

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 – Contexte et problématique des dioxines	7
1 Généralités.....	7
1.1 Définition	7
1.2 Propriétés physico-chimiques.....	9
1.3 Toxicité.....	10
2 Production et émission de dioxines	12
2.1 Contexte réglementaire	12
2.2 Évolution du taux d'émission de dioxines.....	13
2.3 Synthèse	14
2.4 Voies de contamination pour l'humain	15
2.5 Contamination de l'environnement.....	17
3 Réglementations relatives aux émissions de dioxines	21
3.1 Contexte général	21
3.2 Textes relatifs à l'incinération des déchets	22
3.3 Synthèse sur la réglementation.....	24
4 Incinération.....	25
4.1 Incinération : principe	25
4.2 Incinération : techniques	27
4.3 Diminution de la quantité de dioxines émises	27
5 Analyse des dioxines à l'émission	32
5.1 Analyse des dioxines à l'émission : NF EN 1948	32
5.2 Analyse des dioxines à l'émission : Méthode N° 23 de l'US EPA	39
5.3 Appareils de prélèvement semi continu	40
5.4 Analyse en temps réel.....	41
6 Conclusion	43
7 Références bibliographiques.....	43
Chapitre 2 – Objectifs et méthodes pour la détection de dioxines en phase gazeuse	57
1 Présentation générale des objectifs.....	57
2 Justification de l'utilisation de la thermo-désorption	59
2.1 Composés carbonés.....	60
2.2 Adsorbants inorganiques	61
2.3 Polymères organiques.....	61

2.4	Détails des adsorbants utilisés	62
2.5	Choix d'un adsorbant pour les dioxines.....	63
3	État de l'art sur le choix du matériau	64
3.1	Présentation des zéolithes	64
3.2	Caractéristiques principales.....	65
3.3	Adsorption de dioxines sur des zéolithes	66
3.4	Détails des zéolithes utilisées	67
4	Fonctionnement général de l'appareil	68
4.1	Couplage thermo-désorbeur / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (TD/GC/MS).....	69
4.2	Adaptation du couplage TD/GC/MS.....	71
5	Relation Écoulement/adsorption	74
6	Choix de la dioxine « sonde ».....	77
7	Source dioxine	78
8	Conclusion	79
9	Références bibliographiques.....	80
Chapitre 3 – Études préalables à l'adsorption : Écoulement en flux inerte		89
1	Écoulement en milieu poreux	90
1.1	Définitions générales	90
1.2	Caractéristiques associées à l'écoulement	94
2	Dispositif expérimental et protocole	107
2.1	Présentation globale	107
2.2	Première configuration : quantification des pertes de charge	109
2.3	Deuxième configuration : régularité de l'empilement et compressibilité du gaz	111
2.4	Troisième configuration : écoulements dans une cartouche standard	113
3	Résultats.....	114
3.1	Protocoles de mesure	114
3.2	Tubes commerciaux	115
3.3	Caractérisation des différentes configurations à vide	117
3.4	Effets de compressibilité	120
3.5	Établissement de modèles d'écoulement	124
3.6	Vers l'adsorption sur site : transposition en condition réelle	140
4	Conclusion	144
5	Références bibliographiques.....	144
Chapitre 4 – Études préalables à l'adsorption : Source de dioxines gazeuses		151
1	Étalons gazeux.....	151

1.1	Méthodes statiques	152
1.2	Méthodes dynamiques	152
2	Générateur de dioxine en phase gazeuse mis en place.....	157
2.1	Conception du générateur	157
2.2	Quantification	158
3	Résultats expérimentaux	159
3.1	Variation en fonction de la température.....	159
3.2	Influence du débit de génération	161
3.3	Influence de la pression du système	162
3.4	Influence de la nature du gaz vecteur	163
3.5	Répétabilité du taux de génération.....	164
4	Principe de fonctionnement	165
4.1	Fonctionnement général.....	165
4.2	Sublimation de la dioxine	166
4.3	Diffusion dans la cellule de génération	167
4.4	Transfert à travers la membrane	168
4.5	Détermination des paramètres expérimentaux	170
4.6	Détermination du taux de génération théorique.....	171
5	Perspectives et amélioration du système de génération.....	172
5.1	Contrôle de la concentration et du débit de sortie.....	173
5.2	Génération en phase gazeuse de 1,2,3,4-TCDD.....	174
5.3	Complexification de la matrice	175
6	Conclusion	175
7	Références bibliographiques.....	176
Chapitre 5 – Étude d’adsorption en laboratoire et sur site		183
1	Adsorption en laboratoire	183
1.1	Dispositif d’adsorption et d’analyse.....	183
1.2	Tubes adsorbants.....	185
1.3	Étalonnage.....	188
1.4	Adsorption des dioxines phase gazeuse.....	193
1.5	Caractérisation des matériaux utilisés	197
1.6	Vérification de l’adsorption par spectroscopie UV/VIS	202
1.7	Synthèse des résultats et perspectives	209
2	Adsorption du site : campagne de prélèvement.....	212
2.1	Choix de la méthode de prélèvement	212
2.2	Adaptation du système de prélèvement	213
2.3	Préparation du dispositif : verrerie et adsorbants.....	214

2.4	Extraction/purification et identification/quantification	215
2.5	Prélèvements sur site	217
2.6	Résultats.....	222
3	Conclusion	229
4	Références bibliographiques.....	229
Conclusion générale.....		233
Annexe 1 – Détails des configurations 2 et 3 du dispositif expérimental pour la détermination des écoulements dans les milieux poreux		237
Annexe 2 – Techniques de caractérisation.....		239
Annexe 3 – Fiche PDF de la FAU [NaX]		251

Liste des figures

Figure 1-1 : Formules semi-développées des PCDD et PCDF	7
Figure 1-2 : Définitions des différentes longueurs caractérisant les dioxines	8
Figure 1-3 : Émissions atmosphériques de PCDD/F en France par secteur d'émission [CITEPA 2012]	13
Figure 1-4 : Secteurs responsables de la production de dioxine en 2012 [CITEPA_2012]	14
Figure 1-5 : Classe d'aliment contribuant à l'exposition en PCDD/F en 2005	16
Figure 1-6 : Schéma d'une UIOM standard	26
Figure 1-7 : Prélèvement par la méthode à dilution	35
Figure 1-8 : Prélèvement par la méthode à sonde refroidie	36
Figure 1-9 : Prélèvement par la méthode filtre/condenseur avec division du flux	37
Figure 2-1 : Schéma de principe du dispositif de laboratoire basé sur le déroulement de la norme NF EN 1948	57
Figure 2-2 : Structure d'une bille de résine XAD2 et principe d'adsorption [Sigma]	63
Figure 2-3 : Image au microscope optique de la résine XAD2	63
Figure 2-4 : Assemblage des tétraèdres TO4	64
Figure 2-5 : Structure de la zéolithe de type MFI	67
Figure 2-6 : Différentes cages formant la faujasite a) double cycle à six tétraèdres b) cage β c) supercage	68
Figure 2-7 : Principe de la thermo-désorption	70
Figure 2-8 : Schéma du système analytique	71
Figure 2-9 : Différents phénomènes intervenant dans l'adsorption	74
Figure 2-10 : Phénomène de transport de la dioxine suivant sa position (proche ou éloignée du grain adsorbant)	75
Figure 2-11 : 2,3,7,8-TCDD et 2,3-DCDD	77
Figure 3-1 : Représentation de la double porosité pour un lit de particules poreuses	91
Figure 3-2 : Représentation de la tortuosité a) tortuosité dans le cas d'un pore b) tortuosité inter-granulaire	91
Figure 3-3 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la température	95
Figure 3-4 : Schéma représentant l'écoulement d'un fluide d'un point A à un point B	98
Figure 3-5 : Représentation des différentes relations d'écoulement dans un milieu poreux	105
Figure 3-6 : Schéma de la composition générale du dispositif de mesure	108
Figure 3-7 : Système d'acquisition des données (configuration 2)	109
Figure 3-8 : Montage expérimental, configuration 1	109
Figure 3-9 : Schéma de la pièce en plexiglas	112
Figure 3-10 : Schéma d'un capteur de pression	113

Figure 3-11 : Cartouche de prélèvement contenant l'adsorbant en particule.....	113
Figure 3-12 : Sélection des données pour effectuer les moyennes.....	115
Figure 3-13: Chutes de pression linéiques pour les différents tubes commerciaux.....	116
Figure 3-14 : Perte de charge dans un tube vide	118
Figure 3-15 : Perte de charge pour la configuration 1 avec le système de maintien du lit ...	119
Figure 3-16 : Perte de charge pour la configuration 2 avec le système de maintien du lit ...	119
Figure 3-17 : Pertes de charge pour la cartouche en verre vide	120
Figure 3-18 : Profils de pression pour les cinq capteurs de la cellule	121
Figure 3-19 : Chutes de pression linéiques entre les capteurs deux à deux de la cellule instrumentée	121
Figure 3-20 : Pression mesurée en fonction de la position du capteur sur la cellule de mesure	122
Figure 3-21 : Pression modifiée par la masse volumique en fonction de la position du capteur sur la cellule de mesure.....	123
Figure 3-22 : Chutes de pression linéiques obtenues pour différentes longueurs de lits de billes en verre (configuration 1)	123
Figure 3-23 : Image au microscope optique des billes de verre.....	124
Figure 3-24: Gradients de pression pour trois tubes de billes	125
Figure 3-25 : Gradient de pression, entraînées par un lit de billes (1 mm) et comparaison avec les résultats pour l'équation d'Ergun à différentes porosités.....	126
Figure 3-26 : Gradients de pression pour différentes granulométrie de zéolithe MFI [silicalite-1]	127
Figure 3-27 : Gradients de pression engendrés par les grains de MFI [silicalite-1] B et C et billes de verre.	128
Figure 3-28 : Image MEB des grains de MFI [silicalite-1] A (a) et B (b) (réalisées par Jean Daou, UHA).....	129
Figure 3-29 : Comparaison entre les pertes de charge théoriques et expérimentales pour les grains de MFI [silicalite-1].....	131
Figure 3-30 : Images MEB (Jean Daou, UHA) a deux grossissements de la surface d'un grain de MFI [silicalite-1]	132
Figure 3-31 : Comparaison des pertes de charge entraînées par la MFI [silicalite-1] et FAU [NaX].....	134
Figure 3-32 : Images MEB (Jean Daou, UHA) de a) FAU [NaX] A, b) FAU [NaX] A, c) MFI [silicalite-1] A, d) MFI [silicalite-1] B.....	135
Figure 3-33 : Pertes de charge linéiques obtenues pour différentes formes de particule	137
Figure 3-34 : Image MEB de la surface d'une bille de FAU [NaX] sans liant (Jean Daou, UHA)	139

Figure 3-35 : Pertes de pression linéiques pour différents adsorbants dans la cartouche en verre	141
Figure 3-36 : Pertes de charge prévisionnelles pour les grains de FAU [NaX]	143
Figure 4-1 : Système de génération de la dioxine en phase gazeuse	158
Figure 4-2 Génération de la 2,3-DCDD en fonction de la température [Mercury 2010]	160
Figure 4-3 : Taux de génération en fonction de la température (représentation logarithmique)	160
Figure 4-4 : Taux de génération de la 2,3-DCDD en fonction du débit de génération	161
Figure 4-5 : Génération de 2,3-DCDD en fonction de la pression	162
Figure 4-6 : Génération de 2,3-DCDD en fonction de la nature du gaz vecteur	164
Figure 4-7 : Fonctionnement général du système de génération	166
Figure 4-8 : Image MEB d'une membrane PTFE [millipore]	169
Figure 4-9 : Taux de génération de la 2,3-DCDD et la 1,2,3,4-TCDD à 95 °C, 2 bars, 50 mL.min ⁻¹ d'azote	174
Figure 5-1 : Calibration Solution Loading Rig [Markes]	189
Figure 5-2 : Variation de l'aire obtenue pour l'étalon interne (DD) déposé sur l'adsorbant. .	192
Figure 5-3 : Résultats des étalonnages externes pour les différents lits adsorbants	193
Figure 5-4 : Quantité de 2,3-DCDD piégée sur différents adsorbants en fonction du volume prélevé	195
Figure 5-5 : Quantité de 2,3-DCDD piégée sur différents adsorbants en fonction de la quantité de dioxine ayant traversée le tube	195
Figure 5-6 : Tubes de TD. Billes de FAU [NaX] sans liant (en haut) et de Tenax TA (en bas).	197
Figure 5-7 : Isotherme d'adsorption pour les différents types de FAU [NaX], avec et sans liant, partie adsorption	198
Figure 5-8: Diffractogramme des différentes zéolithes de type FAU [NaX]	200
Figure 5-9 : Analyse thermogravimétrique	201
Figure 5-10 : Schéma de principe d'une sphère d'intégration comme utilisée dans le spectrophotomètre	202
Figure 5-11 : Spectre d'absorption UV de la 2,3-DCDD solide dans MgO et spectre obtenu pour MgO seul	204
Figure 5-12 : Représentation de Kubelka-Munk de la 2,3-DCDD dans MgO	205
Figure 5-13 : Isotherme d'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD sur de la FAU [NaX] en poudre (réalisée par M. Mercury)	206
Figure 5-14 : Absorbances obtenues pour la FAU [NaX] en poudre après contact avec l'isooctane et pour une adsorption en phase liquide de 2,3-DCDD (expériences réalisées par M. Mercury)	206

Figure 5-15 : Représentation de Kubelka-Munk de la 2,3-DCDD adsorbée par la FAU [NaX] en poudre, adsorption en phase liquide dans l'isooctane (expériences réalisées par M. Mercury).	207
Figure 5-16 : Absorbances obtenues pour la FAU [NaX] en billes sans liant sans et avec adsorption en phase gazeuse de 2,3-DCDD)	208
Figure 5-17 : Représentation de Kubelka-Munk de la 2,3-DCDD adsorbée par la FAU [NaX] en bille, adsorption en phase gazeuse	208
Figure 5-18 : Représentation de Kubelka-Munk pour les adsorptions en phase liquide et en phase gazeuse.	209
Figure 5-19 : Train de prélèvement utilisé pour les campagnes sur site	213
Figure 5-20 : Tube de Pitot S a) embout du tube de Pitot, b) schéma de principe	219
Figure 5-21 : Positionnement des cartouches pour les 26 et 27 juillet 2011	221
Figure 5-22 : Profils de concentration pour chaque congénère en fonction de la cartouche d'adsorbant.	224
Figure 5-23 : Profils de concentration pour les cartouches de la ligne de prélèvement FAU [NaX], 27 juillet 2011.	225

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Nomenclature des PCDD et PCDF	8
Tableau 1-2 : Distinction des PCDD selon leur taille [Jager 2004]	8
Tableau 1-3 : Propriétés chimiques de différents congénères	9
Tableau 1-4 : Facteur d'équivalent toxique des PCDD/F. Les valeurs qui diffèrent dans les recommandations de l'OTAN sont entre parenthèses.	10
Tableau 3-1 : Calcul de la porosité en fonction des diamètres de particules et de tube	92
Tableau 3-2 : Calcul de la porosité en fonction des diamètres équivalents de particules et de tube (cylindres)	93
Tableau 3-3: Relation entre porosité et sphéricité [Brown 1986]	94
Tableau 3-4 : Différentes relations du nombre de Reynolds dans le cas d'un milieu poreux	100
Tableau 3-5 : Caractéristiques des tubes adsorbants commerciaux	116
Tableau 3-6 : Principales grandeurs caractéristiques pour le tube vide	118
Tableau 3-7 : Granulométries de la zéolithe utilisées	127
Tableau 3-8 : Valeurs de perméabilité et coefficient inertiel pour différentes granulométries de MFI [silicalite-1]	127
Tableau 3-9 : Masse volumique et porosité pour les différentes granulométries de MFI [silicalite-1]	129
Tableau 3-10 : Résultats porosité et sphéricité des grains de zéolithe	131
Tableau 3-11 : Calcul de la porosité des différents lits, par le biais de la masse et par la relation de Dixon	137
Tableau 3-12 : Caractérisation des différentes mises en forme de FAU [NaX]	138
Tableau 3-13: Comparaison entre les différents perméabilités et coefficients inertiels	139
Tableau 3-14: Porosité et nombre de Reynolds pour plusieurs lits poreux	141
Tableau 3-15 : Perméabilité et coefficients inertiels pour les différents lits adsorbants dans la cartouche de prélèvement (configuration 3) comparés à ceux obtenus avec la configuration 1/	142
Tableau 4-1 : Calcul des concentrations obtenues pour un débit total de 200 mL.min ⁻¹	162
Tableau 4-2: Estimation de la répétabilité du taux de génération	164
Tableau 4-3 : Pression de vapeur saturante de la 2,3-DCDD à différentes températures....	167
Tableau 4-4 : Détermination de P1 et du coefficient de diffusion	171
Tableau 4-5 : Résultats de génération pour une variation de température (N2, 2 bars)	172
Tableau 4-6 : Résultats de génération pour une variation de pression (N2, 95 °C)	172
Tableau 4-7 : Résultats de génération pour une variation de nature de gaz (2 bars, 95 °C)	172
Tableau 4-8 : Variation de débit / de concentration	173
Tableau 5-1 : Conditions opératoires du système analytique	185

Tableau 5-2: Comparaison d'adsorption de dioxine entre tube vide en inox et tube contenant des extrudés de zéolithe de FAU [NaX].....	186
Tableau 5-3: Comparaison d'adsorption de dioxine entre tube vide en verre et tube contenant des billes de zéolithe de FAU [NaX].....	187
Tableau 5-4 : Détails des concentrations des solutions étalons.....	190
Tableau 5-5 : Résultats des adsorptions sur différents lits	196
Tableau 5-6 : Comparaison des conditions d'écoulement lors de l'adsorption en laboratoire par rapport à l'adsorption sur site.....	196
Tableau 5-7 : Caractéristiques des billes de FAU [NaX].....	198
Tableau 5-8 : Détermination de la concentration de 2,3-DCDD dans les billes de FAU [NaX].....	209
Tableau 5-9: Rendement d'extraction pour différentes méthodes Soxhlet.....	217
Tableau 5-10 : Résultats obtenus le 26 juillet 2011	223
Tableau 5-11 : Résultats obtenus le 27 juillet 2011	223
Tableau 5-12 : Résultats obtenus le 28 juillet 2011	223
Tableau 5-13 : Résultats du prélèvement du 24 juillet 2012	226
Tableau 5-14 : Résultats du prélèvement du 25 juillet 2012	227
Tableau 5-15 : Résultats du prélèvement du 26 juillet 2012	227

Abréviations et nomenclature

Abréviations

2,3-DCDD	2,3-dichlorodibenzo-p-dioxine
2,3,7-TrCDD	2,3,7-trichlorodibenzo-p-dioxine
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine
AES	Atomic Emission Spectrometry / Spectrométrie d'Emission Atomique
AMESA	Adsorption MMethod for SAMpling of dioxins and furans
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AFNOR	Agence Française de NORmalisation
Ah	Récepteur Aryl Hydrocarbone
Arnt	Enzyme permettant la traduction du message génétique en protéines
ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
CEN	Comité Européen de Normalisation
CP	Campagne de Prélèvement
CSLR	Calibration Solution Loading Rig
CYP 450	Cytochrome P450, enzyme dont la fonction principale est de catalyser l'oxydation (métabolisation) de composés organiques. Ces cytochromes s'expriment particulièrement au niveau du foie.
BTX	Benzène, Toluène, Xylène
CET1	Centre d'Enfouissement Technique de classe 1
COV	Composé Organique Volatil
DD	Dibenzo-p-dioxine
DECS	Dioxins Emissions Continuous Sampling
dl-PCB	<i>dioxin like</i> PCB
DMS	Dioxin Monitoring System
DRX	Diffraction de Rayons X
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry / Chromatographie en phase Gazeuse/Spectrométrie de Masse

HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HAPH	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique Halogéné
HRGC/HRMS	High Resolution Gas Chromatography/ High Resolution Mass Spectrometry / Chromatographie en phase Gazeuse Haute Résolution/Spectrométrie de Masse Haute Résolution
Hsp90	Protéine qui joue en temps normal un rôle de protection du bon repliement tridimensionnel des protéines animales en dépit des chocs thermiques (Hsp : heat shock protein/90 : poids moléculaire)
I-TEF	International Toxic Equivalent Factor / Facteur d'Equivalent Toxique International
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OTAN	Organisation du Traité de l'Atlantique Nord
NO _x	Oxydes d'azote (N ₂ O ₅ , NO ₂ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₃ , NO, N ₂ O)
PCB	Polychlorobiphényle
PCDD	Polychlorodibenzoparadioxine
PCDF	Polychlorodibenzofuranne
PCDD/F	Polychlorodibenzoparadioxine et Polychlorodibenzofuranne
POP	Polluants Organique Persistant
PSI	Pound per Square Inch /livre par pouce carré (1 PSI = 6894,76 Pa)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
REMPI MS	Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometer
SP	Système de Prélèvement
TEF	Toxic Equivalent Factor / Facteur d'Equivalent Toxique
TEQ	Toxic Equivalent Quantity / Quantité Toxique Equivalente
TCP	2,4,6-trichlorophénol
TD	Thermo-désorbeur
TD/GC/MS	Thermo-désorption/Chromatographie en phase Gazeuse/Spectrométrie de Masse
TIC	Total Ionic Current/ Courant Ionique Total
UIDIS	Unité d'Incinération de Déchets Industriels Spéciaux
UV	Ultra Violet (185 - 400 nm)
UV/VIS	Ultra Violet/VISible (185 - 800 nm)
γ-GT	Gamma glutamyl transpeptidase (enzyme hépatique)

Nomenclature, lettres latines

A	Absorbance	
Bar _a	Bar absolu	[Bar]
D	Diamètre du tube	[m]
\mathcal{D}	Coefficient de diffusion	[m ² .s ⁻¹]
d _{inscrit}	Diamètre inscrit d'une particule	[m]
d _{circonscrit}	Diamètre circonscrit d'une particule	[m]
d _G	Diamètre des particules	[m]
d _y	Diamètre de la section en cas d'extrudés (cylindre)	[m]
h	Hauteur	[m]
K	Perméabilité	[m ²]
k _B	Constante de Boltzman (1,38.10 ⁻²³ m ² .kg.s ⁻² .K ⁻¹)	[m ² .kg.s ⁻² .K ⁻¹]
k _D	Coefficient de transfert de matière externe	[m.s ⁻¹]
L	Longueur totale du lit poreux	[m]
L _c	Grandeur caractéristique / Couche limite	[m]
m	Masse	[kg]
M	Masse molaire	[kg.mol ⁻¹]
N	Nombre de particules	[1]
Nm ³	Mètres cubes normaux, volume ramené aux conditions normatives 0°C et 1 bar absolu, pour un gaz sec avec une valeur en O ₂ de 11 %.	
P	Pression	[Pa]
ppt	Partie Par Trillion	
Q	Débit massique	[kg.s ⁻¹]
R	Réflectance (spectroscopie UV/VIS)	
R	Constante des gaz parfaits (8,314472 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
S	Surface	[m ²]
S*	Surface inter-granulaire	[m ²]
sT	Température de Sutherland (pour l'azote 111 K)	[K]
t	Temps	[s]
T	Température	[K]

T_0	Température de référence (pour l'azote 300 K)	[K]
v	Vitesse	[m.s ⁻¹]
v^*	Vitesse inter-granulaire	[m.s ⁻¹]
V	Volume	[m ³]
V_{total}	Volume total	[m ³]
V_{vide}	Volume vide, accessible au fluide	[m ³]

Nomenclature, lettres grecques

β	Coefficient inertiel	[m ⁻¹]
ε	Porosité	[1]
ΔP	Pression différentielle	[Pa]
ΔP_L	Pertes de charge linéaires	[Pa]
ΔP_s	Pertes de charge singulières	[Pa]
λ	Coefficient de perte de charge	[1]
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
μ	Viscosité dynamique	[Pa.s]
Φ	Sphéricité d'une particule	[1]

Nombres

Kn	Nombre de Knudsen	$\frac{k_B T}{2^{1/2} \pi \sigma^2 P 2 r_p}$
Re	Nombre de Reynolds	$\frac{\rho v D}{\mu}$
Re_{grains}	Nombre de Reynolds ramené à la taille du grain, dans un lit poreux.	$\frac{\rho v^* d_G}{\mu} = \frac{\rho v d_G}{\mu \varepsilon}$
Sh	Nombre de Sherwood	$\frac{k_D \times L_C}{D}$
Sc	Nombre de Schmidt	$\frac{v}{D}$

Introduction générale

Le traitement des déchets ménagers est un sujet de préoccupation global. En 2009, la production de déchets ménagers et assimilés était de 374 kg par habitant et par an.

Si la prévention ainsi que le recyclage sont les meilleurs moyens de gestion de la quantité produite, à défaut, il reste préférable d'incinérer les déchets non recyclables plutôt que de les enfouir. L'incinération des déchets ménagers présente le double avantage de réduire leur volume et d'offrir une valorisation thermique et/ou électrique. Cependant, des problèmes d'ordre environnemental persistent au niveau du devenir des résidus ultimes (cendres et mâchefers) et des émissions de polluants dans l'atmosphère et plus particulièrement des dioxines. Cette étude a été initiée par la problématique des incinérateurs ; cependant, le problème de l'émission de dioxines est plus général puisque les processus industriels et thermiques sont aussi concernés.

Les dioxines sont des polluants organiques persistants (POP), c'est-à-dire qu'en plus de leur toxicité, ces composés s'accumulent le long de la chaîne alimentaire.

En 1976, l'accident de Seveso (Italie) qui a émis plusieurs kilogrammes de dioxine dans l'atmosphère, ce qui a entraîné des chloracnées et des problèmes hépatiques chez les habitants. Plus près de nous, les dioxines ont fait l'objet d'une grande couverture médiatique lors de plusieurs crises sanitaires, dues à la contamination de la viande et du lait entre autres. De plus, la 2,3,7,8-TCDD est considérée comme cancérogène depuis 1997.

La première génération d'unité d'incinération des ordures ménagères (UIOM) était une source importante d'émission de dioxines. Une augmentation de cas de cancer a été observée pour la population habitant dans un secteur proche de ces UIOM. Depuis, la mise en place et l'application d'une réglementation fixant une valeur d'émission basse (0,1 ng TEQ.Nm⁻³) pour ces incinérateurs a permis de diminuer fortement ces émissions. Aujourd'hui les émissions de dioxines provenant de sources fixes ont diminué de plus de 90 % depuis 1990.

Cette limite d'émission pour les UIOM est fixée par l'arrêté ministériel du 20/09/2002, qui est la retranscription en droit français de la directive 2000/76/CE. Cet arrêté prévoit une mesure semestrielle du taux de dioxines, encadrées par la norme NF EN 1948. Cette dernière est détaillée en trois parties : prélèvement isocinétique de 6 à 8 heures, extraction et purification des échantillons et finalement l'identification et la quantification des congénères toxiques. Le protocole analytique (phases 2 et 3) nécessite des moyens lourds et onéreux. Une semaine est nécessaire entre le prélèvement sur site et l'obtention des résultats.

Un taux hors norme découle généralement d'un dysfonctionnement de l'UIOM qu'il n'est pas possible de corriger rapidement du fait de la fréquence des prélèvements et du délai entre le prélèvement et le résultat.

Afin de pallier à la faible fréquence des processus de prélèvement ponctuels liés à la norme, des dispositifs de mesures en semi continu, donnant des résultats de mesures moyennées sont développés. Citons plus particulièrement le système AMESA (Adsorption METHOD for SAMpling of dioxins and furans) largement utilisé en Belgique. Ces systèmes sont basés sur les mêmes techniques de prélèvement que les dispositifs d'échantillonnage ponctuels, mais les émissions sont prélevées sur une durée de 4 à 6 semaines. Les analyses restent effectuées en laboratoire accrédité. Actuellement, le CEN (Centre Européen de Normalisation) travaille sur une extension de la norme EN 1948 pour prendre en compte ces dispositifs. Néanmoins, l'information sur le taux de dioxines émis est un taux moyen sur la période de prélèvement. Une mesure quotidienne permettrait d'accumuler suffisamment de dioxines pour les mesurer ainsi que d'intervenir rapidement en cas de malfonctionnement de l'UIOM. Ce système de mesure doit pouvoir fonctionner de manière autonome, sans intervention de personnel ; les parties extraction et analyse doivent être automatisées et menées sur site.

Actuellement, il n'existe pas de dispositif de mesure en ligne et en temps réel. Ces travaux de thèse, prolongeant les résultats obtenus lors d'une précédente thèse, présentent des études préalables à l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur une zéolithe. Ce matériau a été choisi car à la fois il permet une adsorption sélective des dioxines et est stable à haute température. L'extraction des dioxines s'effectue par thermo-désorption. Cette technique présente l'avantage de ne pas utiliser de solvant rendant son implémentation sur site plus facile.

Le Chapitre 1 présentera la pollution à l'émission de sources fixes et plus particulièrement la problématique des dioxines. Les différentes techniques permettant de diminuer le taux de dioxine à l'émission des UIOM seront décrites, et les différents dispositifs de prélèvement et d'analyse actuellement disponibles seront détaillés.

Le Chapitre 2 posera le cadre de cette étude où le projet de mesure en ligne dans sa globalité sera détaillé ainsi que les différents matériels et méthodes, utilisés pendant la durée de ces travaux, et leurs enjeux.

Le prélèvement des dioxines sur site restera réalisé en phase gazeuse, avec une vitesse d'écoulement de quelques litres par heure. Afin de déterminer quels sont les phénomènes d'écoulement mis en jeu ainsi que la mise en forme la plus favorable lors du prélèvement, des études d'écoulement en flux inerte dans les matériaux zéolithiques seront exposés dans le Chapitre 3.

Pour réaliser des études d'adsorption au laboratoire, une source de dioxine en phase gazeuse, contrôlée et caractérisée est nécessaire. Le générateur de dioxines sera présenté en Chapitre 4. Ce dernier détaille les principes de fonctionnement ainsi que les paramètres pertinents permettant d'ajuster de manière précise et stable la concentration de dioxine dans le flux.

Finalement, le Chapitre 5 concerne les résultats d'adsorption de 2,3-DCDD sur une zéolithe, en comparaison avec un adsorbant polymérique, réalisés au laboratoire. Puis, ces mêmes zéolithes seront comparées à la résine XAD-2 lors de campagnes de prélèvement.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un partenariat pluridisciplinaire entre universités et entreprises. Ils ont bénéficié du soutien financier de l'ADEME, au sein du projet "Métrologie à l'émission des sources fixes" et du Programme Écotecnologies et Développement Durable de l'ANR (Agence Nationale de la Recherche).

Les zéolithes utilisées dans ce mémoire ont été synthétisées et mises en forme par l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) de l'Université de Haute-Alsace. L'équipe MPC a également contribué à ce travail en partageant sa connaissance des matériaux poreux et des phénomènes d'adsorption.

Les campagnes de prélèvement ont pu être effectuées grâce à l'implication de Novergie (Sita France), du CETIAT et du groupe CARSO LSEHL. Ces partenaires ont fourni un appui scientifique et technique tant au niveau de l'appréhension du monde de la valorisation énergétique des déchets ménagers, du prélèvement normatif à l'émission que sur le protocole analytique.

Sommaire du Chapitre 1

1	Généralités.....	7
1.1	Définition	7
1.2	Propriétés physico-chimiques.....	9
1.3	Toxicité.....	10
1.3.1	Calcul de la toxicité équivalente.....	10
1.3.2	Mécanisme de toxicité.....	11
1.3.3	Effets toxiques chez l'humain.....	11
2	Production et émission de dioxines	12
2.1	Contexte réglementaire.....	12
2.2	Évolution du taux d'émission de dioxines.....	13
2.3	Synthèse	14
2.4	Voies de contamination pour l'humain	15
2.5	Contamination de l'environnement.....	17
2.5.1	Contaminations célèbres/historiques.....	17
2.5.2	Sources d'émission.....	17
2.5.2.1	Sources fixes.....	17
2.5.2.2	Sources diffuses.....	18
2.5.3	Présence dans l'environnement et analyse.....	18
2.5.3.1	Air	18
2.5.3.2	Eau	19
2.5.3.3	Sol	20
3	Réglementations relatives aux émissions de dioxines	21
3.1	Contexte général	21
3.1.1	Protocole d'Aarhus	21
3.1.2	Convention de Stockholm.....	21
3.1.3	Plan National Santé Environnement	22
3.2	Textes relatifs à l'incinération des déchets	22
3.2.1	Directive 2000/76/CE.....	22
3.2.2	Grenelle de l'Environnement.....	23
3.2.3	Directive 2008/98/CE.....	24
3.2.4	Directive sur les Émissions Industrielles	24
3.3	Synthèse sur la réglementation.....	24
4	Incinération.....	25
4.1	Incinération : principe	25
4.2	Incinération : techniques	27
4.2.1	Fours à grilles/rouleaux.....	27
4.2.2	Fours tournants.....	27
4.2.3	Fours à lit fluidisé.....	27

4.3	Diminution de la quantité de dioxines émises	27
4.3.1	Réduction à la source	28
4.3.2	Traitement des fumées.....	29
4.3.2.1	Dépoussiérage.....	29
4.3.2.2	Traitement chimique	30
5	Analyse des dioxines à l'émission	32
5.1	Analyse des dioxines à l'émission : NF EN 1948	32
5.1.1	Partie 1 : Prélèvement	33
5.1.1.1	Méthode à dilution	34
5.1.1.2	Méthode à sonde refroidie.....	35
5.1.1.3	Méthode à filtre et condenseur	36
5.1.2	Partie 2 : Extraction et purification.....	38
5.1.3	Partie 3 : Identification et quantification	39
5.2	Analyse des dioxines à l'émission : Méthode N° 23 de l'US EPA	39
5.3	Appareils de prélèvement semi continu	40
5.4	Analyse en temps réel.....	41
6	Conclusion	43
7	Références bibliographiques.....	43

Chapitre 1 –

Contexte et problématique des dioxines

Les dioxines sont des composés persistants, émis de lors de combustion incomplète de composés organiques et chlorés. Ces composés lipophiles sont principalement générés lors de l'incinération de déchets ménagers. Si les taux d'émissions ont chuté de plus de 90 % en 20 ans, le contrôle à l'émission reste nécessaire.

Ce chapitre présente les dioxines et leurs propriétés, ainsi que les voies de contamination de l'Homme et les effets toxiques.

1 Généralités

1.1 Définition

Les dioxines sont des composés organochlorés dont certains congénères sont toxiques pour l'être humain. Par le terme « dioxine », deux grandes familles de composés sont désignés : les PCDD (polychlorodibenzoparadioxines) et les PCDF (polychlorodibenzofuranes). Ainsi, on ne parle pas de la dioxine, mais « des dioxines ». Comme les PCB (polychlorobiphényles) et PBB (polybromobiphényles), les dioxines font partie des HAPH (hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés).

Les PCDD sont composées de deux cycles aromatiques reliés par deux oxygènes pontant. Pour les PCDF les noyaux benzéniques sont reliés par un seul oxygène. Les structures des PCDD et des PCDF sont détaillées en Figure 1-1.



Figure 1-1 : Formules semi-développées des PCDD et PCDF

Huit positions, sur les cycles benzéniques, sont accessibles aux atomes de chlore. En fonction de leurs nombres et positions, il y a 75 congénères de PCDD et 135 congénères de PCDF. Le nombre d'isomères par nombre d'atomes de chlore est détaillé dans le Tableau 1-1 : Nomenclature des PCDD et PCDF.

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

Tableau 1-1 : Nomenclature des PCDD et PCDF

La taille des molécules de dioxine est définie par trois tailles mesurées : longueur, largeur et épaisseur, détaillées dans la Figure 1-2.

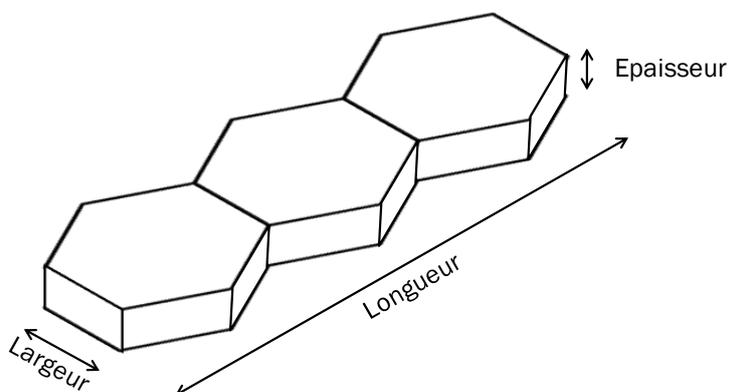


Figure 1-2 : Définitions des différentes longueurs caractérisant les dioxines

Elles varient en fonction du nombre et de la position des atomes de chlores. Plusieurs valeurs de largeur sont détaillées dans le Tableau 1-2.

Congénère	Largeur de la molécule (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

Tableau 1-2 : Distinction des PCDD selon leur taille [Jager 2004]

1.2 Propriétés physico-chimiques

Les PCDD/F ont des propriétés chimiques (solubilité, pression de vapeur saturante...) qui les rendent difficiles à manipuler. Shiu et Al, [Shiu 1988] ont mesuré et récolté un grand nombre de ces valeurs dans la littérature. Ces propriétés sont détaillées dans le Tableau 1-3.

Dans l'atmosphère, il y a une plus forte proportion de dioxines faiblement à moyennement chlorées (tétra et penta chlorées) à l'état gazeux que de dioxines fortement chlorées (de hexa à octa chlorées) qui sont associées à des particules. Si la température augmente, les dioxines sont préférentiellement à l'état gazeux, mais à température ambiante, les PCDD/F en phase gazeuse vont se condenser du fait de leur point de fusion élevé et de leur faible pression de vapeur saturante [Pichard 2006].

Les dioxines sont solubles dans les lipides mais sont peu solubles dans l'eau. Cette solubilité est liée au nombre d'atomes de chlore : plus le nombre d'atomes de chlore augmente, moins les PCDD/PCDF sont solubles dans l'eau.

La lipophilie des dioxines leur permet de traverser les membranes cellulaires pour se concentrer dans les tissus adipeux. Du fait de leur stabilité, les dioxines vont s'accumuler dans l'organisme.

Congénère	Point de fusion [°C]	Solubilité (eau) [µg.L ⁻¹]	Répartition Octanol-eau Log KOW	Pression de vapeur saturante [Pa]
DD	123	871 (25 °C)	4,3	5,5.10 ⁻²
1-MCDD	106	417 (25 °C)	4,75	1,2.10 ⁻²
2-MCDD	89	298 (25 °C)	5,00	1,7.10 ⁻²
2,3-DCDD	164	14,9 (25 °C)	5,60	3,9.10 ⁻³
2,7-DCCD	210	3,75 (25 °C)	5,75	1,2.10 ⁻³
2,8-DCDD	151	16,7 (25 °C)	5,60	1,4.10 ⁻³
1,2,4-TrCDD	129	8,41 (25 °C)	6,35	1,10 ⁻³
1,2,3,4-TCDD	190	0,63 (25 °C)	6,60	6,4.10 ⁻⁶
1,2,3,7-TCDD	175	0,42 (20 °C)	6,90	1,10 ⁻⁶
1,2,6,8-TCDD	219	0,32 (20 °C)	7,10	7,10 ⁻⁵ .4.10 ⁻⁴
1,3,7,8-TCDD	305	79.10 ⁻⁴ -0,2 (25 °C)	6,80	9,8.10 ⁻⁸ -4,5.10 ⁻⁶
1,2,3,4,7-PeCDD	196	0,118 (20 °C)	7,40	8,8.10 ⁻⁸
1,2,3,4,7,8-HxCDD	273	44.10 ⁻⁴ (20 °C)	7,80	5,1.10 ⁻⁹
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	265	24.10 ⁻⁴ (20 °C)	8,00	7,5.10 ⁻¹⁰
OCDD	332	74.10 ⁻⁶ -4.10 ⁻⁴ (20 °C)	8,20	1,1.10 ⁻¹⁰ -8,7.10 ⁻⁶

Tableau 1-3 : Propriétés chimiques de différents congénères

1.3 Toxicité

1.3.1 Calcul de la toxicité équivalente

Sur les 210 congénères de PCDD et PCDF, 17 possèdent *a minima* des atomes de chlore en position 2, 3,7 et 8 et sont considérés comme toxiques. La 2,3,7,8-TCDD est le congénère le plus toxique, classifié comme cancérigène pour l’Homme. Les 16 autres ne sont pas considérés comme cancérigènes, d’après une étude épidémiologique sur la toxicité des dioxines [McGregor 1998].

Le degré de toxicité de chacun des 17 congénères est exprimé en TEF (Facteur d’Equivalence Toxique/International Toxic Equivalent Factor : I-TEF). Ce taux est attribué par comparaison avec la 2,3,7,8-TCDD qui a une valeur de référence fixée à 1. Tous les autres facteurs de pondération ont une valeur inférieure à 1.

