a été montré la possibilité de thermo-désorber sans dégradation cette dioxine du Carbotrap C (sachant que cet adsorbant se dégrade à partir de 400 °C).

Pour ce qui concerne le dispositif de terrain proposé, nous avons décidé d'utiliser la thermo-désorption pour extraire les dioxines des zéolithes. Ces dernières supportent très bien les hautes températures. La thermo-désorption permet, d'autant plus avec les zéolithes, la réutilisation du même adsorbant de nombreuses fois.

Différents auteurs ont estimé les températures de désorption de couples zéolithe/dioxine en utilisant la méthode TPD (Température Programmed Desorption).

Yang *et al.* ont étudié l'adsorption de la Dibenzo-p-dioxine (sans chlore) sur 12 adsorbants dont les zéolithes et ont déterminé entre autre l'énergie d'activation de la désorption par la méthode de TPD [Yang1999]. Pour une modification d'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la température maximale de désorption est de 353 °C, tandis que pour la zéolithe FAU Y (Si/Al = 195) elle est de 241 °C. Comme autres exemples, on peut citer les températures de désorption de : bentonite (275 °C) > laponite (202 °C)  $\approx$  clinoptilolite (200 °C).

Xi *et al.* ont étudié les températures de désorption du dibenzo-p-furanne (sans chlore) de sept sortes de zéolithes siliciques avec des cations  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  par la méthode TPD [Xi2003]. Les énergies de désorption du dibenzo-p-furanne sur les zéolithes  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont plus élevées que celles des zéolithes  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ .

Guan *et al.* ont étudié l'adsorption et la désorption de la Dibenzo-p-dioxine sur différents matériaux inorganiques dont les zéolithes de type mordenite et NaY [Guan2005]. Pour les zéolithes, l'adsorption est bien due au confinement dans les pores et les températures de désorption sont de 450-470 °C selon les zéolithes.

Les résultats obtenus en thermogravimétrie (résultats présentés précédemment dans le Chapitre 3 de ce mémoire) montrent, après 250 °C, deux pertes de masse distinctes attribuables à la désorption de la 2,3-DCDD. On peut supposer que la première perte, qui se produit à partir de 280 °C, correspondrait à la libération de la surface externe, et la seconde à partir de 370 °C, à la désorption des micropores.

La désorption thermique de zéolithes ayant adsorbé des fumées d'incinérateur peut conduire à des résultats différents concernant une possible dégradation des dioxines liée à la température et à la présence d'autres composés. Aussi des travaux complémentaires sont nécessaires pour mieux cibler les températures de thermo-désorption des différents congénères pour avoir une désorption sélective et sans dégradation des dioxines, si possible.

## IV-4.5. Design du dispositif

### IV-4.5.1. Concept de base

Le dispositif utilise la même base que celui décrit dans la norme EN 1948-1, c'est à dire le système de prélèvement modifié utilisé pour les campagnes de prélèvement sur terrain. Il vise l'adsorption des dioxines et les furanes, directement en phase gazeuse ou en présence de solvant, sur des zéolithes contenues dans des cartouches.

Un schéma simplifié de fonctionnement de ce type d'appareil est donné sur la Figure 87. Il faut que le dispositif permette la thermo-désorption des cartouches utilisées lors de l'adsorption. Après la désorption à hautes températures, les dioxines sont transportées à travers les lignes de transfert vers le système d'analyse. La condensation des dioxines est minimisée en choisissant un matériel, une température et un diamètre interne appropriés pour les lignes de transfert. On propose, par exemple, de la silice et de maintenir ces lignes à des températures entre 200 et 300 °C. L'utilisation de l'Hélium comme gaz vecteur pour assurer le transport des dioxines est recommandé. L'analyse (identification et quantification) en ligne des composés pourrait se composer d'un chromatographe en phase gaz et d'un spectromètre de masse.