Le Tableau 1-4 présente les TEF pour les différents PCDD/F. Les valeurs sont celles de l’OMS [WHO], réajustées en 1998. Les valeurs entre parenthèses sont celles qui diffèrent dans les recommandations de l’OTAN [OTAN].

PCDD	TEF	PCDF	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	1 (0,5)	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
OCDD	0,0001 (0,001)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,6,8,9-HpCDF	0,01
		OCDF	0,0001 (0,001)

Tableau 1-4 : Facteur d’équivalent toxique des PCDD/F. Les valeurs qui diffèrent dans les recommandations de l’OTAN sont entre parenthèses.

Le TEF permet de convertir les données analytiques pour chaque congénère en une seule Quantité Toxique Equivalente (TEQ). Ainsi, pour les mesures dans les effluents gazeux, une concentration toxique équivalente [ng TEQ.Nm⁻³] est calculée en sommant la concentration C_i [ng.Nm⁻³] pondérée par le TEF de chaque congénère présent dans l’analyse :

$$TEQ = \sum_i^n C_i^{PCDD} \times TEF_i^{PCDD} + \sum_i^n C_i^{PCDF} \times TEF_i^{PCDF} \quad (1)$$

La toxicité des dioxines se caractérise par une activité à faible dose au niveau intracellulaire.

1.3.2 Mécanisme de toxicité

Dans chaque cellule de l'organisme, le noyau est protégé pour empêcher les molécules « extérieures » de pénétrer et d'interférer avec l'ADN (acide désoxyribonucléique).

La dioxine pénètre la membrane cellulaire pour atteindre le cytoplasme où elle se lie avec le récepteur Ah (Aryl Hydrocarbone) qui, à l'état normal, forme un complexe avec la protéine Hsp90. Une fois la molécule de dioxine liée, le complexe se dimérise et migre dans le noyau de la cellule pour se lier à une protéine d'Arnt, qui sert de transcripteur, puis se fixe ainsi au niveau de certaines séquences de l'ADN. Ce complexe va ainsi influencer sur la transcription de nombreux gènes et donc sur la production d'enzymes telles que les cytochromes P450. Ces derniers, induits par la dioxine, génèrent de l'œstradiol, potentiellement génotoxique.

La dioxine modifie aussi l'implication du récepteur Ah dans la transduction et transmission des signaux intracellulaires, ce qui engendre les effets cutanés et hépatiques de la 2,3,7,8-TCDD. Cela entraîne une prolifération des cellules hépatiques qui semble être à la base de ses propriétés cancérogènes. De plus, la formation d'œstrogènes pourrait être aussi à l'origine de l'effet cancérogène de la dioxine.

La distribution dans le corps humain se fait en fonction de la teneur en graisse et en cytochromes P450 des différents tissus.

1.3.3 Effets toxiques chez l'humain

Lors d'exposition aiguë à la dioxine, le principal symptôme chez l'Homme est la chloracnée, bien que d'autres effets dermatologiques aient été détectés (irritation oculaire, conjonctivite, hyperpigmentation...) [Mocorelli 2001]. Des augmentations du volume du foie ont aussi été rapportées [Pichard 2006]. Lors d'expositions chroniques, la dioxine peut aussi provoquer des chloracnées. Cet effet, ainsi que l'augmentation du volume du foie et du taux de γ -GT ont été observés chez des travailleurs d'une usine de TCP (2,4,6-trichlorophénol). Une augmentation du risque de lymphomes non hodgkiniens (type de cancer) a été mise en évidence autour d'un incinérateur de déchets émettant un niveau de dioxine élevé (16,3 ng TEQ.m⁻³ en 1997) [Floret 2007, Viel 2011]. Cependant, il est difficile d'attribuer les effets sanitaires uniquement à la présence d'un incinérateur, les effets étant non spécifiques et multifactoriels (présence d'autoroute, mouvement de population...) [InVS].

Une exposition chronique aux dioxines peut aussi entraîner une anomalie du sperme chez les hommes ainsi que de l'endométriose chez les femmes. Au Viêt Nam, suite aux étendages d'Agent Orange, 2 % des nouveaux nés présentaient des malformations à l'hôpital d'Hô Chi Minh.

Les dioxines ont une demi-vie de 8,5 à 15 ans chez l'Homme [Schechter 2005]. Si les dioxines peuvent être éliminées par la substitution des atomes de chlore par des groupements hydroxyle (OH) qui lui permettent d'être évacuée par la bile, la voie majeure d'élimination chez la femme reste la lactation.

Pour limiter l'exposition de l'humain aux dioxines, il est important de déterminer comment elles sont produites afin de pouvoir limiter leur production.

2 Production et émission de dioxines

Les dioxines ne sont pas et n'ont jamais été produites intentionnellement. Elles sont formées à l'état de traces par de nombreux systèmes, dans le cas de combustions incomplètes. Tout procédé de combustion où le combustible contient du carbone, du chlore et de l'oxygène peut générer des dioxines. Ainsi des dioxines peuvent être créées lors de l'incinération des déchets, par les moteurs des véhicules ainsi que par les feux de forêts.

Néanmoins, ce sont bien les activités humaines qui sont la principale source de l'émission des dioxines.

2.1 Contexte réglementaire

Les effets néfastes des Polluants Organiques Persistants (POP), et plus particulièrement des dioxines, sur la santé et l'environnement sont universellement reconnus. Le sommet de la Terre à Rio de Janeiro en 1992 marque le début d'une prise de conscience générale des problèmes engendrés par ces composés. Afin de limiter leur émission, une entente globale est nécessaire. Plusieurs textes réglementaires européens demandent une réduction constante du taux de POP rejeté. Ces textes sont ensuite retranscrits dans le droit français [Citepa 2012].

Actuellement les Unités d'Incinération des Ordures Ménagères sont principaux « producteurs » de dioxines. Leur fonctionnement, ainsi que les limites d'émissions des dioxines sont strictement encadrés par la directive européenne 2000/76/CE. Elle détermine les conditions de fonctionnement optimales de l'UIOM et fixe le taux maximal d'émission de dioxine à 0,1 ng TEQ.Nm⁻³, ainsi que deux contrôles par an.

Les différents textes réglementaires sont détaillés au paragraphe 3.

2.2 Évolution du taux d'émission de dioxines

Le taux d'émission de dioxine dans l'air a considérablement diminué lors de la dernière décennie, grâce aux mesures globales de réduction de la pollution. L'évolution des émissions de PCDD/F est détaillée dans la Figure 1-3. Ces valeurs sont données par le Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique [CITEPA 2012].

Une forte diminution de la quantité de PCDD/F émise a eu lieu en 1995 et 2000. Elle peut être attribuée à la mise en conformité des incinérateurs de déchets et à la fermeture des UIOM non conformes. En effet, la quantité émise de dioxine par les incinérateurs par an est passée de 435 g-TEQ en 1997 à 1,2 g-TEQ en 2008 [Nzihou 2012]. Les progrès techniques réalisés dans les aciéries électriques contribuent aussi à la diminution des émissions de dioxines

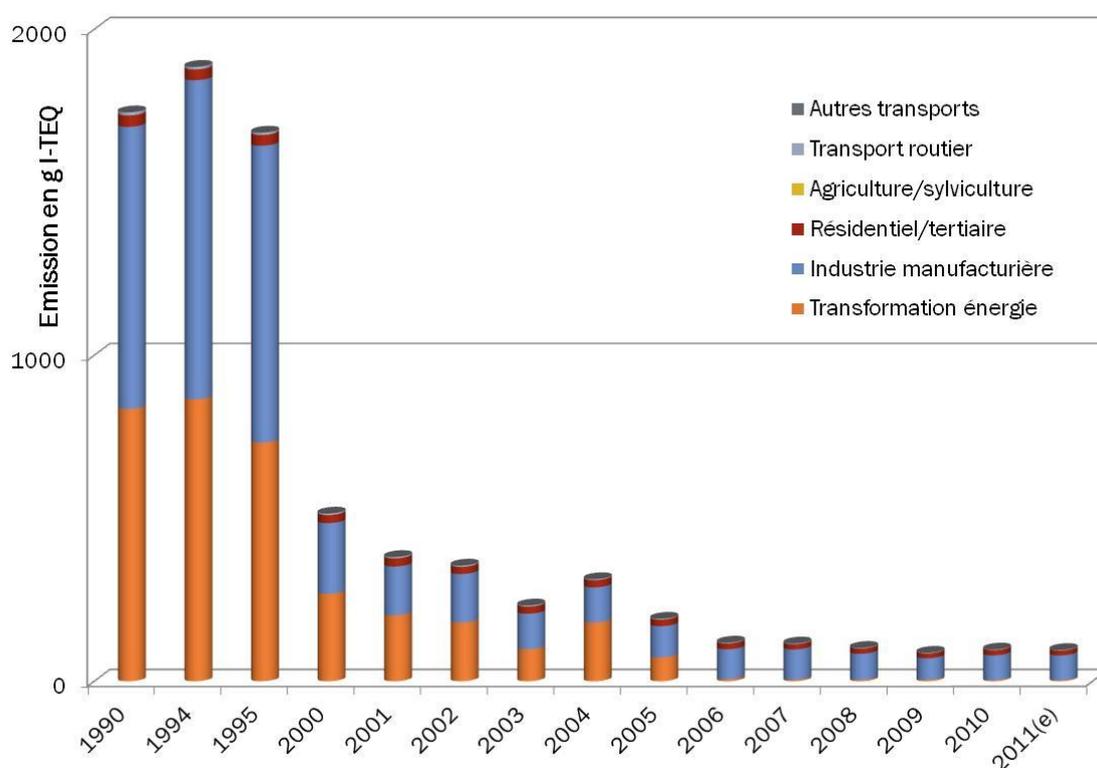


Figure 1-3 : Émissions atmosphériques de PCDD/F en France par secteur d'émission [CITEPA 2012]

Ainsi la diminution de la quantité émise de PCDD/F a chuté de 94 % en 20 ans. Le taux de dioxines présentes dans les cendres et mâchefers en sortie d'usine d'incinération atteint maintenant les limites basses de détection des systèmes analytiques actuels.

Le niveau de dioxines émis dans l'atmosphère doit cependant toujours être contrôlé, en toute rigueur en temps réel pour repérer au plus vite une pollution qui découlerait par exemple d'un problème technique. À défaut, un contrôle journalier permettrait de s'assurer que la quantité de dioxine émise quotidiennement reste bien en deçà des taux fixés par les textes réglementaires. Ce contrôle assurerait l'absence de contamination ponctuelle de l'environnement.

2.3 Synthèse

L'industrie chimique (production de chlorophénols, chlorobenzènes, chlorodiphényles ...) ainsi que les appareils de chauffage au charbon, les gaz d'échappement des véhicules automobiles, la métallurgie/sidérurgie/cimenterie et les industries utilisatrices de chlore (blanchiment du papier) produisent des dioxines. Cependant, les incinérateurs de déchets industriels, hospitaliers ou ménagers (UIOM) sont reconnus comme des sources majeures de production et dispersion des dioxines (voir Figure 1-4).

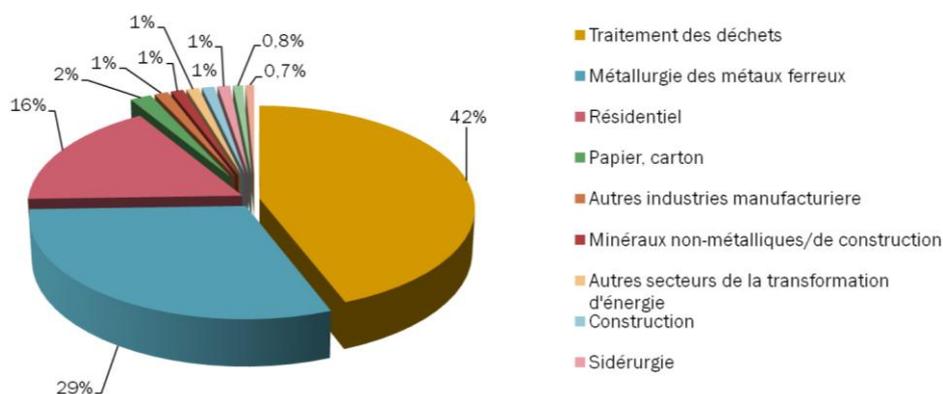


Figure 1-4 : Secteurs responsables de la production de dioxine en 2012 [CITEPA_2012]

Dans un incinérateur de déchets, lors de la combustion (850 °C), il y a trois origines possibles pour les dioxines.

Premièrement, les PCDD/Fs sont déjà présents dans les déchets à brûler. Cependant, il y a beaucoup plus de dioxines produites après l'incinération que de dioxines présentes dans les déchets à incinérer. Les dioxines sont donc bien synthétisées lors de la combustion [INSERM 2000, McKay 2002]. Ainsi, des composés aromatiques chlorés (polychloro-phénol, benzène et diphényle), présents dans les composés à incinérer, agissent comme précurseurs pour la formation des dioxines. Le carbone présent peut aussi fournir le matériel organique de base et/ou donne une surface catalytique pour la formation des dioxines.

Les voies de synthèse par précurseurs nécessitent des composés aromatiques chlorés (polychloro-phénol, benzène et diphényl). Deux voies de synthèse des PCDD/F par précurseurs sont connues :

- la voie homogène, où les précurseurs réagissent entre eux entre 500 et 800 °C,
- la voie hétérogène où les précurseurs réagissent entre eux, en présence d'un catalyseur dans une gamme de température de 200-400 °C.

Les cendres d'incinération sont généralement le catalyseur, la réaction de production de PCDD/F se réalisant à leur surface [Briois 2002, Stanmore 2002]. Certaines cendres, telles que les cendres de charbon ne permettent pas la formation de PCDD/F car elles ne comportent pas les métaux nécessaires à la catalyse.

La synthèse de Novo est aussi une synthèse hétérogène. La synthèse a lieu sur les cendres volantes piégées dans des filtres ou adsorbées sur les parois des canalisations. Si ces cendres ont un temps de séjour assez long, à une température entre 200 et 400 °C, en présence de dioxygène, de chlore et de carbone imbrulé, des dioxines sont générées [Visez 2005].

La synthèse de Novo est la seule voie de synthèse permettant d'obtenir un rapport PCDD/PDCF proche de ceux observés pour les UIOM [Briois 2002, Everaert 2002]. Cette voie de synthèse est donc considérée comme majoritaire, alors que la voie de synthèse homogène, moins connue, est considérée comme minoritaire [Stanmore 2004].

2.4 Voies de contamination pour l'humain

Deux voies de contaminations de l'être humaine sont possibles. Si le transport des dioxines se fait principalement par voie atmosphérique [Lohmann 1998], la contamination de l'humain par voie respiratoire reste minoritaire. En effet, la voie d'exposition respiratoire ne représente que 5 % environ de la contamination. Lors du transport atmosphérique, la majeure partie des dioxines n'est pas en phase gazeuse. Les dioxines étant très faiblement volatiles (pression de vapeur saturante de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-7}$ Pa pour la 2,3,7,8-TCDD), elles ont tendance à se lier avec les particules en suspension. De plus, plus la dioxine est chlorée, plus sa tension de vapeur est faible et plus elle aura tendance à se déposer sur les particules [Chao 2004].

Ces particules se déposent sur le sol et sur les végétaux. Les dioxines migrent très peu dans le sol. Ainsi, à Seveso, 90 % du taux total de dioxines se trouvait dans les 8 premiers centimètres en profondeur [Pichard 2006]. Cependant, les dioxines ne passent pas du sol aux végétaux. De même, dans le cas de légumes racines, la contamination reste en surface. La contamination des végétaux se fait donc principalement par dépôt atmosphérique sur les feuilles.

Ces végétaux entrant dans l'alimentation des animaux herbivores (bovins, ovins, ...), les dioxines sont ingérées et stockées dans leurs tissus adipeux. L'élimination par le corps étant faible, ces composés se concentrent le long de la chaîne alimentaire. Ainsi, l'exposition de l'être humain s'effectue à 90 % par la voie alimentaire, plus particulièrement par l'ingestion des graisses animales (viandes, poissons, mais aussi produits laitiers).

Cependant, l'ingestion de végétaux (fruits et légumes) a une influence limitée sur le taux total de PCDD/F. En effet, éplucher et laver les légumes avant consommation permet de fortement limiter la contamination par les dioxines, principalement déposées en surface.

Ainsi, c'est dans les produits carnés et dans le poisson non issu de la pisciculture que l'on retrouve le plus fort taux de dioxine : 1,5-1,75 pg.g(MG)⁻¹ (picogramme par gramme de matière grasse) dans la viande ovine, et jusqu'à 2,9 pg.g(PB)⁻¹ (picogramme par gramme de produit brut) dans les poissons d'eau douce.

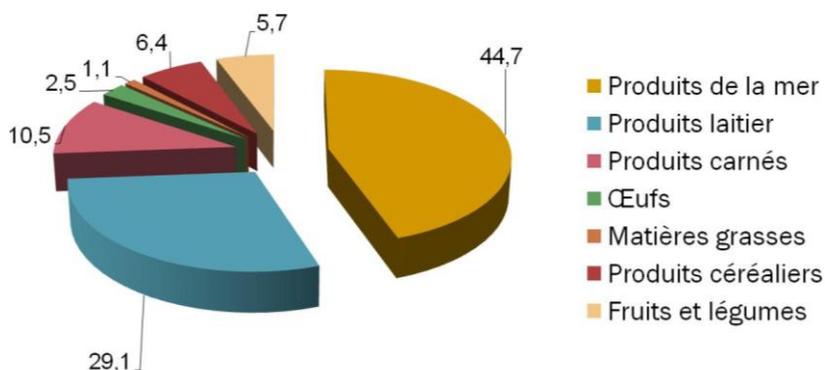


Figure 1-5 : Classe d'aliment contribuant à l'exposition en PCDD/F en 2005

Les produits de la mer (poissons, fruits de mer) sont les aliments qui contribuent le plus à l'exposition aux dioxines, ainsi que les produits laitiers, comme détaillé sur la Figure 1-5 [AFSSA 2005]. En 1999, les produits laitiers étaient la classe alimentaire contribuant le plus à l'exposition aux dioxines. De plus, entre 1999 et 2005, une baisse de 60 % des taux de dioxines totaux a été enregistrée sur la somme des aliments composant le panier alimentaire type. Cela peut être relié aux directives mises en place quant aux émissions de dioxines. Les classes d'aliments contribuant à l'exposition diffèrent selon les pays [Mul 2008]. Aux Etats-Unis, la distribution des aliments contribuant le plus à l'exposition aux dioxines est différente : la viande (sans compter la volaille) contribue à hauteur de 32,2 % et les produits laitiers à hauteur de 16,4 %. [Charnley 2005].

L'OMS recommande des DJT (Dose Journalière Tolérable) de l'ordre de 1-4 pg.g(MG)⁻¹.j⁻¹. D'après InVS (Institut de Veille Sanitaire), pour une dose supérieure à 300 pg.g(MG)⁻¹.j⁻¹, le risque de cancer devient significatif, mais reste exclu pour une dose journalière inférieure à 150 pg.g(MG)⁻¹.j⁻¹. Cependant, à partir de 80 pg.g(MG)⁻¹.j⁻¹, des risques immunotoxiques sont possibles et il y a un risque neurotoxique et reprotoxique en cas d'exposition fœtale à partir de 50 pg.g(MG)⁻¹.j⁻¹.

Lors de sa deuxième Etude de l'Alimentation Totale (EAT), l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire) estime que le pourcentage d'adultes potentiellement exposés à des niveaux supérieurs au seuil toxicologique considéré comme sans risque pour une exposition de long terme (VTR) est passé d'environ 25 % lors de la première EAT (2000-2004) à 1 % pour la dernière étude (2006-2010).

2.5 Contamination de l'environnement

2.5.1 Contaminations célèbres/historiques

Pendant la guerre du Viêt Nam (1962-1971), 72 millions de litres d'Agent Orange (mélange d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et de 2,4,5-trichlorophénol) ont été déversés sur le sud du pays. La TCDD contenue dans l'Agent Orange provient d'une impureté dérivant de la fabrication du 2,4,5-trichlorophénol. L'Agent Orange était utilisé comme herbicide pour défolier les forêts vietnamiennes. Au total, 25000 tonnes de 2,4-dichlorophénoxyacétique et 2000 tonnes de 2,4,5-trichlorophénol ont été déversées, soit environ 170 kg de TCDD. Sur les vétérans américains, plusieurs types de cancers ainsi que des chloracnées ont été observés [Sawerysyn 2006]. Des malformations chez des nouveaux nés ont aussi été observées.

Le 10 juillet 1976, à Seveso (Italie), un accident se produisit dans une usine concevant du 2,4,5-trichlorophénol (TCD), utilisé comme herbicide et bactéricide. La valve de sécurité du réacteur avait explosé suite à une pression trop importante due à une réaction exothermique mal contrôlée. Cet accident entraîna la dispersion dans l'atmosphère de 1 à 5 kg de TCDD sur 6 km autour du lieu de l'accident. Les effets relevés sur la population ont été des lésions cutanées ainsi que des chloracnées. De plus, 17 % de la population touchée a présenté des problèmes hépatiques.

En février 1999, des éleveurs de poulets et producteurs d'œufs belges ont commencé à observer que leurs animaux d'élevage présentaient des signes neurologiques, pondaient moins et que les coquilles des œufs étaient amincies. Mi-mars, des analyses ont montré que la nourriture d'un fabricant était sévèrement contaminée par la dioxine (781 pg d'équivalent TCDD par gramme d'aliment). La contamination provenait de la graisse ajoutée aux aliments. Il a été démontré plus tard que le lot de graisse avait été contaminé par des PCBs usagés volontairement mélangés à ces nourritures pour animaux au lieu d'être traités comme des déchets dangereux à recycler. Suite à cette contamination, la présence de dioxine présente dans les additifs anti coagulation utilisés dans la nourriture destinée aux animaux d'élevage. Ces additifs sont principalement des argiles (plus particulièrement la sépiolite) ainsi que des zéolithes [Abad 2002].

2.5.2 Sources d'émission

2.5.2.1 Sources fixes

Les principales sources d'émission de dioxines sont liées aux activités humaines. Les émissions chroniques sont principalement les processus de combustion tels que les UIOM et l'incinération des boues. Certaines industries (sidérurgie, industrie de production de métaux non ferreux, production de pâte à papier, de chlore et de PVC) dégagent des dioxines [Inserm 2000]. Chaque

type de source fixe émet une composition de PCDD/F qui lui est propre, suivant le type de composés incinérés [Everaert 2002]. Par exemple, dans le cas d'UIOM, les congénères contribuant le plus au TEQ total sont les PeCDF. Ainsi, dans le cas d'une contamination de l'humain, il est possible de remonter à la source de la pollution [Lee 2005].

2.5.2.2 Sources diffuses

Les sources diffuses de dioxines, contrairement aux sources fixes ne sont ni permanentes, ni contrôlées. Les dioxines provenant de combustions incomplètes, elles sont produites lors de feux non ou mal maîtrisés. Les feux de forêts ou de terrains agricoles, ainsi que les feux de déchets domestiques ou les feux de jardins peuvent être à l'origine de fortes quantités produites de dioxines. En effet, la combustion dans des fûts en plein air se fait à basse température, sans dépoussiérage, ce qui favorise la production de dioxines. Ainsi, rapporté à 9 % de CO₂ afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux obtenus lors de prélèvements standards (UIOM...), le brûlage de déchets ménagers peut produire jusqu'à 3,6 ng TEQ.Nm⁻³ (mesure réalisée à 6 m du foyer de combustion, et convertie par rapport à la mesure de CO₂ pour prendre en compte les effets de dilution) [Wevers 2004].

2.5.3 Présence dans l'environnement et analyse

2.5.3.1 Air

Les dioxines sont peu présentes en phase gazeuse. Elles sont présentes dans l'atmosphère liées à des particules organiques. C'est sous cette forme que les dioxines voyagent le plus. En général, les dioxines suivent un transport précis. Des milieux chauds à forte activité humaine et industrielle, elles subissent une migration vers les milieux froids. Ainsi des dioxines sont présentes dans l'Arctique, transportées depuis l'Amérique du nord, contaminant les populations locales sans qu'il n'y ait de source d'émission locale [Lohmann 1998].

Le partage entre la phase particulaire et la phase gazeuse dépend de plusieurs paramètres :

- propriétés physico-chimiques telles que la masse molaire, la pression de vapeur saturante, les propriétés d'adsorption sur la matière particulaire, coefficient de partage eau/octanol,
- nature et propriétés des particules en suspension : masse totale par mètre cube d'air, taille, distribution et composition des particules.
- conditions météorologiques : température, humidité, puissance et direction des vents.

L'analyse des dioxines à l'émission sous forme gazeuse est détaillée au paragraphe 5.1.

2.5.3.2 Eau

Les dioxines atteignent l'eau par contamination atmosphérique, l'érosion des sols ou encore les rejets d'origine humaine. Vu leur importante hydrophobie, peu de dioxines sont dissoutes dans l'eau. Elles se retrouvent liées à des particules organiques en suspension. La concentration en dioxine dans l'eau diminue par sédimentation des particules organiques auxquelles elles sont liées. Les dioxines peuvent être emprisonnées de manière quasiment définitive dans les sédiments. Dans les eaux de surface, les dioxines peuvent être décomposées par photodégradation.

Lors de l'analyse de l'eau douce (eau fluviale), les prélèvements sont réalisés dans des flacons en verre fermés par un bouchon en téflon. Afin d'éviter toute dégradation par photoréaction, les prélèvements doivent être protégés de la lumière et conservés au froid. Des blancs doivent être réalisés afin de démontrer l'absence de contamination par le processus de prélèvement.

Des étalons radio marqués sont ajoutés à la fin du prélèvement afin de s'assurer du caractère quantitatif de l'extraction.

L'extraction se fait soit par :

- extraction sur phase solide, sur disque, suivi par une extraction Soxhlet du disque (toluène) ;
- extraction liquide-liquide, au toluène ou dichlorométhane, en ampoule à décanter.

Si l'eau prélevée contient une phase en suspension, elle devra être filtrée. La partie solide sera analysée séparément de la phase liquide.

Après l'extraction, une étape de purification a lieu, soit par extraction acide ou basique soit par passage sur un support actif adapté à la gamme d'interférents à supprimer. L'extrait est ensuite concentré.

Avant analyse, un étalonnage par dilution isotopique est réalisé. L'analyse se fait par HRGC/HRMS (chromatographie en phase gazeuse haute résolution/spectrométrie de masse haute résolution). Les composés sont identifiés par comparaison du temps de rétention de chaque pic avec celui du composé de référence et par le rapport d'abondance isotopique de deux ions de masse exactes, isolées du courant ionique total avec le rapport théorique ou celui observé sur l'étalon.

Les normes relatives à cette détermination sont :

- ISO 18073 (avril 2004) : Qualité de l'eau – Dosage des dioxines tétra à octa chlorées et furanes – Méthode par dilution d'isotopes HRGC/MS. S'applique aux échantillons aqueux comportant moins de 1 % de partie solide.
- US EPA Méthode 1613 B (septembre 2006) : Dioxines tétra à octa chlorées et furanes par dilution isotopique en HRGC/HRMS. S'applique à l'analyse des eaux, sédiments, boues et sols [EPA Method 1613].

2.5.3.3 Sol

La principale contamination du sol, comme pour les eaux fluviales, provient des dépôts atmosphériques. Les dioxines se fixent aux particules du sol, et sont peu ou pas lessivées vers les couches profondes du sol. Elles sont éliminées par volatilisation en cas de temps chaud ou par photodégradation. Cependant, la photodégradation ne se produit que sur une épaisseur de 2 mm ; profondeur jusqu'à laquelle les rayons UV (Ultra Violet) peuvent pénétrer. De plus, les chlorophénols réagissent sous l'influence des rayons UV, ce qui peut produire des dioxines [BRGM 2005].

L'analyse des sols et des boues nécessite de connaître le taux de matière sèche et d'humidité. L'échantillon doit être essoré, le séchage n'étant pas recommandé ; il peut entraîner des interférences croisées ou une perte de dioxine par volatilisation.

L'extraction de la partie solide se fait par Soxhlet Dean-Stark, à l'aide de toluène. La partie aqueuse est, soit extraite comme un prélèvement d'eau, soit éliminée.

L'extrait est ensuite purifié comme précédemment, le rendement étant contrôlé par l'ajout de congénères radio marqués avant l'extraction.

L'analyse et la quantification se font aussi par HRGC/HRMS, comme précédemment décrit.

Les normes relatives à cette détermination sont :

- US EPA Méthode 1613 B (septembre 2006) : Dioxines tétra à octa chlorées et furanes par dilution isotopique en HRGC/HRMS. S'applique pour les eaux, sédiments, boues, sols.
- ISO 15176:2002 : Qualité du sol – Caractérisation de la terre excavée et d'autres matériaux du sol destinés à la réutilisation. Peut être utilisée comme support pour le prélèvement, la préparation et la conservation des échantillons.

Une majeure partie des dioxines retrouvées dans les eaux et les sols se sont déposées depuis l'atmosphère. Les dioxines présentes dans l'air proviennent principalement de sources fixes, et plus particulièrement du traitement des déchets par incinération. C'est pourquoi les émissions de

dioxines en général et plus particulièrement celles provenant de l'incinération des déchets plus particulièrement sont strictement encadrées par la réglementation.

3 Réglementations relatives aux émissions de dioxines

Ce paragraphe présente les différents décrets, directives et législations relatives aux émissions de PCDD/F, de leur décision au niveau européen à l'entrée et à l'application dans le droit français. Le contexte réglementaire général sera tout d'abord exposé, puis les textes directement relatifs aux incinérateurs seront présentés.

3.1 Contexte général

Les effets sur la santé des PCDD/F sont reconnus ; afin de limiter les risques pour les populations plusieurs textes réglementaires imposent une limitation voire une réduction des émissions industrielles et plus particulièrement de ces composés.

3.1.1 Protocole d'Aarhus

Ce protocole daté de juin 1998 entre dans le cadre de la Convention de Genève sur la pollution transfrontalière longue distance sous l'égide de la Commission Économique des Nations Unies pour l'Europe. Il a pour but de contrôler, réduire et/ou éliminer les émissions de 16 POP, qui peuvent être d'origine industrielle, tels que les PCDD/F, PCB et HAP. Il impose que les émissions de tous ces composés doivent rester à un niveau inférieur à leur niveau en 1990 [Protocole d'Aarhus].

Il a été ratifié par la France le 25 juillet 2003 et est entré en vigueur le 23 septembre 2003.

3.1.2 Convention de Stockholm

Elle fait suite à la reconnaissance de nombreux gouvernements de la nécessité de trouver un accord international pour lutter contre les émissions de POP. Elle a été créée dans le cadre du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) pour contrôler, réduire et/ou éliminer 12 POP (pesticides, PCDD/F, PCB, HCB).

La convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants a été signée par 90 états le 23 mai 2001. Elle vise une interdiction progressive de la production de ces 12 POP. Les parties signataires de cette convention s'engagent à limiter au maximum les émissions de POP, ainsi qu'à mettre en place les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques

environnementales dans les nouvelles installations. La convention vise aussi la sécurisation des modes de gestion des stocks ou des déchets contenant des POP. [Convention de Stockholm].

La convention de Stockholm a été ratifiée par la France le 16 février 2004 et est entrée en vigueur le 17 mai 2004.

3.1.3 Plan National Santé Environnement

Deux « Plan National Santé Environnement » (PNSE) ont été dictés par le gouvernement français. Le premier PNSE concerne la période 2004-2008 et été lancé en juin 2004 et le second, prévu pour 2009-2013 a été ratifié le 10 juillet 2009. Les PNSE ont pour but, entre autre, de faire réduire de 30 % les émissions de particules PM_{2,5}, ainsi que les émissions de Ar, Hg, HAP, benzène, perchloroéthylène et PCDD/F [PNSE].

3.2 Textes relatifs à l'incinération des déchets

La majeure partie des dioxines est produite par l'incinération des déchets ménagers ou spéciaux. Les émissions émises lors de l'incinération sont alors réglementées pour accéder aux diminutions demandées par les textes exposés dans la première partie.

3.2.1 Directive 2000/76/CE

La révision des directives Européennes 89/369/CEE du Conseil du 8 juin 1989 [Eurlex 1989a], et 89/429/CEE du Conseil du 21 juin 1989 [Eurlex 1989b], transposées en droit français par l'arrêté du 25 janvier 1991 [Legifrance 1991], a conduit à l'adoption d'une nouvelle directive commune aux installations d'incinération de déchets municipaux et industriels dangereux, la directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 [Eurlex 2000]. Cette dernière directive vise les émissions de polluants « classiques » (poussières, métaux, gaz acides, COV...) et concerne plus particulièrement les émissions de NO_x et de PCDD/F. Cette dernière directive a été transposée en droit français par les arrêtés du 20 septembre 2002 [Legifrance 2002a, Legifrance 2002b] et la circulaire du 9 octobre 2002 pour la dernière directive, applicables depuis le 28 décembre 2005.

Ces arrêtés fixent l'émission de dioxines à 0,1 ng i-TEQ.Nm⁻³. Pour atteindre ce taux, les conditions de combustion permettant de limiter les émissions sont fixées. La température de combustion doit être de 850 °C avec un taux d'oxygène de 11 % pendant deux secondes au minimum. Dans le cas de déchets dangereux, ayant un taux de chlore supérieur à 1 % en masse,

la température d'incinération passe à 1100 °C. La mesure de la température est imposée en permanence. Elle doit être réalisée à proximité de la paroi interne ou à un autre point représentatif de la température dans la chambre de combustion. Les chambres de combustion doivent être équipées de brûleurs auxiliaires utilisés lors de la mise en route de la combustion ou quand la température tombe en dessous des températures réglementaires. À ce moment, l'apport en déchet à brûler est stoppé jusqu'à l'obtention de la température voulue.

Les émissions doivent être contrôlées via un programme de surveillance. Les mesures de dioxines (prélèvement et analyse) doivent être réalisées par un organisme agréé par le gouvernement français. La liste des organismes agréés est publiée régulièrement au JO par voie d'arrêtés [Legifrance 2012]. Les organismes sont aussi accrédités par une évaluation de leur conformité, évaluation effectuée par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) [COFRAC 2012].

Les arrêtés du 3 août 2010 [Legifrance 2010a, b], modifiant les arrêtés du 20 septembre 2002, réglementent l'installation et l'utilisation des systèmes de prélèvement semi continu.

3.2.2 Grenelle de l'Environnement

En France, le « Grenelle de l'Environnement », lancé le 21 mai 2007, a réuni pour la première fois l'État, les organisations professionnelles et les Organisations Non Gouvernementales afin de définir une feuille de route en faveur de l'écologie, du développement et de l'aménagement durable [Grenelle]. Les engagements de ce Grenelle vis-à-vis du traitement des déchets sont :

- améliorer la gestion des déchets pour réduire la production d'ordures ménagères, augmenter le recyclage et diminuer la masse de déchets à enfouir ou à incinérer,
- mener des actions de surveillance de qualité de l'air et renforcer la lutte contre la pollution de l'air intérieur et extérieur [ADEME GE].

La diminution des déchets et le recyclage sont favorisés par ce Grenelle. Ce rassemblement a aussi demandé que le public soit plus informé sur le traitement des déchets. Il a aussi montré que l'incinération est toujours source de débat.

3.2.3 Directive 2008/98/CE

Le traitement des déchets municipaux est un sujet de préoccupation général, du fait de leur quantité non seulement importante mais aussi toujours croissante. Le 19 novembre 2008, l'Union Européenne s'est dotée d'une directive (2008/98/CE) qui, pour la première fois, encadre et introduit une hiérarchie dans leur production, leur gestion et leur traitement [Eurlex 2008] :

- prévention,
- préparation en vue de réemploi,
- recyclage,
- autre valorisation (incinération avec production énergétique),
- élimination (incinération sans production d'énergie ou mise en décharge).

La prévention et le recyclage sont naturellement préférés à l'incinération. Cependant, si les trois premières options ne sont pas réalisables, il est préférable d'incinérer les déchets en récupérant l'énergie produite lors de leur combustion plutôt que les enfouir.

3.2.4 Directive sur les Émissions Industrielles

La Directive sur les Émissions Industrielles, ou Industrial Emission Directive (IED) du 24 novembre 2010 (Directive 2010/75/UE) [Eurlex 2010], 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) 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 (codifiée par la directive 2008/01/CE du 29 janvier 2008) [Eurlex 1996].

Cette nouvelle directive vise entre autre à rationaliser en un seul texte la législation européenne relative aux émissions des grandes installations industrielles de combustion, aux incinérateurs et aux émissions de solvants... L'accent est mis sur la prévention de la pollution. Les autorisations d'exploiter seront délivrées sous conditions d'appliquer les meilleures technologies disponibles et de respecter des valeurs limites d'émissions associées aux technologies utilisées...

La transposition de la directive IED en droit français a été amorcée par l'ordonnance n° 2012-7 du 5 janvier 2012.

3.3 Synthèse sur la réglementation

Les différents gouvernements ont pris conscience des risques encourus par une production importante de dioxine. Ils s'engagent à diminuer les taux de POP et donc de PCDD/F émis par an. Cela passe principalement par l'amélioration continue des systèmes d'incinération, tant au niveau de la combustion en elle-même que des systèmes de dépollution et par l'obligation d'utilisation des meilleures techniques disponibles.

La mesure à l'émission des dioxines est aussi réglementée. Si actuellement, la technique de mesure préférentielle et de référence reste le prélèvement biannuel, les textes réglementaires prennent en compte l'avancement technologique des systèmes de prélèvement en intégrant les systèmes de mesure en semi-continue. Ainsi, lorsqu'une technique de prélèvement et mesure en temps réel sera au point, elle pourra potentiellement être intégrée dans un nouvel arrêté.

Les principes de l'incinération et les solutions technologiques mises en place pour limiter le taux de dioxine ainsi que les techniques de mesure à l'émission sont détaillés ci-dessous.

4 Incinération

En 2007, selon une campagne menée par l'ADEME, chaque français a généré 391 kg de déchets et plus particulièrement, 316 kg de déchets ménagers collectés non sélectivement [ADEME MODECOM]. Afin de limiter cette quantité, plusieurs options de retraitement sont mises en place : réduction des déchets à la source, développement des filières de tri et nouveaux moyens de valorisation telles que la méthanisation et le tri mécano-biologique. Cependant, malgré ces nouveaux moyens, il reste une partie des déchets à traiter tout en respectant au mieux les milieux environnementaux et les êtres vivants. La valorisation des déchets, permettant de produire de la chaleur ou de l'électricité par incinération est préférée à leur stockage.

L'incinération présente l'avantage d'être adaptée à tout les déchets, sauf les déchets radioactifs, ou les déchets végétaux provenant du domaine agricole/forestier, ainsi que les carcasses d'animaux. Cette technique permet de diminuer de 90 % leur volume et de 70 % leur masse. La valorisation énergétique permet la production de chaleur (avec un rendement jusqu'à 90 %) et/ou d'électricité (rendement de 35 %), ce qui permet de réduire la consommation de ressources énergétiques. De plus, l'incinération des déchets émet moins de gaz à effet de serre que le stockage et l'enfouissement. En effet, la décomposition des matériaux organiques entraîne une production de méthane. Cependant, les points négatifs de l'incinération des déchets sont la génération de déchets classés dangereux, la génération de mâchefers (non dangereux et possiblement valorisables sous forme de remblais ou de sous couche routière), de cendres volantes, ainsi que l'émission de polluants dans l'atmosphère et plus particulièrement l'émission de dioxines.

4.1 Incinération : principe

L'incinération est une méthode complémentaire au recyclage, elle est basée sur la combustion avec excès d'air. La plupart des Unités d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM) sont basées

sur le même modèle, mais comportent quelques variantes au niveau des systèmes de filtration et/ou dépollution.

Chaque UIOM est dotée d'une fosse où les véhicules de collecte déversent les déchets collectés. Un grappin permet d'avoir une répartition homogène des déchets dans la fosse, mais aussi d'alimenter le four. Ensuite, viennent une chaudière (échangeur thermique pour la récupération d'énergie), un système d'épuration des produits de combustion et finalement d'une cheminée. Une représentation d'une UIOM standard est donnée dans la Figure 1-6.

La combustion, dans le four, dure environ une heure et est divisée en 3 étapes : le séchage, la combustion en elle-même, puis l'extinction avec l'évacuation des résidus.

Le séchage a pour but de supprimer les composés volatils (eau et hydrocarbure) ; la température est de 100 à 300 °C.