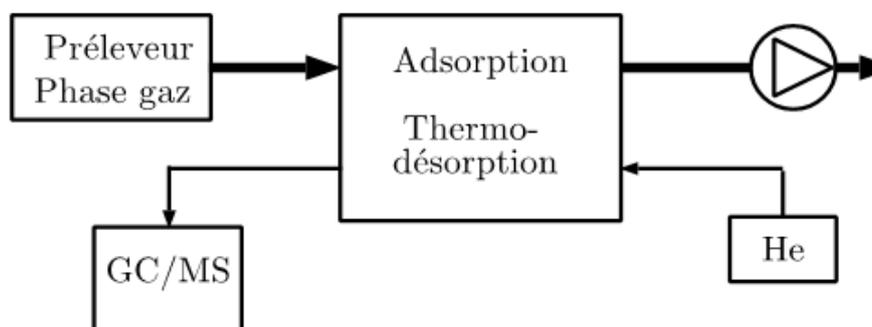


Figure 87 : Schéma général de fonctionnement du dispositif de terrain

Pour répondre à la demande des autorités (contrôle des émissions) et des besoins de l'exploitant (conduite et réglage du procédé), il est prévu que le dispositif de terrain produise une information toutes les 24-48 heures. La plus grande partie de ce temps, le dispositif est en mode prélèvement alors que la désorption et l'analyse ne dure que 1-2 heures au maximum.

#### IV-4.5.2. Dispositif adapté à l'adsorption en phase gaz

Dans ce paragraphe, nous proposons un dispositif de terrain basé sur une adsorption en phase gaz, bien que ce type d'adsorption des dioxines sur les zéolithes de type FAU13X Na soit peu efficace. Ce dispositif vient en substitution de la cartouche de XAD-2 (Figure 88). Il comporte une adsorption en cascade sur deux cartouches contenant deux zéolithes différentes, comme décrit précédemment.

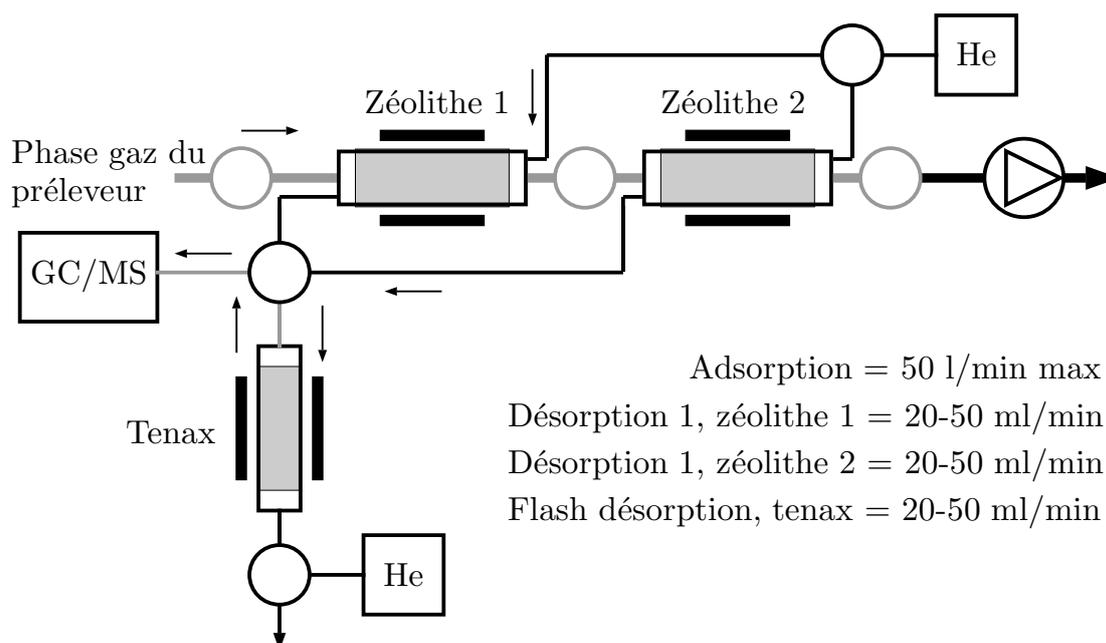


Figure 88 : Dispositif de mesure proposé pour l'adsorption en phase gaz

Ce dispositif permet les fonctions :

- Adsorption de la phase gazeuse dynamique dans une première cartouche de zéolithe notée zéolithe 1 (durée maximale de 24-48 heures).
- Adsorption dans une seconde cartouche de zéolithe, notée zéolithe 2, de la phase gazeuse dynamique résultant du passage dans la première (en même temps que l'étape précédente).
- Première désorption de la cartouche zéolithe 1 vers le piège Tenax refroidi (durée maximale de 20 min).
- « Flash » désorption du piège Tenax vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC).
- Première désorption de la cartouche zéolithe 2 vers le piège Tenax refroidi (durée maximale de 20 min).
- « Flash » désorption du piège Tenax vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC).

Le flux gazeux de prélèvement passe au travers des deux cartouches d'adsorbant placées en série. Lors de la première désorption, le flux d'He est distribué successivement aux cartouches grâce à une vanne multivoie et des lignes de transfert chauffées. De plus, trois électrovannes placées sur la ligne de prélèvement sont nécessaires pour répartir le flux d'He entre les diverses cartouches et diriger le flux désorbé vers le piège « cold trap ». Une autre vanne multivoie est nécessaire pour que le flux de « flash » désorption du piège « cold trap » soit dirigé vers le GC/MS. La « flash » désorption du piège « cold trap » utilise un module à effet Peltier, contrairement aux cartouches de zéolithes pour lesquelles un dispositif de chauffage classique est suffisant.

Deux entrées/sorties au niveau des cartouches d'adsorbant permettent de séparer : (1) l'entrée et la sortie du flux de prélèvement pour l'adsorption et (2) l'entrée en contre-flux d'He et la sortie du flux de première thermo-désorption (Figure 88). En effet, ces deux flux possèdent des caractéristiques différentes (le débit et le type de la ligne de transfert). Pour assurer un grand débit (de l'ordre de  $50 \text{ l} \times \text{min}^{-1}$ ), la ligne de prélèvement conserve la même verrerie que celle du préleveur standard. Par contre, pour les flux des premières et « flash » désorptions des lignes chauffées en silice, comme celles utilisées pour liaison entre un thermo-desorbiteur et un chromatographe en phase gaz, sont utilisées. Trois vannes d'isolation sont nécessaires sur la ligne d'adsorption. Pour les flux de premières et « flash » désorptions, le nombre d'électrovannes est de deux au total.

Les débits à assurer (voir Figure 88) sont donnés à titre indicatif en se basant sur la norme EN 1948-1 pour la fonction d'adsorption et sur les caractéristiques typiques d'un thermo-désorbiteur pour les fonctions de thermo-désorption.

Ce schéma n'intègre pas une possible cartouche de type filtre (dont les adsorbants ne sont pas analysés) placée en entrée. De plus, ce dispositif peut être étendu à plus de deux cartouches en cascade afin d'augmenter la spécificité d'adsorption.

#### IV-4.5.3. Dispositif adapté à l'adsorption en phase liquide

Dans le cadre de l'adsorption en phase liquide, qui a montré de très bons résultats au laboratoire sur les zéolithes de type FAU13X, une solution relativement simple à mettre en

œuvre doit être trouvée. Dans ce dispositif, du solvant doit être utilisé. Le flux de gaz dans le solvant doit voir successivement plusieurs adsorbants différents. Il semblerait plus judicieux que le solvant soit renouvelé à chaque prélèvement.

Les PCDD/PCDF sont très peu solubles dans l'eau, cependant ils possèdent une haute solubilité dans les huiles et les solvants organiques de faible polarité [Crummett1973]. Cette solubilité dans le solvant est différente selon l'isomère. On donne en exemple dans le Tableau 19 les solubilités de la 2,3,7,8-TCDD et l'OCDD dans quelques solvants [Esposito1980].

**Tableau 19 : Solubilité de la 2,3,7,8-TCDD et de l'OCDD dans divers solvants à 25 °C [Esposito1980], [INSERM2000]**

Solvant	Solubilité (g × l <sup>-1</sup> ) 2,3,7,8-TCDD	Solubilité (g × l <sup>-1</sup> ) OCDD
o-Di chlorobenzène	1.8	1.83
Chlorobenzène	0.8	-
Anisole	-	1,73
Xylène	-	3,58
Tétrachloroéthylène	0.68	
Chloroforme	0.55	0.56
Benzène	0.47	-
Acétone	0.09	-
n-Octanol	0.048	-
Méthanol	0.01	-
Dioxane	-	0.38

En général les dioxines sont très stables. Toutefois elles changent chimiquement lorsqu'elles se trouvent en solution dans de l'isooctane ou du n-éthanol exposées aux UV : elles subissent une perchlorination catalytique [Keith1995]. Il faudra en tenir compte dans le dispositif de terrain.