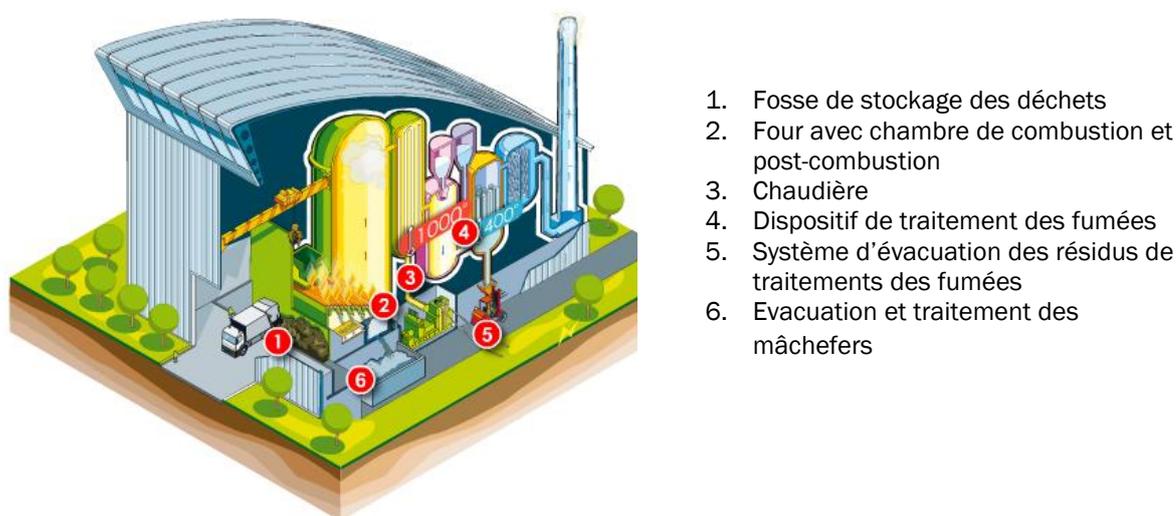


Figure 1-6 : Schéma d'une UIOM standard

Afin de valoriser la production de chaleur, les fumées quittent la chambre de combustion à une température proche de 1000 °C. En sortie de chaudière, leur température est proche de 400 °C. Il est nécessaire de diminuer la température des gaz de combustion pour en assurer le traitement. Ainsi soit une partie de la chaleur est récupérée dans la chaudière, soit les fumées sont refroidies en effectuant une dilution à l'air ou à l'eau.

Les vapeurs produites au niveau de la chaudière peuvent ainsi être valorisées selon trois types différents d'IUOM :

- valorisation thermique par l'alimentation d'un réseau de chauffage urbain ou distribution à des entreprises et/ou des établissements publics ;
- valorisation thermique et électrique par production de chaleur et d'électricité ;
- valorisation électrique par production d'électricité par un turboalternateur

4.2 Incinération : techniques

Le four est une partie importante de l'UIOM. Plusieurs technologies de four sont disponibles, permettant l'incinération de différents types de déchets.

4.2.1 Fours à grilles/rouleaux

La combustion a lieu sur un support mobile de type grille en mouvement. La température d'incinération est de 850 °C pour les déchets « non dangereux » et de 1100 °C pour les déchets contenant plus de 1 % de chlore. La durée de combustion varie de 45 min à 1 h. Les déchets bruts sont introduits dans le four par une grille animée d'un mouvement de va et vient permettant de faire avancer les déchets en les retournant pour obtenir une combustion optimale. Les fours à rouleaux sont basés sur le même principe, sauf que des rouleaux sont utilisés à la place des grilles pour amener les déchets dans la partie de combustion. 80 % des UIOM en France sont équipées de cette technologie.

4.2.2 Fours tournants

Les fours tournants sont composés d'une enceinte cylindrique légèrement inclinée (environ 3 %), tournant avec une vitesse de rotation de 0,8 à 1 tour par minute. Ainsi les déchets avancent doucement dans le four pour être incinérés à haute température pendant 45 min à 1h30. Ce four est particulièrement bien adapté pour les déchets spéciaux.

4.2.3 Fours à lit fluidisé

Ce four est bien adapté à l'incinération de boues et de déchets solides à granulométrie contrôlée. Il s'agit d'une enceinte verticale, cylindrique et fermée, contenant un lit de sable à haute température, qui est maintenu en suspension par un courant d'air ascendant injecté à sa base au travers d'une grille de répartition. Les déchets sont injectés directement dans le lit lui-même ou introduits dans la partie supérieure du four.

4.3 Diminution de la quantité de dioxines émises

Lors du processus d'incinération, les dioxines ne sont pas les seuls produits rejetés dans l'atmosphère. La combustion des déchets ménagers conduit à la génération de composés

organiques et inorganiques (CO, CO₂, HCl, HF, SO₂, H₂S, NO_x, NH₃, métaux lourds, dioxines, COV, HAP, composés bromés et iodés et siloxanes) ainsi que de poussières et de cendres volantes.

La quasi-totalité des dioxines émises sont synthétisées lors de l'incinération. Comme ses composés sont persistants, il est nécessaire de limiter au maximum leur production. La formation de dioxines peut être limitée par une optimisation des paramètres d'incinération (température, temps de résidence, turbulence et taux d'oxygène). Malgré ces précautions, des dioxines se forment et sont entraînées hors du four par les fumées. L'élimination des dioxines peut se faire à trois niveaux : à la source, sur les poussières contenues dans les fumées et dans les émissions gazeuses.

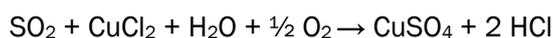
4.3.1 Réduction à la source

Le premier point pour réduire cette quantité est l'optimisation de la combustion. Pour ça, avant combustion, les déchets sont homogénéisés. Ensuite, la combustion a lieu à une température de 850 °C, avec un temps de résidence de 2 s au minimum. Ces conditions sont nécessaires pour minimiser la formation des dioxines. Cependant, la température de combustion doit rester inférieure à 1200 °C afin de ne pas favoriser la formation de NO_x. De plus, les fumées doivent être rapidement refroidies afin de limiter la formation de dioxines par la voie de synthèse de Novo. Le contrôle des matières entrant dans le procédé est aussi important. Limiter la quantité de matière organique chlorée permet de limiter la synthèse de dioxine.

De plus, lors du processus de combustion, l'injection de composés soufrés et/ou azotés permet d'inhiber la formation de dioxine [McKay 2002, Wu 2012].

Les composés soufrés utilisés pour diminuer le taux de dioxines peuvent être de différentes natures. Généralement, le SO₂ est utilisé, mais la pyrite (FeS₂) ou le sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) peuvent être injectés [Wu 2012].

Dans les UIOM, les dioxines sont principalement générées par la réaction de Novo ; cette réaction se produit sur les cendres métalliques qui jouent le rôle de catalyseur. Le catalyseur le plus important est le CuCl₂. L'ajout de composés soufrés permet de réduire l'activité de ce catalyseur, et ainsi inhiber la formation de PCDD/F [Shao 2010]. Dans le cas d'ajout de SO₂, la réaction obtenue est :



Le CuSO₄ est beaucoup moins réactif que le CuCl₂. L'acide chlorhydrique produit est ensuite capté grâce aux laveurs contenant du lait de chaux.

Malgré l'optimisation de la combustion, des dioxines sont produites et sont entraînées dans les fumées. En sortie de chambre d'incinération une concentration en dioxines entre 1 et

500 ng TEQ.Nm⁻³ de dioxine est retrouvée [Nzihou 2012]. Afin de diminuer cette quantité et atteindre la limite d'émission de 0,1 ng TEQ.Nm⁻³, ces fumées doivent être traitées.

4.3.2 Traitement des fumées

Un refroidissement rapide (inférieur à 250 °C pour limiter la synthèse de Novo) des gaz ainsi qu'un deuxième traitement des résidus d'incinération permettent de réduire le taux de dioxines de près de 99 %. [McKay 2002]

Lors de la post-combustion, les gaz sont portés à 850 °C pendant 2 s au minimum. La quantité d'oxygène doit être supérieure ou égale à 16 % et la turbulence du système doit être assurée afin d'obtenir un mélange le plus complet possible des espèces avec l'oxygène.

4.3.2.1 Dépoussiérage

80 % des dioxines en sortie de chaudière sont sous forme particulaire. Ainsi un dépoussiérage efficace aura un fort impact sur la quantité de dioxines émises. On distingue quatre grandes familles de dépoussiéreurs. La première utilise les forces d'inertie et de gravité pour extraire les particules du flux gazeux. Il s'agit des filtres cyclones et des chambres de sédimentation. La deuxième est composée des dépoussiéreurs humides, où des fines gouttelettes d'eau sont utilisées pour capter les particules. La troisième famille est celle des dépoussiéreurs électrostatiques qui attirent les particules chargées électriquement sur des électrodes de collecte. Finalement, la dernière catégorie est celle des dépoussiéreurs à couches filtrantes ou « filtre à manches ».

Le type de dépoussiéreur est choisi en fonction de plusieurs paramètres (la concentration de poussière, la température du flux gazeux, les caractéristiques des particules...). La granulométrie des particules est un facteur important. Ainsi, un dépoussiéreur de type cyclone est adapté aux particules de 1000 à 80 µm, alors qu'un filtre à manches l'est pour des particules de 1000 à 0,01 µm.

- Filtre cyclone

Ce filtre est un séparateur mécanique, le gaz est soumis à un mouvement de rotation. Sous l'influence de la force centrifuge, les particules se dirigent vers les parois du cyclone, et sont ensuite emportées vers le bas du cyclone. Le gaz purifié sort par la cheminée du cyclone.

- Laveur

Dans le cas du laveur, les particules solides sont adsorbées dans le liquide. Les gouttes de liquide doivent avoir une taille proche des particules à collecter. Le liquide contenant les poussières est ensuite évacué.

- Electrofiltre

Les électrofiltres sont basés sur le phénomène d'électro précipitation. L'électrofiltre est composé de plaques (électrodes réceptrices) verticales, reliées à la masse. Entre ces plaques se trouvent des fils tendus verticalement (électrodes émissives) alimentés électriquement. La haute tension négative appliquée aux électrodes émissives crée un fort champ électrique entre les fils et les plaques. La performance de l'électrofiltre dépend de la résistivité des particules, ainsi que de leur concentration. Afin de garder une performance correcte, les poussières agglutinées sur les plaques doivent être décrochées par frappage à intervalles réguliers. Des électrofiltres humides ou des venturi électrofiltrants offrent de meilleures performances qu'un électrofiltre standard.

- Dépoussiéreur à couche filtrante

Le courant gazeux est dépoussiéré en interposant un matériau filtrant tel qu'un tissu, un feutre ou un lit granulaire. La concentration de poussière étant importante, il faut régénérer périodiquement le filtre utilisé en le débarrassant des poussières accumulées.

Les filtres à manche en feutre présentent un diamètre de pore d'environ 20 μm . Le feutre étant épais, dense et à pores tortueux les particules sont plus efficacement captées que sur un filtre en tissu. La régénération du filtre devra alors se faire en deux temps. Tout d'abord, un décrochage par une brusque inversion du flux ou un jet d'air comprimé, puis un passage d'air en sens inverse pour nettoyer en partie l'intérieur du feutre. Ce type de filtre est le mieux adapté aux particules fines.

Une fois les fumées débarrassées des particules, elles doivent subir un traitement chimique afin de supprimer les dioxines présentes en phase gazeuse.

4.3.2.2 Traitement chimique

Les fumées de combustion sont traitées chimiquement afin d'épurer leur composition. Les procédés par adsorption sur charbon actif ou coke de lignite sont principalement utilisés comme une technique complémentaire après une épuration classique. Le but de ce traitement par

adsorption est de débarrasser les fumées des métaux lourds, tels que le mercure, de traiter les gaz acides et d'adsorber les composés organiques tels que les dioxines.

Cependant, les charbons récupérés et saturés sont ensuite stockés dans des centres d'enfouissement technique de classe 1 (CET 1) ou incinérés dans une unité d'incinération de déchets industriels spéciaux (UIDIS). Le recyclage de ces nouveaux déchets indésirables n'est donc pas encore solutionné. Afin d'éviter de devoir retraiter ces déchets, il est préférable de détruire et décomposer les dioxines plutôt que de les capter. Des systèmes de destruction des dioxines (DéDiox) existent et sont présentés ci-dessous.

Le charbon actif utilisé pour l'adsorption est aussi utilisé dans un système DéDiox, par catalyse en voie humide. L'adsorbant est injecté en présence d'une substance oxydante (telle que le peroxyde d'hydrogène). Les dioxines seraient captées et détruites par effet catalytique sous l'action du charbon actif. Avec ce système, le taux d'abattement du niveau de dioxines peut atteindre 84 %.

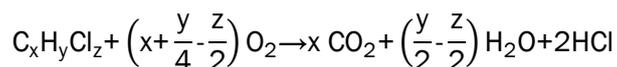
Un autre système, prévu à la base pour la destruction des NO_x a prouvé son efficacité pour les dioxines. Ces systèmes prennent alors le nom de DéNox/DéDiox. Ce sont des systèmes de réduction catalytique, basés sur l'injection d'un composé réduction (NH₃) en amont d'un réacteur catalytique. Le flux de fumée chargée en ammoniac passe à travers plusieurs lits (en général, de un à quatre) catalyseurs, généralement à base de vanadium et titane (V₂O₅/TiO₂) disposés en nid d'abeille. Les NO_x sont décomposés pour donner de l'eau et du diazote, alors que jusqu'à 99 % des dioxines sont détruites pour donner du CO₂, H₂O et HCl. Des catalyseurs à base de métaux précieux (Au, Pt) ou de molybdène (Mo) ont été testés, mais ils restent moins performants que ceux à base de vanadium et titane [Finocchio 2006, Debecker 2011].

Le débit du flux gazeux à traité doit être ajusté afin de maximiser la destruction des dioxines. Pour une unité composée 26 cellules de structure alvéolaire de TiO₂ et de V₂O₅ et WO₃, d'une taille totale de 150 x 150 x 800 mm, Ide *et al.* [Ide 1996] ont montré qu'un débit de 5 Nm³.m⁻².h⁻¹ était préférable à un débit plus important (20 Nm³.m⁻².h⁻¹) pour favoriser la décomposition des dioxines. Le taux de dioxygène a aussi une importance dans la réaction, Andersson *et al.* [Andersson 1998] ont fixé ce dernier à presque 10 %.

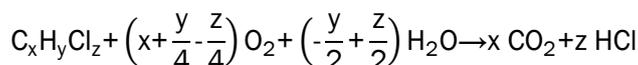
La décomposition des dioxines dans le SCR est basée en deux étapes [Yoo 2011]. Premièrement, la dioxine est adsorbée à la surface du catalyseur puis est oxydée par une réaction rédox menée par espèce nucléophile (hydroxyle). Un catalyseur permet de modifier considérablement la vitesse d'une réaction chimique. Ce catalyseur n'est pas consommé et est donc restitué en fin de réaction. C'est pourquoi il n'apparaît pas dans le bilan de réaction.

Dans le cas des dioxines, deux voies de réactions sont possibles, en fonction du nombre de chlore porté par la dioxine.

Si $y > z$



Si $y < z$



Des nouvelles technologies permettant la destruction des dioxines sont expérimentées. Le système à bombardement d'électron permet de détruire les dioxines, sans obtention de pollution secondaire. Ce système est peu coûteux en énergie et pourrait être facilement installé au niveau des UIOM existantes. Cependant, actuellement, il n'a été évalué que sur des incinérateurs pilotes. La combinaison d'une technologie plasma et de la catalyse semble aussi permettre la réduction du taux de dioxine [Liu 2012].

La mise en place de systèmes diminuant la quantité de dioxines émises sont effectifs ; en Espagne, l'installation de différents systèmes a permis de passer d'une émission de 44 à 111 ng TEQ.Nm⁻³ en 1998 à un niveau compris entre 0,029 et 0,037 ng TEQ.Nm⁻³ en 2001 [Abad 2003]. Cependant, l'analyse en sortie d'incinérateur reste nécessaire afin de contrôler le taux de dioxine émise et s'assurer qu'elle ne dépasse pas les quantités fixées par les différentes réglementations.

5 Analyse des dioxines à l'émission

5.1 Analyse des dioxines à l'émission : NF EN 1948

La directive Européenne 2000/76/CE précise que l'échantillonnage et l'analyse des dioxines à l'émission doivent être effectués conformément à une norme Européenne proposée par le Comité Européen de Normalisation (CEN) ou à défaut conformément aux normes ISO ou nationales. La norme CEN EN 1948 a été adoptée par le CEN le 27 décembre 1996. Celle-ci comporte à l'origine trois parties concernant : le «prélèvement» (partie 1), l'«extraction et purification» (partie 2) et l'«identification et quantification» (partie 3) [CEN 2006a, b, c]. Cette norme a été mise au point pour la mesure des PCDD/F à l'émission de sources fixes afin de mesurer des concentrations de l'ordre de 0,1 ng TEQ.Nm⁻³.

Une quatrième partie de la norme (CEN EN 1948-4) est arrivée en 2010 afin de décrire le prélèvement et l'analyse des PCB de type dioxine [CEN 2010].

En France, ces textes ont été transcrits en norme AFNOR [AFNOR 2012a] nommée actuellement « Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine » sous la référence NF EN 1948. Cette norme comporte à ce jour quatre parties :

- Partie 1 (NF EN 1948-1) : prélèvement des PCDD/PCDF (juin 2006) [AFNOR 2006a],
- Partie 2 (NF EN 1948-2) : Extraction et purification de PCDD/PCDF (juin 2006) [AFNOR 2006b],
- Partie 3 (NF EN 1948-3) : Identification et quantification des PCDD/PCDF (juillet 2006) [AFNOR 2006c],
- Partie 4 (NF EN 1948-4) : Prélèvement et analyse de PCB de type dioxine (décembre 2010) [AFNOR 2010].

Ici, seules les trois premières parties seront détaillées, la partie 4 reprenant les mêmes principes de prélèvement et d'analyse des parties 1 à 3.

5.1.1 Partie 1 : Prélèvement

La norme propose trois méthodes différentes de prélèvement :

- la méthode à filtre et condenseur,
- la méthode à dilution,
- la méthode à sonde refroidie.

Ces trois méthodes sont considérées comme comparables pour des fumées provenant d'un incinérateur de déchets ménagers à un niveau proche de 0,1 ng TEQ.m⁻³ pour les PCDD/F et pour une concentration de poussière allant de 1 mg.m⁻³ à 15 mg.m⁻³.

Pour toutes ces techniques, le gaz est prélevé isocinétiquement dans le conduit de cheminée. Un prélèvement isocinétique est effectué à un débit tel que la vitesse et la direction du gaz entrant dans la buse soient les mêmes que celles dans le conduit au point de prélèvement. Cela permet d'être le plus représentatif possible de la composition des gaz dans le conduit de cheminée.

Les dioxines liées à des particules ou en phase gazeuse sont collectées en différents endroits et éléments du système de prélèvement (SP). Ces éléments peuvent être (selon la méthode choisie) un filtre en fibre de verre ou quartz, un ballon à condensat, un adsorbant solide (résine XAD-2, mousse de polyuréthane, Florisil ou Porapak PS) ou liquide.

La durée de prélèvement doit être au minimum de 6 heures et au maximum de 8 heures. Pendant toute cette durée, la vitesse et la température dans le conduit (cheminée), le débit dans la ligne de prélèvement, la température au niveau du filtre et de l'adsorbant et la teneur en oxygène doivent être relevés à intervalles réguliers de 15 minutes.

Les différentes parties du SP doivent être réalisées en titane, quartz ou en verre afin de limiter le piégeage des dioxines.

Avant le prélèvement, les différents éléments principaux du SP sont marqués avec des PCDD/F radio marqués ($^{13}\text{C}_{12}$) afin de déterminer le taux de réapparition. Le volume de cette solution étalon doit être au minimum de 100 μL . Ces marqueurs sont au nombre de trois ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF), 400 pg de chacun d'eux en solution dans le toluène. Le taux de réapparition de chaque marqueur doit être supérieur à 50%. Les parties en verre doivent être recouvertes afin d'éviter l'exposition à la lumière pour s'affranchir de la possible photodégradation pendant et après le prélèvement.

À la fin du prélèvement, la canne est retirée du conduit avec attention afin d'éviter toute contamination des échantillons depuis les parois de la cheminée. Les échantillons sont étiquetés, puis scellés ou placés dans des enceintes parfaitement propres. Ils doivent être conservés à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 4 °C jusqu'à l'analyse.

Quelle que soit la méthode utilisée, un dispositif général de contrôle et de mesure doit être utilisé :

- un tube de Pitot avec une jauge différentielle, pour mesurer la pression statique et dynamique dans la cheminée et calculer la vitesse de l'écoulement gazeux ;
- un dispositif de mesure de l'humidité ;
- un dispositif de mesure de volume ;
- un dispositif de mesure du débit gazeux, afin de mesurer le débit pour permettre le maintien des conditions isocinétiques.

De plus, avant chaque début de campagne de prélèvement, un blanc de contrôle comportant un test d'étanchéité doit être réalisé. La valeur de ce blanc ne doit pas dépasser 10 % de la valeur limite en I-TEQ (sur la base du même volume de prélèvement).

5.1.1.1 Méthode à dilution

Le gaz est prélevé à travers une sonde chauffée. Il est rapidement refroidi à une température inférieure à 40 °C dans une chambre de mélange utilisant de l'air séché, filtré et refroidi si nécessaire (cf. Figure 1-7). Cette dilution empêche que la température du gaz prélevé soit inférieure au point de rosée des fumées. Une fois le flux dilué, il passe à travers un filtre afin de collecter les dioxines liées aux particules, puis à travers une cartouche d'adsorbant pour la collecte des dioxines gazeuses. Une version automatisée et une version manuelle sont utilisées.

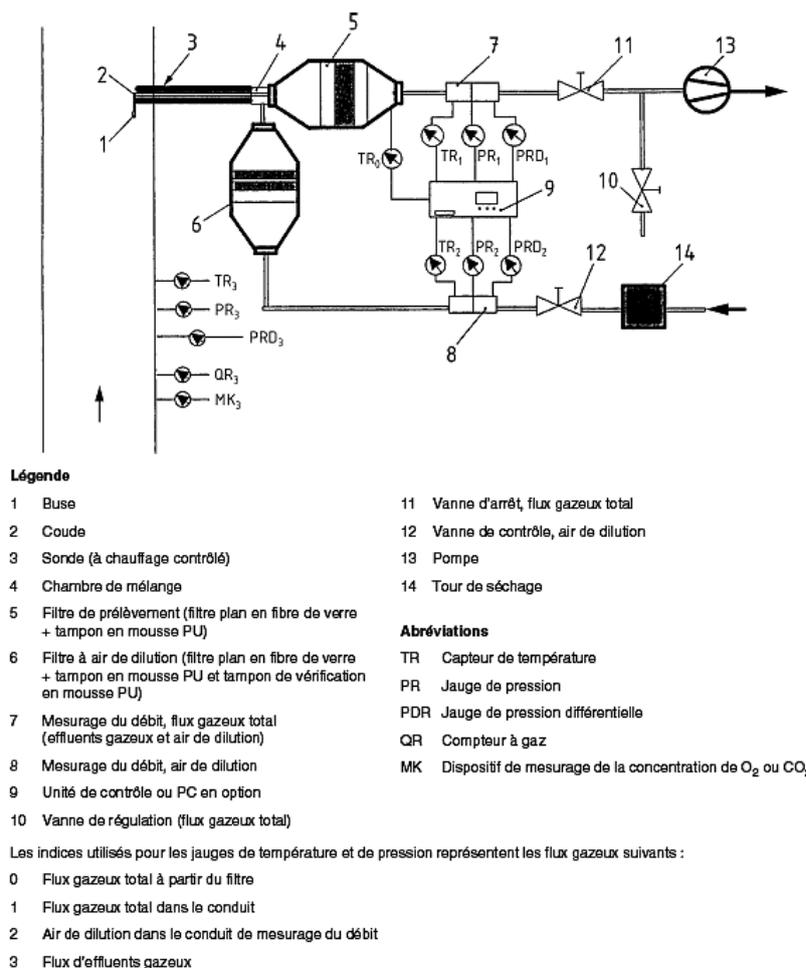


Figure 1-7 : Prélèvement par la méthode à dilution

5.1.1.2 Méthode à sonde refroidie

Le gaz prélevé traverse la buse et le tube d'aspiration qui sont refroidis à l'eau. Ainsi le gaz est amené à une température inférieure à 20 °C. Les condensats sont recueillis dans un ballon. Ensuite, le gaz prélevé passe à travers des impacteurs et/ou des cartouches d'adsorbant solides. Avant le dernier élément se trouve un filtre pour séparer les très petites particules. Finalement, le volume de gaz est compté.

Deux variantes sont possibles pour cette méthode :

La première fait passer le flux prélevé par un condenseur à eau où les condensats sont récupérés dans un ballon de condensation. Ensuite, le gaz passe à travers un barboteur et un adsorbant solide ce qui permet de récupérer les dioxines en phase gazeuse comme détaillé sur la Figure 1-8.

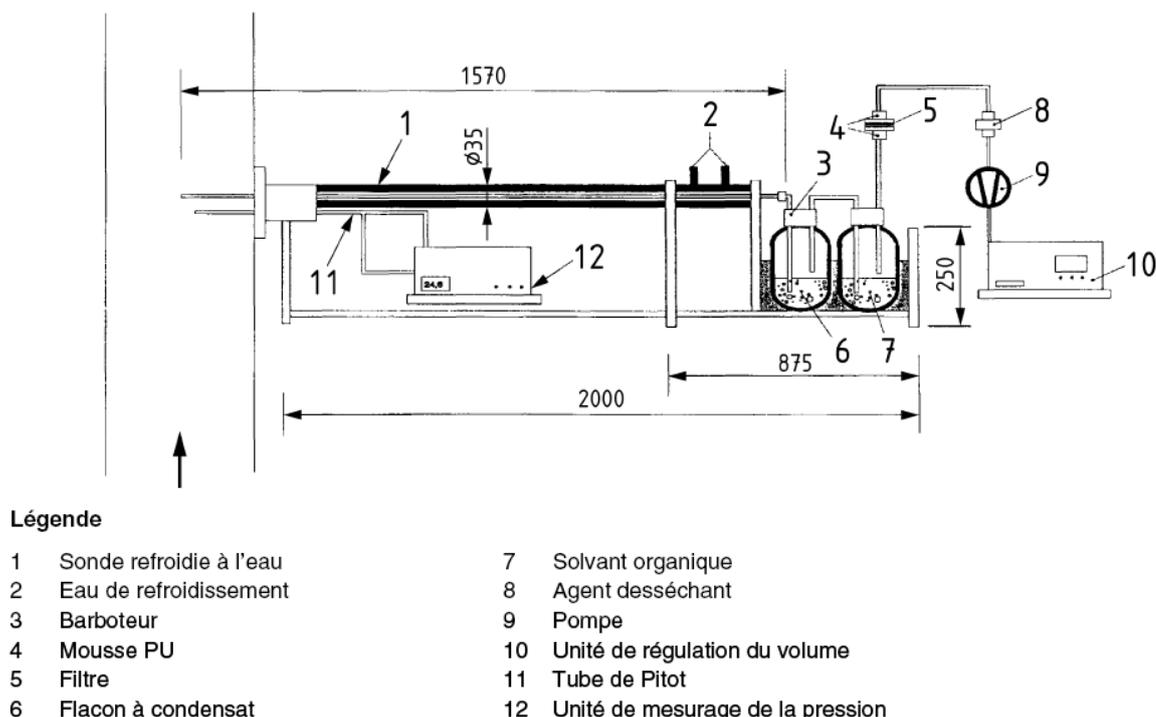


Figure 1-8 : Prélèvement par la méthode à sonde refroidie

La deuxième variante permet de prélever un volume de gaz plus important dans le même intervalle de temps (débit de 5 à 10 m³.h⁻¹). Le gaz prélevé s'écoule à travers une sonde en verre refroidie jusqu'à un condenseur multitube (20 à 50 tubes). Le prélèvement gazeux passe ensuite à travers deux tampons de mousse PU (Polyuréthane), deux impacteurs multijet et finalement un filtre entre deux tampons de mousse PU. Ainsi, le prélèvement passe à travers neuf compartiments.

5.1.1.3 Méthode à filtre et condenseur

Le filtre (en fibre de verre ou quartz) peut être placé en aval de la buse (dans la cheminée) ou après le tube d'aspiration. Il doit être maintenu à une température inférieure à 125 °C tout en étant à une température au-dessus du point de rosée.

Les parties en aval du filtre sont refroidies en dessous de 20 °C.

Plusieurs variantes de cette méthode sont possibles :

- sans division de flux,
- avec division de flux, présentée en Figure 1-9,
- avec adsorbant solide en amont de la bouteille à condensat.

Dans le cas de la variante avec division de flux, un diviseur de débit est placé après le filtre. Le flux gazeux principal, à haut débit, passe à travers le filtre de manière à satisfaire les conditions d'iso-cinétisme. La ligne secondaire, après le diviseur de débit, est identique au système avec

condenseur et adsorbant. Cette configuration est validée pour un débit de prélèvement compris entre 0,5 et 0,7 m³.h⁻¹.

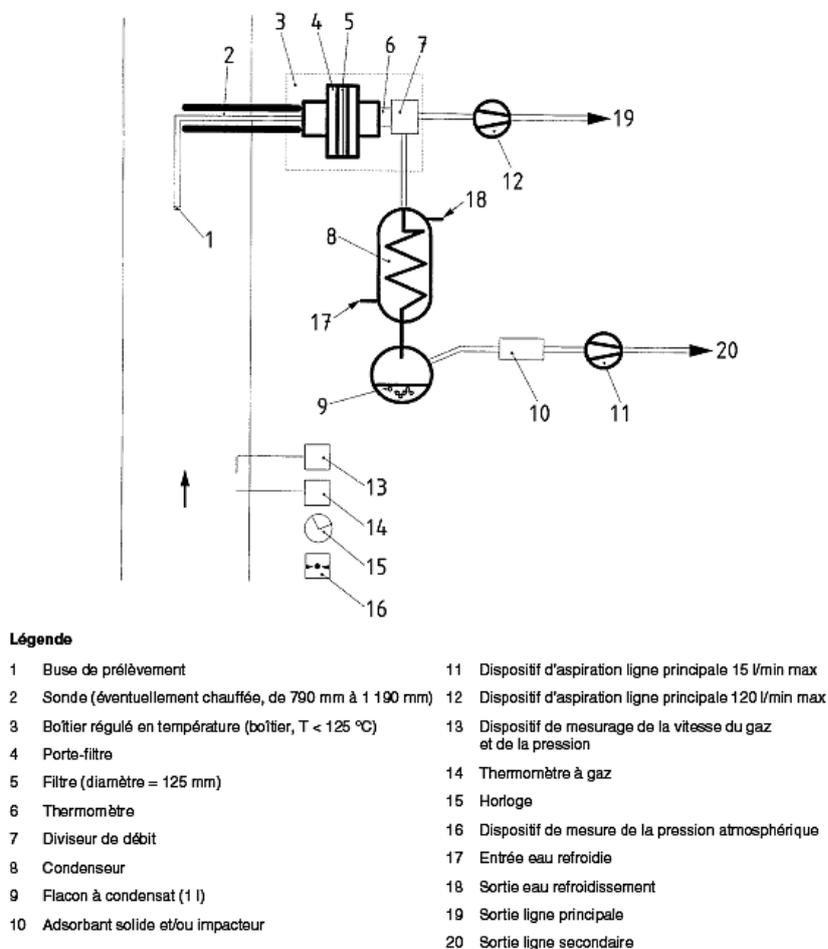


Figure 1-9 : Prélèvement par la méthode filtre/condenseur avec division du flux

Dans la méthode sans division de flux, l'adsorbant utilisé est le diéthylène glycol. Les deux autres variantes utilisent un adsorbant solide. Les cartouches sont remplies de 30 g de résine XAD-2, d'une granulométrie de 20 à 50 mesh (840 à 297 µm).

Dans le cas de la méthode avec division du flux, l'humidité est condensée et les condensats sont récupérés dans un ballon. Ainsi, seule la partie gazeuse des effluents passe à travers la cartouche d'adsorbant. Dans la méthode avec l'adsorbant en amont de la bouteille à condensat, la cartouche d'adsorbant est placée entre le condenseur et le ballon à condensat. Du fait, les parties gazeuses et liquides (condensats) passent à travers la cartouche de résine.

Dans la pratique, la méthode à filtre et condenseur est utilisée par la plupart des laboratoires agréés. La méthode à filtre et condenseur avec division de flux permet, de par ses deux pompes, de conserver un débit constant dans les cartouches d'adsorbant même si les poussières s'accumulent sur le filtre, entraînant une diminution du débit dans la ligne principale. De plus, le

condenseur ainsi que le ballon à condensats sont placés avant la cartouche d'adsorbant solide. Ainsi, seule la partie gazeuse et relativement sèche passe à travers l'adsorbant.

5.1.2 Partie 2 : Extraction et purification

La procédure d'extraction a pour but d'éliminer de l'extrait brut les différentes composantes de la matrice qui peuvent surcharger la méthode séparative et fausser la quantification ou influencer sur la méthode d'identification et de quantification. Cela permet aussi d'obtenir un enrichissement des composés d'intérêt dans l'extrait final.

Généralement, le filtre et les adsorbants solides sont extraits par Soxhlet, tandis que l'extraction des condensats se fait par extraction liquide-liquide. Les différentes parties du système de prélèvement (canne, buse, connecteurs...) sont rincés avec des solvants afin de récupérer les dioxines potentiellement piégées en surface. Les extraits sont ensuite purifiés par plusieurs techniques chromatographiques en phase liquide sur différentes colonnes afin d'éliminer le maximum de contaminant.

Plus précisément, la purification des extraits passe par :

- la perméation de gel pour éliminer les molécules possédant un haut poids moléculaire (supérieur au PCDD/F) ;
- la chromatographie liquide sur colonne multicouches de fonctionnalisation différente afin de s'affranchir des composés ayant des propriétés différentes des dioxines ;
- la chromatographie d'adsorption sur colonne de charbon actif pour éliminer les composés non planaires ;
- la chromatographie liquide sur colonne d'alumine modifiée, acide ou basique pour éliminer les composés de polarité différente des dioxines.

Une fois que l'échantillon est purifié, il doit être re-concentré afin de pouvoir détecter plus facilement les dioxines lors de l'analyse. Le volume final d'échantillon à analyser doit être de 25 à 100 µL. La re-concentration peut être réalisée en plusieurs étapes. Pour un volume jusqu'à 10 mL, un évaporateur rotatif peut être utilisé ; un évaporateur à contre courant est ensuite utilisé pour obtenir un volume final de 1 mL. Finalement, pour atteindre des volumes encore plus petits, l'évaporation par courant d'azote sera utilisée, en veillant à ce que la surface du solvant ne soit pas agitée.

Une fois que l'échantillon est re-concentré, les étalons internes sont ajoutés. Il s'agit d'une solution de 400 pg de ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD et de 400 pg de ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDD, d'un volume total de 25 µL. Suite à l'ajout de l'étalon interne, l'échantillon ne devra plus subir de nouvelle re-concentration.

5.1.3 Partie 3 : Identification et quantification

La méthode utilisée est la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse haute résolution (résolution supérieure à 10000). Cela permet de séparer et de détecter les différentes dioxines. La quantification est effectuée grâce à la dilution isotopique réalisée à différentes étapes (ajout des composés $^{13}\text{C}_{12}$). Différents congénères de PCDD/F toxiques (chlorosubstitués en position 2,3,7 et 8 sont ajoutés à différents moments de la méthode. Ainsi, les pertes à l'extraction et à la purification peuvent être détectées et compensées. Cependant, au vu des différences de liaison et d'adsorption possibles entre les dioxines et leurs congénères marqués et ajoutés par la suite, le contrôle complet du rendement d'extraction, ainsi que de la compensation ne peuvent pas être totalement assurés.

Les dioxines sont identifiées par comparaison des temps de rétention entre les PCDD/F natifs et les PCDD/F marqués ainsi que par le rapport d'abondance isotopique de deux ions de masses exactes isolés spécifiquement du courant ionique total avec le rapport théorique ou celui observé sur l'étalon.

Cette technique analytique est actuellement la seule qui permet d'obtenir une sensibilité (capacité à détecter une faible variation du taux de dioxine), une sélectivité et une spécificité suffisante pour la détermination de quantités très faibles de dioxines même après les étapes de purification et concentration. La chromatographie en phase gazeuse permet d'identifier les différents isomères (position des atomes de chlore), alors que la spectrométrie de masse permet de différencier les congénères de dioxines (nombre de chlore). Malgré les étapes de purification, les PCB, PCB hydroxylés ou méthoxylés, les polybromodiphénylethers, les HAP chlorés et les pesticides chlorés restent des interférents fréquemment rencontrés.

Ces normes s'appliquent à l'Europe. Les États Unis d'Amérique ont une méthode de prélèvement décrite par l'US EPA.

5.2 Analyse des dioxines à l'émission : Méthode N° 23 de l'US EPA

La norme américaine de l'Environment Protection Agency (Method 23 - Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors), comme la norme française NF EN 1948, est utilisée pour la détermination des taux de PCDD/F en sortie de sources fixes [EPA Method23].

La méthode préconisée est proche de la méthode à filtre et condenseur décrite précédemment. L'échantillon est prélevé isocinétiquement depuis la source par une sonde. Les dioxines sont collectées sur un filtre en fibre de quartz et sur des adsorbants solides (résine XAD-2). Les

dioxines sont ensuite extraites, puis séparées par chromatographie en phase gazeuse et quantifiée par spectrométrie de masse à haute résolution, de la même manière que dans les parties 2 et 3 de la norme EN 1948.

Cependant, en Europe, comme aux USA, la tendance actuelle est de privilégier des prélèvements plus longs, en semi continu.

5.3 Appareils de prélèvement semi continu

Les prélèvements prévus par la norme NF EN 1948 sont ponctuels. D'une durée de 6 à 8h, de manière semestrielle, ils apportent une information non continue dans le temps et non représentative des émissions totales. Des appareils commerciaux, permettant d'augmenter le temps d'échantillonnage, ont vu le jour. Ces dispositifs permettent un prélèvement isocinétique, pendant 14 à 28 jours, avec des procédures d'analyse différées en laboratoires accrédités. L'avantage de ces systèmes de prélèvement est de se rapprocher des taux de dioxines effectivement émis et d'accumuler les dioxines en cas d'émissions faibles [Tirler 2011, Rivera-Austrui 2011].

Trois systèmes de prélèvement semi continu sont disponibles sur le marché :

- l'AMESA (Adsorption MEthod for SAMpling of dioxins and furans), Bm Becker Messtechnik GmbH, Allemagne, entreprise dont les actifs ont été rachetés en Janvier 2007 par Environnement SA, France [EnvironnementSA],
- le DECS (Dioxins Emissions Continuous Sampling), ARELCO/TECORA Srl, Italie [TECORA],
- le DMS (Dioxin Monitoring System), MonitoringSystems GmbH, Autriche [MonitoringSystemsGmbH].

Si ces systèmes sont basés sur les techniques décrites dans la partie 1 de la norme EN NF 1948, quelques variantes sont présentes. Dans le cas de l'AMESA, la partie gazeuse ainsi que le condensat traverse la cartouche de XAD-2. Ainsi, les dioxines contenues dans les condensats sont adsorbées par la résine, et les condensats sont évacués sans être analysés par la suite. La période d'échantillonnage est de 6 heures à 4 semaines et la plage de mesure est large : les concentrations peuvent varier de 0,0001 à 10 ng TEQ.m⁻³ ; les mesures sont certifiées jusqu'à 0,2 ng TEQ.m⁻³.

Le système DECS est basé sur la méthode filtre/condenseur de la norme NF EN 1948 sans division du flux. Ainsi, la partie gazeuse du gaz prélevé ainsi que les condensats traversent la cartouche d'adsorbant.

Le troisième système, DMS, est basé sur la méthode à dilution. Aucune partie condensée n'est générée, ce qui permet de s'affranchir de l'analyse des condensats.

Ainsi, si ces systèmes de prélèvement n'entrent pas dans le cadre prévu par la norme NF EN 1948-1, l'analyse différée en laboratoire suit les procédures décrites par les normes NF EN 1948-2 et NF EN 1948-3.

Les systèmes AMESA et DECS ont été comparés sur une période de 8h et une période de 24h avec des prélèvements manuels (méthode filtre/condenseur). Dans les deux cas, une très bonne corrélation a été trouvée entre les systèmes de prélèvement [Tirler 2011, Mayer 2000]. De plus, la transcription des techniques analytiques prévues pour les prélèvements ponctuels s'adaptent facilement au prélèvement en semi-continu [Rivera-Austrui 2012].

Il est à noter que ces différents systèmes sont homologués par différents organismes. Le système de prélèvement AMESA est certifié par les organismes TUV (Allemagne), MCERTS (Grande Bretagne) et ETV EPA (États-Unis) et répond aux réglementations européennes en vigueur. Les systèmes DMS et DECS sont certifiés par les organismes MCERTS et ETV EPA pour le premier, et MCERTS pour le second.

La Belgique a normalisé cette technique de prélèvement, et utilise le système AMESA depuis 2000. La relève des cartouches est ici assurée tous les 14 jours. [environnement wallonie].