La méthode de prélèvement par barbotage (absorption dans un solvant) a montré d'excellents rendements de capture pour les PCDD/PCDF et surtout les PCB, en comparaison aux adsorbants XAD-2 et PUF (mousse de polyuréthane). Il a été prouvé que l'isooctane présente à 0 °C une meilleure efficacité de piégeage que l'heptane et l'hexane [Fiani2006].

Nous proposons donc un prélèvement de l'effluent gazeux par barbotage dans un solvant. Puis, ce solvant de prélèvement est mis successivement en contact avec les différents adsorbants.

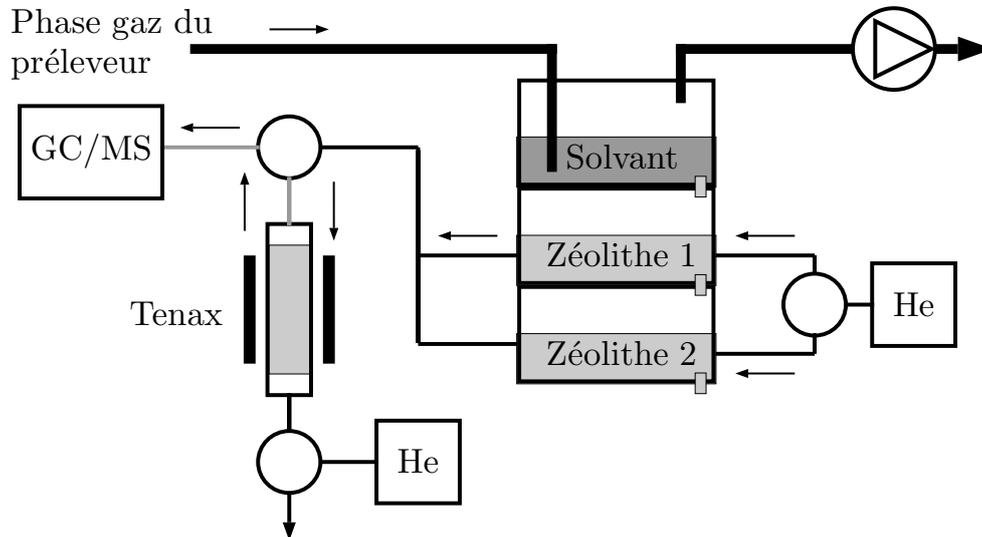


Figure 89 : Dispositif de mesure proposé pour l'adsorption en phase liquide

Le dispositif, schématisé dans la Figure 89, permet les fonctions :

- Barbotage dans un solvant (isooctane) avec dissolution des dioxines (durée maximale de 24-48 heures).
- Passage du solvant du barboteur dans la première cartouche de zéolithe notée zéolithe 1.
- Adsorption par la zéolithe 1 (durée maximale de 3 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption, en se basant sur les expériences d'adsorption au laboratoire).
- Passage du solvant de la première cartouche de zéolithe dans la seconde notée zéolithe 2.
- Adsorption par la zéolithe 2 (durée maximale de 3 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption, en se basant sur les expériences d'adsorption au laboratoire).
- Evacuation du solvant de la seconde cartouche.
- Première désorption de la cartouche zéolithe 1 vers le piège Tenax refroidi.
- « Flash » désorption du piège Tenax vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC).
- Première désorption de la cartouche zéolithe 2 vers le piège Tenax refroidi.
- « Flash » désorption du piège Tenax vers le GC/MS et analyse (durée maximale de 20 min, pour séparation par GC).

Le flux gazeux de prélèvement passe dans le solvant. Puis, le solvant se transfère du barboteur vers les différentes cartouches par gravité grâce à des électrovannes. Ensuite, pendant les étapes de thermo-désorption, les flux de première désorption sont dirigés vers le « cold trap » grâce à une vanne multivoie et des lignes de transfert en silice chauffées.

Les organes utilisés pour la « flash » désorption du « cold trap » sont identiques à ceux utilisés pour l'adsorption en phase gaz.

Ce dispositif sépare naturellement le flux d'adsorption du flux de désorption (Figure 89). Mécaniquement, il est plus simple que le précédent proposé pour l'adsorption en phase gaz. On conserve le même type de ligne de prélèvement en verre et assurant un grand débit. Pour la première thermo-désorption, le nombre d'électrovannes est aussi réduit et ne concerne que la connexion d'un même type de lignes, des lignes chauffées en silice. Trois vannes tout ou rien sont nécessaire pour la distribution par gravité du solvant.

Les températures et temps pour l'adsorption par barbotage et le temps de contact entre solvant et zéolithe pour l'adsorption sont à optimiser. Dans le cadre de la première désorption des cartouches de zéolithe, il faudra choisir une rampe avec des paliers de température adaptés pour éliminer en premier le solvant et d'autres composés plus volatils que les dioxines.

## IV-5. Conclusions

### Sur les résultats des campagnes de terrain

L'utilisation des matériaux sélectifs dans les méthodes de la norme EN 1948 doit être poursuivie. Les propriétés d'adsorption peuvent être comparées en provoquant un perçage de la cartouche contenant les adsorbants testés. C'est la seule méthode qui permette d'obtenir des informations sur la spécificité des matériaux vis-à-vis des congénères. Cependant, il est impératif de se placer dans des conditions systématiques de perçage en diminuant, par exemple, les quantités d'adsorbant dans les cartouches tests.

### Sur le concept d'un appareil de terrain

Les concepts de design d'appareil proposés permettent facilement l'extension du nombre de cartouches d'adsorption ainsi que la possibilité de placer en tête une cartouche de type filtre.

La compilation des résultats obtenus à l'heure actuelle nous fait tendre vers un dispositif d'adsorption en présence de solvant. Cette adsorption en phase liquide est privilégiée car l'adsorption en surface est limitée à une monocouche et le solvant tendrait à favoriser l'accessibilité aux micropores des dioxines. Ceci apporte une amélioration sur la spécificité d'adsorption micropores/surface et la maîtrise/reproductibilité des quantités adsorbées.

En plus des températures d'adsorption et de thermo-désorption, un dimensionnement du dispositif doit être réalisé pour déterminer les volumes de fumée à prélever, les quantités de zéolithes dans les cartouches et la quantité de solvant nécessaire.

#### Sur la désorption thermique des dioxines

Il est important de déterminer l'existence ou non de deux paliers distincts de température imputables à la désorption des dioxines de la surface externe et des micropores. Des travaux expérimentaux sont en cours utilisant le dispositif de laboratoire pour l'étude de l'adsorption en phase gazeuse décrit en début de chapitre. Après la mise au point du protocole, il faudra tester au moins deux à trois congénères de dioxines adsorbés sur les deux types de zéolithe, la FAU13X Na et La. Outre les températures de désorption à déterminer, il faudra s'assurer de l'intégrité des isomères après désorption thermique.

## IV-6. Références bibliographiques

**[BenAbda2015]** M. Ben Abda, O. Schäf, Y. Zerega, Ion exchange effect on asymmetric dioxins adsorption onto FAU-type X-zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 217 (2015) 178-183.

**[Bonvalot2013]** Bonvalot, L, Ben Abda, M, Zerega, Y. Stable and Adjustable Gaseous 2,3-DCDD Dioxin Source for Laboratory Scale Adsorption. *Organohalogen Compounds*, 75 (2013) 674-677.

**[Bonvalot2013a]** Lise Bonvalot, Etudes préalables à l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur une zéolithe pour la mesure à l'émission. Thèse d'Aix-Marseille Université, soutenue le 14 mai 2013, Marseille, France.

**[Bonvalot2015]** L. Bonvalot, M. Mercury and Y. Zerega, Experimental device for dioxin vapour generation: A steady and adjustable source of gaseous 2,3-DCDD, Chemosphere, 102 (2014) 48-54.

**[Bulot2015]** L. Bulot et al., Rapport intermédiaire ADEME, projet ADEME/CORTEA/METERDIOX+, 2015

**[CEN1948]** CEN, European Committee for Standardization, <http://www.cen.eu/> (consulté novembre 2015).

EN 1948-1:2006 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs

EN 1948-2:2006 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs

EN 1948-3:2006 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs

EN 1948-4:2010+A1:2013 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs

CEN/TS 1948-5:2015 ; Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs

**[CEN13284]** European Committee for Standardization. Standard EN 13284-2: Stationary source emissions - Determination of low range mass concentration of dust - Part 2: Automated measuring systems (2004).