En France, depuis 2007, seize UIOM sont équipées d'un système de prélèvement semi continu (sept avec un système AMESA et neuf avec un système DMS) [ADEME 2007]. Même si ce système n'est pas obligatoire, la majorité des sites équipés a fait le choix de mettre en place un suivi des émissions de dioxines, avec à la clef généralement une publication des résultats au grand public.

Les arrêtés du 3 août 2010 [Legifrance 2010a, b], modifiant les arrêtés du 20 septembre 2002, réglementent l'installation et l'utilisation des systèmes de prélèvement semi continu. La Lombardie (Italie) recommande aussi l'installation de préleveur semi-continu pour tous les incinérateurs de la région.

Actuellement, le Comité Européen de Normalisation (CEN) travaille depuis 2008 sur une partie 5 de la norme EN-1948, qui inclura les systèmes de prélèvement continu pour l'analyse des dioxines et des PCB de type dioxine [AFNOR 2012a].

5.4 Analyse en temps réel

Les systèmes de prélèvement en semi-continu présentent de nombreux avantages par rapport au prélèvement manuel, prévu par la norme NF EN 1948-1. Cependant si ces systèmes donnent des données sur le long terme, les résultats obtenus ne permettent pas de déterminer si à un moment donné un pic d'émission de dioxine a eu lieu, ou si la concentration émise est constante. Il y a donc un besoin d'un contrôle en temps réel et en continu des émissions de PCDD/F, reconnu par les professionnels de la combustion. En effet, les taux de polluant et particulièrement de dioxines varient en fonction du régime de fonctionnement du système de

combustion. Ainsi, une IUOM émet plus de PCDD/F lors de sa mise en route que pendant une utilisation de routine [Tejima 2007].

Pour cela il est nécessaire d'avoir un système de prélèvement et d'analyse qui soit sensible et sélectif aux différents congénères. C'est pourquoi ce système doit analyser les dioxines en elles-mêmes et pas les précurseurs de synthèse.

Afin de permettre une analyse par spectrométrie de masse, le système REMPI MS (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometer) a été développé par la société SRI Instruments. Ce dispositif est basé sur une technique analytique sensible permettant d'identifier et quantifier les composés présents dans la partie gazeuse des effluents provenant d'incinérateur, sans pré concentration, même pour des concentrations très faibles (de l'ordre de la ppt).

Le dispositif REMPI permet d'ioniser les molécules organiques par une ionisation multiphoton ; une fois ionisés, les composés sont détectés par spectrométrie de masse à temps de vol. [Oser 2001, Coggiola 2002]. L'ionisation par laser provoque peu ou pas de fragmentation, ce qui permet une identification facile par l'ion moléculaire et réduit le bruit de fond ionique. Deux longueurs d'onde peuvent être nécessaires pour garantir une bonne ionisation de la molécule. Le laser généralement utilisé est un Nd:YAG (plage d'utilisation de 445 à 710 nm). En cas d'utilisation d'une double longueur d'onde, la fréquence du laser est doublée pour obtenir un rayon laser accordable entre 250 à 350 nm. La caractérisation est réalisée par un spectromètre de masse « temps de vol », qui possède une grande sensibilité et permet de tirer avantage de la nature pulsée de l'ionisation par laser. [Oser 2001b]

Cette technique a montré sa sélectivité sur les dioxines faiblement chlorées. Elle permet de détecter et de caractériser des dioxines jusqu'à tri-chlorées [Blumenstock 2001]. Sa sélectivité a été montrée sur un mélange de deux dioxines (2-MCDD et 2,7-DCDD) par des bandes d'adsorption caractéristiques. Néanmoins, cette technique d'ionisation ne présente pas assez de sélectivité pour les dioxines possédant un nombre d'atomes de chlore supérieur à trois. Donc ce système ne permet pas d'accéder à la composition en dioxines toxiques.

Le dispositif REMPI-MS a été testé par l'US EPA [EPA 2006]. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux acquis avec un prélèvement fait suivant la norme 23 de l'US EPA. Les résultats obtenus ne sont pas concluants, dû à un écart important entre les deux méthodes. De plus les analyses par REMPI-MS montrent une grande dispersion dans les résultats.

En outre, la source laser est lourde et difficile à manipuler. Une source à lampe UV a été proposée (VUV : Vacuum UV) mais celle-ci ne permet pas d'obtenir une ionisation à deux photons, nécessaire pour les dioxines possédant *a minima* trois atomes de chlore [Mulhberger 2002].

Nakui *et al.* [Nakui 2011] présente un système de prélèvement et d'analyse en ligne, avec adsorption sur des charbons actifs puis une désorption suivis d'une analyse AES (Atomic

Emission Spectrometry / Spectrométrie d'Emission Atomique). Cependant, ce système analyse et mesure les composés organiques chlorés peu volatils et non pas les dioxines en elles mêmes. Si le taux de ces composés peut être relié au taux de dioxine, il est possible qu'une augmentation due à une voie de synthèse sans précurseur (synthèse de Novo) ne soit pas décelée.

6 Conclusion

La quantité émise de dioxine a drastiquement chuté lors des vingt dernières années, grâce aux différentes réglementations mises en place. Malgré cette chute, vu la toxicité et la persistance des PCDD/F, leur taux d'émission reste un sujet d'actualité.

Pour s'assurer qu'il n'y a aucune contamination de l'environnement et/ou de l'être humain, des contrôles à l'émission restent obligatoire. Actuellement aucun système de prélèvement ne permet un suivi en temps réel des émissions de dioxines. Les techniques ponctuelles (prélèvement de 6 à 8 heures) ne sont réalisées que deux fois par an, tandis que les techniques de prélèvement semi continu ne permettent pas une réaction et une intervention rapide en cas d'augmentation subite du taux de dioxine. Dans ces deux cas, les méthodes de purification et d'analyse sont onéreuses et contraignantes ; les résultats ne peuvent pas être obtenus rapidement après le prélèvement.

Le suivi en ligne et en temps réel des émissions de dioxines est aujourd'hui nécessaire, tant pour éviter toute contamination que pour garantir une combustion optimale et efficace des déchets. Il est donc indispensable de disposer de techniques de mesure rapides et appropriées garantissant à la fois justesse et reproductibilité des résultats.

Il est nécessaire de mettre au point un système sur site permettant le prélèvement, la purification, la concentration et finalement l'analyse des dioxines en temps réel : ce mémoire décrit les bases d'un nouveau système basé sur une phase adsorbante permettant une adsorption sélective ainsi qu'une extraction sur site.

7 Références bibliographiques

Abad 2002 Abad, E., Llerena, J.J., Sauló, J., Caixach, J. et Rivera, J. "Comprehensive study on dioxin contents in binder and anti-caking agent feed additives," *Chemosphere* (46), 2002, pp 1417–1421.

Abad 2003 Abad, E., Caixach, J. et Rivera, J. "Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona," *Chemosphere* (50), 2003, pp 1175–1782.

ADEME GE Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Grenelle Environnement.

[En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=22682>

ADEME MODECOM Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Déchet, Campagne MODECOM.[En ligne] Consulté le 10/09/2012

< <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15163>>

ADEME 2007 "Mesure en semi-continu de dioxines à l'émission des UIOM. Situation en France en 2007", Rapport, Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie., 2007.

ADEME 2004 "Dioxines et Polluants Organiques Persistants. Journées techniques nationales organisées par l'ADEME avec le soutien du Ministère de l'écologie et du développement durable", Rapport, Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie, 2004.

AFNOR Groupe AFNOR, à l'origine Association Française de Normalisation. [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.afnor.org/>

AFNOR 2006a Association Française de Normalisation. Emissions de sources fixes. Détermination de la concentration en PCDD/PCDF. Partie 1 : Prélèvement. 2^{ème} ed. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 2006. NF EN 1948-1

AFNOR 2006b Association Française de Normalisation. Emissions de sources fixes. Détermination de la concentration en PCDD/PCDF. Partie 2 : Extraction et purification. 2^{ème} ed. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 2006. NF EN 1948-2

AFNOR 2006c Association Française de Normalisation. Emissions de sources fixes. Détermination de la concentration en PCDD/PCDF. Partie 3 : Identification et quantification. 2^{ème} ed. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 2006. NF EN 1948-3

AFNOR 2010 Association Française de Normalisation. Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine. Partie 4 : Identification et quantification. 1^{ère} ed. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 2010. NF EN 1948-4

AFNOR 2012a PRCEN/TS 1948-5 : 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 [En ligne] Consulté le 10/09/2012

http://www2.afnor.org/espace_normalisation/structure.aspx?commid=2274

AFSSA 2005 "Dioxines, furanes et PCB de type dioxine : Evaluation de l'exposition de la population française", Rapport, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2005.

Andersson 1998 Andersson, P., Rappe, C., Maaskant, O., Unsworth, J. F. et Marklund, S. "Low temperature catalytic destruction of PCDD/F in flue gas from waste incineration," *Organohalogen Compounds* (36), 1998, pp 109–112.

ANSES 2011 "Résultats de l'étude nationale de surveillance des expositions alimentaires aux substances chimiques (Etude de l'Alimentation Totale 2 - 2006-2010)", Rapport, Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, 2011.

Blumenstock 2001 Blumenstock, M., Zimmermann, R., Schramm, K.-W. et Kettrup, A. "Identification of surrogate compounds for the emission of PCDD/F (I-TEQ value) and evaluation of their on-line realtime detectability in flue gases of waste incineration plants by REMPI-TOFMS mass spectrometry," *Chemosphere* (42), 2001, pp. 507-518.

BRGM 2005 "Devenir des dioxines dans les sols - Analyse critique de données bibliographiques.", Rapport, Bureau de Recherche de Géologie Minière, 2005.

Briois 2002 Briois, C. "Etude expérimentale et modélisation des processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol. Mécanismes de formation de "dioxines" en phase gazeuse.", 2002, Université de Lille I.

CEN 2006a European Committee for Standardization (CEN) ; Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine - Partie 1: Prélèvement des PCDD/PCDF [Enligne] Consulté le 10/09/2012.

<http://esearch.cen.eu/esearch/Details.aspx?id=6892630>

CEN 2006b European Committee for Standardization (CEN) ; Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine - Partie 2: Extraction et purification des PCDD/PCDF PCDF [Enligne] Consulté le 10/09/2012.

<http://esearch.cen.eu/esearch/Details.aspx?id=6916690>

CEN 2006c European Committee for Standardization (CEN) ; Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine - Partie 3: Identification et quantification de PCDD/PCDF PCDF [Enligne] Consulté le 10/09/2012.

<http://esearch.cen.eu/esearch/Details.aspx?id=6923790>

CEN 2010 European Committee for Standardization (CEN) ; Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine - Partie 4: Prélèvement et analyse des PCB de type dioxine PCDF [Enligne] Consulté le 10/09/2012.

<http://esearch.cen.eu/esearch/Details.aspx?id=6914119>

Chao 2004 Chao, M.-R., Hu, C.-W., Chen, Y.-L., Chang-Chien, G.-P., Lee, W.-J., Chang, L. W., Lee, W.-S. et Wu, K.-Y. "Approaching gas particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator: measurements and observations on modeling," *Atmospheric Environment* (38:10), 2004, pp. 1501 - 1510.

Charnley 2005 Charnley, G. et Doull, J. "Human exposure to dioxins from food, 1999 - 2002," *Food and Chemical Toxicology* (43:5), 2005, pp. 671 - 679.

CITEPA 2012 "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France. Séries sectorielles et analyses étendues", Rapport, Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique, 2012.

COFRAC 2012 COmité FRançais d'Accréditation. [En ligne] Consulté le 10/09/2012

www.cofrac.fr

Coggiola 2002 Coggiola, M. J., Oser, H., Faris, G. W. et Crosley, D. R. "Initial development of a continuous emission monitor for dioxins", Rapport Technique, SRI International, 2002.

Convention de Stockholm Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. [En ligne] Consulté le 07/08/2012.

http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_fr.pdf

Debecker 2011 Debecker, D.P., Delaigle, R., Hung, P.C., Buekens, A., Gaigneau, E.M. et Chang, M. B. "Evaluation of PCDD/F oxidation catalysts: Confronting studies on model molecules with tests on PCDD/F-containing gas stream" *Chemosphere* (82), 2012, pp. 1337–1342.

EnvironnementSA Environnement S.A. Système d'échantillonnage permanent des dioxines et furanes : AMESA.[En ligne] Consulté le 10/09/2012.

http://www.environnement-sa.fr/index2.php?goto=produits_indus&cat=34

Environnement Wallonie, Direction Générale opérationnelle Agriculture, Ressources Naturelles et Environnement. Réseau de contrôle des émissions de dioxines des incinérateurs publics de déchets. [En ligne] Consulté le 08 aout 2012.

<http://environnement.wallonie.be/data/air/dioxines/>

EPA Method 1613 Environmental Protection Agency. *Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*. 3^{ème} ed. Washington. US EPA 2006. 89 p. US EPA Method 1613 B.

EPA Method 23 Environmental Protection Agency. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from municipal waste combustors.. Washington. US EPA. 34 p. US EPA Method 23.

EPA 2006a "Environmental Technology Verification Report Environnement S.A Deutschland AMESA (ADSORPTION METHOD FOR SAMPLING DIOXINS AND FURANS)", Rapport, U.S. Environmental Protection Agency, 2006.

EPA 2006b "Environmental Technology Verification Report MonitoringSystems GmbH DioxinMonitoringSystem", Rapport, U.S. Environmental Protection Agency, 2006.

EPA 2000 "Toxic equivalency factors (TEFs) for dioxin and related compounds", Rapport, US Environmental Protection Agency, 2000.

Eurlex 1989a 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 ; Journal officiel n° L 163 du 14/06/1989 p. 0032 - 0036 [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31989L0369:FR:HTML>

Eurlex 1989b 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 ; Journal officiel n° L 203 du 15/07/1989 p. 0050 - 0054

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31989L0429:FR:HTML>

Eurlex 1996 Directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution ; Journal officiel n° L 257 du 10/10/1996 p. 0026 - 0040 [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31996L0061:FR:HTML>

Eurlex 2000 Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 sur l'incinération des déchets ; Journal officiel n° L 332 du 28/12/2000 p. 0091 - 0111 [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32000L0076:FR:HTML>

Eurlex 2008 Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) ; JO L 312 du 22.11.2008, p. 3-30 [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:01:FR:HTML>

Eurlex 2010 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) Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE ; Journal officiel n° L 334 du 17/12/2010 p. 0017 - 0119. [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:334:0017:01:FR:HTML>

Everaert 2002 Everaert, K. et Baeyens, J. "The formation and emission of dioxin in large scale thermal processes," *Chemosphere* (46), 2002, pp 439–448.

Floret 2007 Floret, N., Lucot, E., Badot, P.M., Mauny, F. et Viel, J.F. "A municipal solid waste incinerator as the single dominant point source of PCDD/Fs in an area of increased non-Hodgkin's lymphoma incidence," *Chemosphere* (68), 2007, pp 1419–1426.

Grenelle Grenelle Environnement [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.legrenelle-environnement.fr/>

Ide 1996 Ide, Y., Kashiwabara, K., Okada, S., Mori, T. et Hara, M. "Catalytic decomposition of dioxin from MSW incinerator flue gas," *Chemosphere* (32:1) 1996, pp 189–198.

IED 2012 European Commission, Industrial Emissions. [En ligne] Consulté le 10/09/2012.
<<http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/index.htm>>

INSERM 2000 "Dioxines dans l'environnement : Quels risques pour la santé ?", Expertise collective, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, 2000.

InVS "Incinérateurs et santé. Recommandations concernant les études épidémiologiques visant à améliorer la connaissance sur les impacts sanitaires des incinérateurs.", Rapport, Institut de Veille Sanitaire.

ISO 2002 Organisation Internationale de Normalisation. *Qualité du sol – Caractérisation de la terre excavée et d'autres matériaux du sol destinés à la réutilisation* 1^{ère} ed. Genève : ISO, 2002. 52 p. Norme internationale ISO 15176:2002 (F)

ISO 2004 Organisation Internationale de Normalisation. *Qualité de l'eau – Dosage des dioxines et furanes tétra- à octachlorés – Méthode par dilution d'isotopes HRGC/SMHR* 1^{ère} ed. Genève : ISO, 2004. 66 p. Norme internationale ISO 18073:2004 (F)

Jager 2004 Jager, R., Schneider, A. M., Behrens, P., Henkelmann, B., Schramm, K.-W. et Lenoir, D. "Selective Adsorption of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans by the Zeosils UTD-1, SSZ-24, and ITQ-4," *Chemistry - A European Journal* (10:1), 2004, pp. 247–256.

Kulkarni 2008 Kulkarni, P. S., Crespo, J. G. et Afonso, C. A. "Dioxins sources and current remediation technologies– A review," *Environment International* (34:1), 2008, pp. 139 - 153.

Lee 2005 Lee, C. C., Chen, H. L., Su, H. J., Guo, Y. L. et Liao, P. C. "Evaluation of PCDD/Fs patterns emitted from incinerator via direct ambient sampling and indirect serum levels assessment of Taiwanese," *Chemosphere* (59:10), 2005, pp. 1465 - 1474.

Legifrance 1991 JORF n°58 du 8 mars 1991 page 3330 ; Arrêté du 25 janvier 1991 RELATIF AUX INSTALLATIONS D'INCINERATION DE RESIDUS URBAINS ; NOR: ENVP9161046A [En ligne] Consulté le 10/09/2012
<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000316147&fastPos=1&fastReqId=183196550&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>

Legifrance 2002a JORF n°280 du 1 décembre 2002 page 19789 ; texte n° 11 ; Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux ; NOR: DEVP0210352A [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000600023&fastPos=1&fastReqId=770274833&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>

Legifrance 2002b JORF n°280 du 1 décembre 2002 page 19778 ; texte n° 10 ; 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 ; NOR: DEVP0210351A [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000234557&fastPos=2&fastReqId=770274833&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>

Legifrance 2010a JORF n°0193 du 21 août 2010 page 15199 ; texte n° 11 ; Arrêté du 3 août 2010 modifiant l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux ; NOR: DEVP1019582A [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000022727342&fastPos=14&fastReqId=736193882&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>

Legifrance 2010b JORF n°0193 du 21 août 2010 page 15196 ; texte n° 10 ; Arrêté du 3 août 2010 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 ; NOR: DEVP1019586A [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000022727297&fastPos=13&fastReqId=736193882&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>

Legifrance 2012 Dernière liste en date des laboratoires ou organismes agréés : JORF n°0068 du 20 mars 2012 page 5035 texte n° 8 ; Arrêté du 6 mars 2012 portant agrément des laboratoires ou des organismes pour effectuer certains types de prélèvements et d'analyses à l'émission des substances dans l'atmosphère ; NOR: DEVR1206430A ; Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement. [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000025540995&fastPos=46&fastReqId=774307227&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>

Liu 2012 Liu, H., Kong, S., Liu, Y. et Zeng, H. "Pollution control technologies of dioxins in municipal solid waste incinerator," *Procedia Environmental Sciences* (16), 2012, pp 661–668.

Lohmann 1998 Lohmann, R. et Jones, K. C. "Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes," *Science of The Total Environment* (219:1), 1998, pp. 53 - 81.

Mayer 2000 Mayer, J., Linnemann, H., Becker, E., Rentschler, W., Jockel, W., Wilbring, P. et Gerchel, B. "Certification of a long-term sampling system for PCDFs and PCDDs in the flue gas from industrial facilities," *Chemosphere* (40:9-11), 2000, pp. 1025 - 1027.

McGregor 1998 McGregor, D.B., Partensky, C., Wilbourn, J. et Rice, J. M. "An IARC evaluation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans as risk factors in human carcinogenesis," *Environmental Health Perspectives* (106), 1998, pp. 755-760.

McKay 2002 McKay, G. "Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review," *Chemical Engineering Journal* (86:3), 2002, pp. 343 - 368.

Mocarelli 2001 Mocarelli, P. "Seveso: a teaching story," *Chemosphere* (43:47), 2001, pp. 391 - 402.

MonitoringSystemsGmbH MonitoringSystems GmbH ; Dioxin Monitoring System® : Complete Surveillance of Dioxin Emissions ; WindSelect+ : the Ambient Air Monitoring System. [En ligne] Consulté le 10/09/2012
<http://www.dioxinmonitoring.com/>

Mul 2004 Mul, A. D., Bakker, M. I., Zeilmaker, M. J., Traag, W. A., van Leeuwen, S. P., Hoogenboom, R. L., Boon, P. E. et van Klaveren, J. D. "Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs in The Netherlands anno 2004," *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (51:3), 2008, pp. 278 - 287.

Nzihou 2012 Nzihou, A., Themelis, N.J., Kemiha, M. et Benhamou, Y. "Dioxin emissions from municipal solid waste incinerators (MSWIs) in France," *Waste Management* (32), 2012, pp 2273–2277.