**[CleanairEurope]** Cleanair Europe, France. <http://www.cleanaireurope.com/en> (consulté novembre 2105).

**[Clement2000]** M. Clément, S. Arzel, B. Le Bot, R. Seux, M. Millet, Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, Chemosphere, 40 (2000) 49-56.

**[Crummett1973]** W.B. Crummett, R.H. Stehl, Determination of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in various materials, *Environmental Health Perspectives*, 5 (1973) 17-25.

**[Donaldson2003]** J.D. Donaldson, S.M. Grimes, L. Mehta, A.J. Jafari, Application of Thermal Desorption to the Development of a Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method for the Determination of Toluene, Chlorinated Aromatic Hydrocarbons, and 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin in Combustion Emissions, *Journal of AOAC International* 86 (2003) 39-43.

**[Eisler2007]** R. Eisler, *Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals*, Elsevier Science, 2007.

**[ENVCA]** Environnement Canada (EC), organisation du gouvernement fédéral Canadien. Méthode de référence en vue d'essais aux sources : mesure des rejets de particules de sources fixes. <http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=Fr&n=CBA5BD1D-1&offset=4&toc=show> (consulté novembre 2105)

**[Esposito1980]** M.P. Esposito, T.O. Teirnan, F.E. Dryden, Dioxins, in: *Research Reporting Series, Environmental Protection Technologies*, U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio, USA, 1980.

**[Everaert2002a]** K. Everaert, J. Baeyens, J. Degève, Removal of PCDD/F from Incinerator Flue Gases by Entrained-Phase Adsorption, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52 (2002) 1378-1388.

**[Fiani2006]** E. Fiani, R. Perret, C. Ferrieres, Is the SRM for PCDD/F appropriate for PCB measurements ?, in: *Conférence Internationale sur les mesures de polluants à l'émission*, Paris, France, 2006, pp. 376-379.

**[Gehrke2001]** M. Gehrke, S. Kapila, P. Nam, V. Flanigan, A high efficiency all glass sampling and concentration device for adsorptive semivolatile organics, *Chemosphere*, 43 (2001) 479-483.

**[Gorlo1997]** D. Gorlo, L. Wolska, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Calibration procedure for solid phase microextraction—gas chromatographic analysis of organic vapours in air, *Talanta*, 44 (1997) 1543-1550.

[**Guan2005**] Y. Guan, Y. Liu, W. Wu, K. Sun, Y. Li, P. Ying, Z. Feng, C. Li, Dibenzodioxin Adsorption on Inorganic Materials, *Langmuir*, 21 (2005) 3877-3880.

[**Hagenmaier1987**] H. Hagenmaier, M. Kraft, H. Brunner, R. Haag, Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, *Environmental Science & Technology*, 21 (1987) 1080-1084.

[**INSERM2000**] INSERM, Dioxines dans l'environnement : Quels risques pour la santé?, in: Expertise collective Inserm, Les éditions Inserm, Paris, 2000, pp. 406.

[**ISO9096**] Organisation internationale de normalisation ; ISO 9096:2003, Émissions de sources fixes-Détermination manuelle de la concentration en masse de poussières. <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:9096:ed-2:v1:fr>

[**Keith1995**] L.H. Keith, M. Walker, Handbook of Air Toxics: Sampling, Analysis, and Properties, CRC Press 1995.

[**Lundin2005**] L. Lundin, S. Marklund, Thermal Degradation of PCDD/F in Municipal Solid Waste Ashes in Sealed Glass Ampules, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 3872-3877.

[**Mercury2011**] M. Mercury, R. Denoyel, M. Carette, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard and A. Janulyte, Selective adsorption of 2,3-DCDD and 1,2,3,4-TCDD on \*BEA, EMT, FAU and MFI-type zeolites as alternative adsorbents for on-line dioxin monitoring, *Adsorption*, 17 (2011) 747-758.

[**Mercury2011a**] M. Mercury et al., dans Méthodologie de mesure en ligne et en temps réel de dioxines/furannes par spectrométrie de masse. ADEME : Rapport final définitif (15 septembre 2011) Convention n° 06-74-C0015 (rapport interne).

[**Nicholl2006**] S.I. Nicholl, J.W. Talley, Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environmental applications, *Chemosphere*, 63 (2006) 132-141.

[**Rowe2009**] M.D. Rowe, J.A. Perlinger, Gas-phase cleanup method for analysis of trace atmospheric semivolatile organic compounds by thermal desorption from diffusion denuders, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 5940-5948.

[**Tobias2007**] D.E. Tobias, J.A. Perlinger, P.S. Morrow, P.V. Doskey, D.L. Perram, Direct thermal desorption of semivolatile organic compounds from diffusion denuders and gas chromatographic analysis for trace concentration measurement, *Journal of Chromatography A*, 1140 (2007) 1-12.

[**USEPAM5**] U.S. Environmental Protection Agency ; Method 5 - Particulate Matter (PM) <http://www3.epa.gov/ttnemc01/methods/method5.html>

[**Vogg1987**] H. Vogg, M. Metzger, L. Stieglitz, Recent Findings On the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration, *Waste Management & Research*, 5 (1987) 285-294.

[**Weber1999**] R. Weber, T. Sakurai, H. Hagenmaier, Formation and destruction of pcdd/pcdf during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators, *Chemosphere*, 38 (1999) 2633-2642.

[**Wilcox1956**] J.D. Wilcox, Isokinetic Flow and Sampling, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 5 (1956) 226-245.

[**Woolfenden2010**] E. Woolfenden, Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air: Part 1: Sorbent-based air monitoring options, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 2674-2684.

E. Woolfenden, Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 2685-2694.

[**Worrall2007**] K. Worrall, A. Newton, R. Rao, The analysis of dioxins and furans using HRGC-HRMS with the AUTOSPEC-ULTIMA NT, in: *Application Note*, Waters Corporation, Manchester, UK, 2007.

[**Xi2003**] H. Xi, Z. Li, H. Zhang, X. Li, X. Hu, Estimation of activation energy for desorption of low-volatility dioxins on zeolites by TPD technique, *Separation and Purification Technology*, 31 (2003) 41-45.

[**Yang1999**] R.T. Yang, R.Q. Long, J. Padin, A. Takahashi, T. Takahashi, Adsorbents for Dioxins: A New Technique for Sorbent Screening for Low-Volatile Organics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2726-2731.



# Conclusion et perspectives

Force est de constater que les taux des dioxines et furanes à l'émission des sources fixes, en général, et des incinérateurs, en particulier, ont considérablement diminué de nos jours. Ce changement est dû non seulement à la stricte réglementation, mais aussi aux progrès technologiques permettant de fortement réduire la formation des PCDD/PCDF lors de procédés de combustion. Malgré cela, un dispositif de terrain permettant de mesurer en temps réel des quantités des PCDD/PCDF dans les fumées est d'un très grand intérêt d'un point de vue sociétal et pour l'exploitant de l'unité d'incinération. Les matériaux utilisés dans ce dispositif doivent montrer une spécificité d'adsorption, contrairement aux adsorbants classiques utilisés dans les normes pour le prélèvement.

Le but de cette thèse était d'étudier l'efficacité de plusieurs types de matériaux pour l'adsorption spécifique d'isomères toxiques de dioxines et furanes. Dans les expériences d'adsorption en phase liquide au laboratoire, il avait été montré que la FAU13X Na permettait l'adsorption d'isomères de dioxines de petite tailles jusqu'à la 2,3,7,8-TCDD. En effectuant l'échanges du cation  $\text{Na}^+$  par le cation  $\text{La}^{3+}$ , nous avons « ouvert la porte » de cette zéolithe aux isomères de PCDD/PCDF les plus substitués, c'est à dire jusqu'à l'OCDD, avec des affinités et capacités d'adsorption aussi importantes. Cette sélectivité n'est pas limitée à la géométrie. La nature et le positionnement des cations de compensation jouent aussi un rôle très important dans l'adsorption. Le rapport Si/Al, et donc la composition chimique, ainsi que la mise en forme, interviennent également dans l'efficacité d'adsorption des zéolithes. Ces résultats et conclusions ont été tirés de l'interprétation d'isothermes d'adsorption.

Des méthodes de caractérisation poussées nous ont apporté de nombreuses informations très intéressantes sur les mécanismes d'adsorption. La RMN du proton nous a montré que le solvant, l'isooctane, est bien adsorbé dans les pores de la zéolithe de type FAU13X. En effet, bien que les surfaces de la zéolithe soient polaires et l'isooctane très peu polaire, ce dernier est polarisable : il peut donc rentrer dans les pores en entraînant la dioxine. Même avec de

très faibles quantités adsorbées de dioxines, la RMN DNP a permis de s'assurer que l'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD s'est réalisée dans les pores de la FAU13X La sans dégradation de la molécule. Les enthalpies d'adsorption ont été mesurées en augmentant au fur et à mesure la quantité d'adsorbat. Outre les fortes affinités expliquées par les valeurs mesurées (pour la 2,3-DCDD et la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X Na et la FAU13X Na, respectivement), ceci a permis de montrer que le solvant se déplace dans les pores pour laisser la place aux dioxines.

L'effet de l'humidité sur l'efficacité de la FAU13X Na dans l'adsorption de dioxines a été aussi étudié en phase liquide. Les résultats ont montré qu'une faible présence d'eau dans la FAU avant utilisation ne modifie pas l'affinité et la capacité d'adsorption dans le domaine de concentration étudié. Ceci est très intéressant quant à leur utilisation pour le prélèvement de fumées contenant de l'eau.

Seules des études préliminaires avec des matériaux de type MOF ont été menées. En appliquant le même protocole que celui utilisé avec les zéolithes, les résultats montrent une efficacité comparable à celle de la \*BEA. Cependant, leur utilisation nécessitera d'adapter le protocole aux MOF, du fait de leur sensibilité à la température et surtout à l'eau.

Les matériaux sélectionnés lors de ces études en phase liquide, ont aussi été testés en phase gazeuse dynamique, lors de campagnes de prélèvement sur une unité d'incinération. Dans le contexte de terrain, la matrice des gaz est complexe : elle contient, non seulement, tous les congénères toxiques et non toxiques de dioxines et furanes mais aussi un large ensemble de composés non maîtrisés.

Nous avons voulu conserver les méthodes de la norme EN 1948 et les appliquer dans cette étude. La seule possibilité d'étudier l'adsorption spécifique de congénères est (1) de provoquer le perçage de la cartouche d'adsorbant à tester et (2) mesurer les quantités de congénères adsorbés et de ceux non adsorbés. Pour cela, nous avons choisi un point de prélèvement situé entre deux unités de filtrage. Ceci a permis d'obtenir des quantités de congénères toxiques plus élevées qu'en sortie de cheminée, mais pas suffisantes pour provoquer systématiquement un perçage. Grâce aux deux lignes de cartouches d'adsorbant en parallèle, nous avons pu comparer deux adsorbants avec un même flux d'émission. Cependant, des comparaisons n'ont pas pu être faites entre deux prélèvements, du fait de profils de congénère différents.

Les résultats des campagnes de terrain ont été difficiles à interpréter. Cependant, ils ont permis de confirmer une partie de ceux obtenus en phase liquide concernant la sélectivité de certains matériaux. Ainsi, la sélectivité de la FAU13X Na par rapport à la \*BEA, vis à vis d'isomères de petites tailles (inférieures ou égales à la celle de la 2,3,7,8-TCDD), a été confirmée en phase gaz dynamique.

Le protocole utilisé devra être conservé pour des campagnes futures. En revanche, il sera impératif de d'assurer le perçage systématique de la cartouche d'adsorbant à tester.

Les perspectives de cette thèse concernent la conception d'un dispositif de terrain pour la mesure en ligne des PCDD/PCDF à l'émission des sources fixes. Deux concepts ont été proposés à la fin de cette thèse. Ils intègrent un étage d'adsorption et de thermo-désorption, suivit d'un étage d'analyse GC/MS. De nombreuses études devront encore être menées au laboratoire pour valider ces étages. A ce jour, le concept d'adsorption par barbotage avec un solvant semble le plus efficace pour l'adsorption spécifique des dioxines. Il convient donc d'effectuer une étude technique de faisabilité plus approfondie, pour une éventuelle industrialisation d'un tel dispositif.