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

Oser 2001b Oser, H., Copic, K., Coggiola, M. J., Faris, G. W. et Crosley, D. R. "Congener-specific detection of dioxins using jet-REMPI," *Chemosphere* (43:4-7), 2001, pp. 469 - 477.

Pichard 2006 Pichard, A. "DIOXINES - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques", Rapport, INERIS, 2006.

PNSE Plan national santé-environnement du Ministère en charge de la santé. [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.sante.gouv.fr/plan-national-sante-environnement-pnse.html>>

Protocole d'Aarhus United Nations Economic Commission for Europe. Protocole d'Aarhus : Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants. [en ligne] Consulté le 07/08/2012
<<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/full%20text/1998.Pops.f.pdf> >

Rivera-Austrui 2012 Rivera-Austrui, J., Martinez, K., Adrados, M., Abalos, M. et Abad, E. "Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/PCDF and dl-PCB in flue gas emissions using long-term sampling devices," *Science of The Total Environment* (435-436:0), 2012, pp. 7 - 13.

Sawerysyn 2006 Sawerysyn, J. et Visez, N. "Les dioxines, une famille particulière de polluants organiques persistants," *Air Pur (Association pour la prévention de la pollution atmosphérique)* (68), 2006, pp. 5-14.

Schechter 2006 Schechter, A., Birnbaum, L., Ryan, J. J. et Constable, J. D. "Dioxins: An overview," *Environmental Research* (101:3), 2006, pp. 419 - 428.

Shao 2010 Shao, K., Yan, J., Li, X., Lu, S., Wei, Y. et Fu, M. "Inhibition of de novo synthesis of PCDD/Fs by SO₂ in a model system," *Chemosphere* (78), 2010, pp. 1230–1235.

Shiu 1988 Shiu, W. Y., Doucette, W., Gobas, F. A. P. C., Andren, A. et Mackay, D. "Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins," *Environmental Science & Technology* (22:6), 1988, pp. 651-658.

TECORA ARELCO/TECORA Srl. Préleveur de dioxines semi-continu Dioxins Emission Continuous Sampler (DECS). [En ligne] Consulté le 10/09/2012

<http://www.arelco.fr/fr/catalogue/5/combustion-emission/56/preleveur-de-dioxines-semi-continu/118/decs>

Tejima 2007 Tejima, H., Nishigaki, M., Fujita, Y., Matsumoto, A., Takeda, N. et Takaoka, M. "Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators," *Chemosphere* (66:6), 2007, pp. 1123 - 1130.

Tirler 2011 Tirler, W., Voto, G., Donegà, M., Mair, K., Carole, M. et Zappi, A. "Validation of a long term sampling system for PCDD/F," *Organohalogen Compounds* (73), 2011, pp. 2180-2182.

Viel 2011 Viel, J.F., Floret, N., Deconinck, E., Focant, J.F., De Pauw, E. et Cahn, J.Y. "Increased risk of non-Hodgkin lymphoma and serum organochlorine concentrations among neighbors of a municipal solid waste incinerator," *Environnement International* (37), 2011, pp 449–453.

Wevers 2004 Wevers, M., Fré, R. D. et Desmedt, M. "Effect of backyard burning on dioxin deposition and air concentrations," *Chemosphere* (54:9), 2004, pp. 1351 - 1356.

WHO World Health Organisation (WHO/OMS). Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds. [en ligne] Consulté le 23/08/2012

<http://www.who.int/ipics/assessment/tef_update/en/index.html>

Wu 2012 Wu, H.-L., Lu, S.-Y., Li, X.-D., Jiang, X.-G., Yan, J.-H., Zhou, M.-S. et Wang, H. "Inhibition of PCDD/F by adding sulphur compounds to the feed of a hazardous waste incinerator," *Chemosphere* (86:4), 2012, pp. 361 - 367.

Yoo 2011 Yoo, H. et Kwak, S-Y. "TiO₂-encapsulating PVC capable of catalytic self-suppression of dioxin emission in waste incineration as an eco-friendly alternative to conventional PVC," *Applied Catalysis B: Environmental* (104) 2011, pp 193–200.

Sommaire du Chapitre 2

1	Présentation générale des objectifs.....	57
2	Justification de l'utilisation de la thermo-désorption.....	59
2.1	Composés carbonés.....	60
2.2	Adsorbants inorganiques.....	61
2.3	Polymères organiques.....	61
2.4	Détails des adsorbants utilisés.....	62
2.4.1	Carbotrap.....	62
2.4.2	Tenax TA.....	62
2.4.3	Résine XAD-2.....	62
2.5	Choix d'un adsorbant pour les dioxines.....	63
3	État de l'art sur le choix du matériau.....	64
3.1	Présentation des zéolithes.....	64
3.2	Caractéristiques principales.....	65
3.3	Adsorption de dioxines sur des zéolithes.....	66
3.4	Détails des zéolithes utilisées.....	67
3.4.1	MFI [silicalite-1].....	67
3.4.2	FAU [NaX].....	68
4	Fonctionnement général de l'appareil.....	68
4.1	Couplage thermo-désorbeur / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (TD/GC/MS).....	69
4.1.1	Thermo-désorption.....	69
4.1.2	Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.....	70
4.2	Adaptation du couplage TD/GC/MS.....	71
4.2.1	Mode 1 : Analyse en ligne et suivi de la concentration de dioxine générée.....	72
4.2.2	Mode 2 : Suivi en ligne de la percée de l'adsorbent.....	72
4.2.3	Mode 3 : Adsorption et thermodésorption en ligne dans le four externe tubulaire.....	73
4.2.4	Analyse traditionnelle.....	73
5	Relation Écoulement/adsorption.....	74
6	Choix de la dioxine « sonde ».....	77
7	Source dioxine.....	78
8	Conclusion.....	79
9	Références bibliographiques.....	80

Chapitre 2 – Objectifs et méthodes pour la détection de dioxines en phase gazeuse

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, actuellement, les dispositifs de détection des dioxines répondant aux réglementations en vigueur réalisent des mesures ponctuelles. Mais depuis 2010 en France, des mesures en semi-continu sont demandées. L'objectif à long terme de cette étude est le développement d'un dispositif de terrain couplant les fonctions en ligne d'adsorption, de thermo-désorption et de spectrométrie de masse dans le but de réaliser la détection en temps réel des dioxines. Cependant avant de qualifier un tel dispositif dans sa globalité, il est nécessaire d'étudier au laboratoire des composants et parties du dispositif.

Ces études spécifiques sont basées sur un dispositif de laboratoire qui s'approche le plus au niveau fonctionnel du futur dispositif de terrain tout en possédant des conditions opératoires adaptées à ces études préliminaires en laboratoire.

1 Présentation générale des objectifs

Afin de pouvoir s'adapter au protocole normatif et aux analyses sur site, le système proposé reprend les trois grandes parties de la norme NF EN 1948 [AFNOR 2006a, b, c] ainsi que la source d'émission. Le système expérimental est divisé en quatre parties, détaillées dans la Figure 2-1.

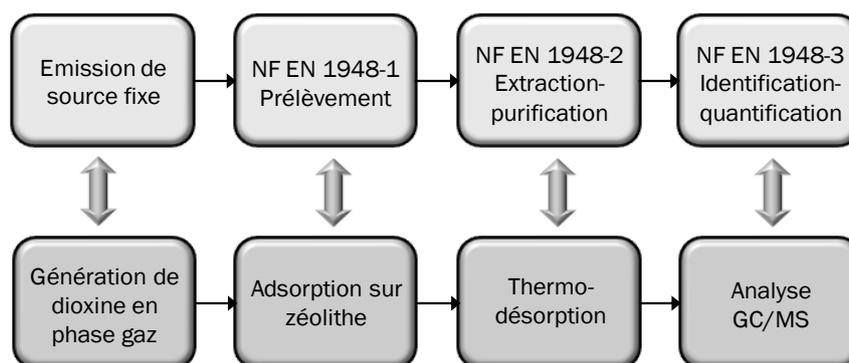


Figure 2-1 : Schéma de principe du dispositif de laboratoire basé sur le déroulement de la norme NF EN 1948

La source fixe sera simulée par un générateur utilisant un échantillon solide de dioxines sublimées puis entraînées dans un flux d'azote.

La partie 1 de la norme concernant le prélèvement se basera sur la méthode de prélèvement à filtre et condenseur avec division de flux : le gaz prélevé est débarrassé de l'humidité au moment de traverser la cartouche d'adsorbant. La partie adsorption de la phase gaz sera réalisée sur des adsorbants de type zéolithique, à la place de l'adsorbant classique (résine Amberlite XAD-2). Ces matériaux, par leur importante surface spécifique, leur porosité parfaitement contrôlée et leurs cations de compensation présentent à la fois de très grandes capacités d'adsorption et une sélectivité d'adsorption. Ces propriétés doivent être mises à profit pour obtenir une sélectivité d'adsorption des congénères toxiques des dioxines vis-à-vis des autres congénères non toxiques et des composés de la matrice d'effluents. Ce nouvel adsorbant (ou assemblage) permettra de pré-concentrer de manière sélective des quantités suffisantes de congénères de dioxines ciblés pour être détectés à posteriori par la spectrométrie de masse.

La partie correspondante à l'extraction et à la purification est réalisée par thermo-désorption. Les matériaux zéolithiques supportent très bien les hautes températures (plusieurs centaines de degré Celsius). Ils sont donc parfaitement adaptés à la thermo-désorption et facilement régénérables. Si l'adsorption est suffisamment sélective, l'échantillon une fois désorbé n'aura pas besoin de phase de purification supplémentaire. De plus, la thermo-désorption ne nécessite pas de solvant et peut donc être mise en place plus facilement sur site. Une re-focalisation sur un piège froid permettrait de concentrer une nouvelle fois l'échantillon pour augmenter la sensibilité de détection.

La dernière partie concernant l'identification et la quantification est menée par une analyse GC/MS (Chromatographie en phase gaz/ Spectrométrie de masse).

L'objectif général de cette étude est donc de montrer une adaptabilité des matériaux zéolithiques au prélèvement de la phase gaz dans un futur dispositif en ligne. Pour cela cette étude s'appuie sur deux supports expérimentaux différents, en laboratoire et sur le terrain, selon deux objectifs complémentaires. Les études en laboratoire ont pour but de déterminer les paramètres les plus favorables au piégeage des dioxines, tandis que les essais sur site vont permettre de déterminer si les matériaux conviennent à une utilisation sur le terrain ainsi que leur performance en comparaison avec la résine XAD-2 dans les mêmes conditions de prélèvement et d'analyse. Les différentes expériences sont donc basées sur les performances d'adsorption des matériaux zéolithiques.

La terminologie adsorption est utilisée pour décrire deux différents phénomènes : la chimisorption et la physisorption. Dans le premier cas, une liaison de type covalente est obtenue entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans le cas de la physisorption, il s'agit d'une interaction de faible énergie (liaison de Van der Waals). Pour la séparation de gaz, la physisorption est la plus largement utilisée. L'énergie de liaison étant plus faible que dans le cas de la chimisorption, la désorption est facilitée. Ainsi, l'adsorbant peut être utilisé de manière cyclique (une phase

d'adsorption et une phase de désorption) [Karge 2002]. Si l'adsorption est exothermique, la désorption est à l'inverse endothermique. Un apport d'énergie est donc nécessaire pour désorber les composés. L'adsorption de composés sur des zéolithes dépend du phénomène de physisorption.

L'affinité entre dioxine et zéolithe précédemment montré en adsorption liquide [Mercury 2010] doit être vérifiée en adsorption en flux de gaz, en prenant en compte la mise en forme et l'assemblage des zéolithes. Pour cela, le dispositif de laboratoire utilisé intègre un étage d'adsorption en ligne et de thermo-désorption adapté au transport de flux de dioxine, couplé à un dispositif analytique de type TD/GC/MS ainsi qu'une boucle d'échantillonnage en entrée du chromatographe.

Pour caractériser ce transport, il est important de caractériser les régimes d'écoulement selon les adsorbants et les conditions opératoires. L'étude des écoulements est réalisée préalablement sur un banc de mesure afin d'étudier le couplage adsorption/régime d'écoulements. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 3. Le but de cette étude est de déterminer *in fine* quel est le régime d'écoulement préférentiel pour favoriser une adsorption rapide et efficace.

De plus, un choix volontaire lié aux technologies utilisées dans l'appareil de laboratoire nous oblige à travailler avec des débits plus faibles et des lits d'adsorbant plus petits que dans la norme. De plus, afin de réduire les temps expérimentaux lors des caractérisations d'adsorption, nous travaillons avec des concentrations de dioxine très supérieures à celles rencontrées en situation réelle, en sortie de cheminée par exemple. Le système de génération de dioxine en phase gazeuse est présenté en chapitre 4.

Enfin, dans ce mémoire (chapitre 5), deux mises en forme de **FAU** [NaX] ainsi que du Tenax TA sont utilisés pour réaliser des lits adsorbants pour l'adsorption de la 2,3-DCDD en phase gazeuse. Les résultats obtenus seront présentés et comparés. Les zéolithes sont aussi testées lors de campagne de terrain en vue de test comparatif avec la résine XAD-2. L'extraction a été réalisée en suivant la norme NF EN 1948 et non pas par thermo-désorption comme en laboratoire.

2 Justification de l'utilisation de la thermo-désorption

L'analyse directe des composés organiques volatils ou semi-volatils n'est possible que si les concentrations dans la matrice gazeuse sont au dessus des limites de détection des systèmes analytiques. Si les analyseurs en temps réel ou quasi-réel donnent une information très précise sur le temps, leur sensibilité est souvent limitée dès qu'il s'agit de détecter des traces de produit

inférieures à la ppm. Une étape d'enrichissement est alors nécessaire. Si cette dernière augmente la durée d'analyse ainsi que la durée entre deux mesures, elle permet surtout d'améliorer la sensibilité. La concentration s'effectue par adsorption sur un support solide. La pré-concentration peut être réalisée en une ou deux étapes. Dans le cas de la pré-concentration avec deux étapes, une re-focalisation sur un second tube adsorbant d'une taille moindre est effectuée. La thermo-désorption est une technique de préparation et d'utilisation simple qui s'affranchit des contraintes d'utilisation de solvants. De plus cette technique permet, si besoin, contrairement à l'extraction par solvant, de transférer 100 % des analytes dans le système GC/MS [Woolfenden 2010a]. Par rapport à une extraction par thermo-désorption, une extraction par solvant entraîne une réduction de la sensibilité jusqu'à un facteur 1000.

Le piégeage des molécules sur un support solide est basé sur un phénomène d'adsorption, et la restitution se fait par extraction thermique. Quand une re-focalisation est effectuée, les composés désorbés sont piégés une nouvelle fois sur une faible quantité d'adsorbant. L'objectif de cette étape est d'injecter la totalité des composés précédemment accumulés dans un faible volume gazeux, afin d'améliorer la résolution chromatographique.

L'efficacité de l'adsorption et de la désorption dépendent de :

- la nature et les propriétés physicochimiques des composés (polarité, volatilité, point d'ébullition...),
- la nature et les propriétés physicochimiques de la phase adsorbante (polarité, porosité, surface spécifique, granulométrie...),
- la température et l'humidité du milieu,
- les conditions de prélèvement (débit, durée, concentration des composés...).

D'un point de vue strict, tous les solides peuvent être considérés comme adsorbants. Cependant, seuls les composés avec une aire spécifique importante présentent un intérêt pratique. Ces adsorbants peuvent être microporeux (taille des pores inférieure à 2 nm), mésoporeux (taille des pores entre 2 et 50 nm) ou macroporeux (taille des pores supérieures à 50 nm) [Sing 1985].

Généralement, trois grands types d'adsorbants sont utilisés pour le prélèvement des composés organiques [Yang 2003].

2.1 Composés carbonés

Les charbons actifs sont les composés adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils sont obtenus à partir de charbon, de bois ou d'autres matériaux végétaux par des processus de carbonisation puis d'activation contrôlée [Ferreira de Oliveira 2011]. Les charbons actifs sont composés de cristallites arrangées de façon aléatoires. Les charbons actifs peuvent être micro, méso ou macroporeux. Au vu de cette grande distribution de tailles de pore, les charbons actifs

ne présentent pas de sélectivité au niveau de l'adsorption. Ils sont généralement utilisés pour l'adsorption de composés très volatils, mais sont peu efficaces pour les composés azotés ou oxygénés. De plus, la présence d'eau limite fortement leur capacité d'adsorption. Cet adsorbant est alors plus utilisé pour l'analyse de l'air intérieur que pour l'échantillonnage en air extérieur. Généralement, les composés piégés sur charbon actif sont récupérés lors d'une extraction par solvant, la thermo-désorption ne permettant qu'une restitution partielle.

Les adsorbants carbonés sont aussi composés de noirs de carbone graphité (Carbotrap, Carbo-pack) qui sont des adsorbants non poreux qui conviennent pour le prélèvement d'une grande gamme de COV de n-C2 à n-C14 et en particulier les composés polaires. Les adsorbants carbonés sont aussi disponibles sous forme de tamis moléculaires (Carbosieve, Carboxen, Carbosphere...) qui sont essentiellement utilisés pour collecter les composés de petite taille.

2.2 Adsorbants inorganiques

Les adsorbants inorganiques sont des composés utilisés pour le piégeage de plusieurs classes chimiques de composés et plus particulièrement pour les composés polaires. De fait, ils sont hydrophiles et ont tendance à bien retenir l'eau, ce qui peut entraîner une modification de leurs capacités absorbantes. Le florisil est un composé utilisé dans la norme NF EN 1948-1 pour la purification des extraits prélevés en cheminée de même que l'alumine. L'alumine est un composé généralement utilisé dans l'industrie pour l'élimination de la vapeur d'eau dans un flux de gaz, comme le gel de silice. Le Thermostrap présente l'avantage d'être inorganique et hydrophobe ; cet adsorbant est thermiquement stable jusqu'à 500 °C et peut donc être adapté au prélèvement atmosphérique.

2.3 Polymères organiques

Les polymères sont synthétisés comme support de prélèvement depuis les années 70. Ils sont généralement à base de polystyrène, d'esters polyacryliques ou à base de résines phénoliques. Cette famille d'adsorbants polymères (Chromosorb, Porapak, mousse polyuréthane, Tenax TA) n'est pas aussi stable thermiquement que les adsorbants carbonés. De plus, les phases absorbantes organiques sont moins polaires que les inorganiques et peuvent donc piéger une grande gamme de composés à part les produits très volatils tels que éthane, éthène, chlorure de vinyle ainsi que certaines substances polaires de faible poids moléculaire (alcools, cétones, aldéhydes).

La résine Amberlite de type XAD est un adsorbant organique, mais qui n'est pas utilisable en thermo-désorption [Harper 2000]. L'extraction se fait alors par solvant. Le Tenax TA, largement utilisé en thermo-désorption permet aussi une extraction par solvant.

2.4 Détails des adsorbants utilisés

2.4.1 Carbotrap

Le carbotrap est un noir de carbone graphité [Harper 2000, sisweb a]. Cet adsorbant présente une faible affinité pour l'eau et peut être désorbé jusqu'à 400 °C. Bien adapté pour l'adsorption des PCB [Sigma a], il présente une surface spécifique d'environ 100 m².g⁻¹, bien que non poreux [INRS 2000] Il est principalement utilisé en thermo-désorption. Cet adsorbant est utilisé lors des études d'écoulement (chapitre 3).

2.4.2 Tenax TA

Le Tenax TA est un polymère macroporeux (taille moyenne des pores : 200 nm) à base d'oxyde de 2,6-diphénylène. C'est un adsorbant hydrophobe, considéré comme faible. Il est prévu pour le piégeage de composés volatils et semi volatils mais est peu efficace pour les molécules légères. Il peut être utilisé sans dégradation jusqu'à 350 °C (température de travail recommandée : 300 °C) [Woolfenden 2010]. Sa surface spécifique est de 35 m².g⁻¹, et son volume poreux est de 2,4 cm³.g⁻¹ [sisweb b]. Le Tenax TA est l'adsorbant le plus largement utilisé en thermo-désorption. Le Tenax TA est utilisé lors des études d'écoulement et comme adsorbant de référence pour les études d'adsorption en laboratoire (chapitres 3 et 5).

2.4.3 Résine XAD-2

La résine XAD-2 est une résine hydrophobe à base de polystyrène. Très utilisée pour adsorber les composés organiques présents dans les effluents gazeux ou dans des solvants, son extraction est généralement réalisée par solvant (extraction Soxhlet) [Harper 2000]. Une bille de résine est composée d'une agglomération de microsphères [Sigma b, INRS 2000].

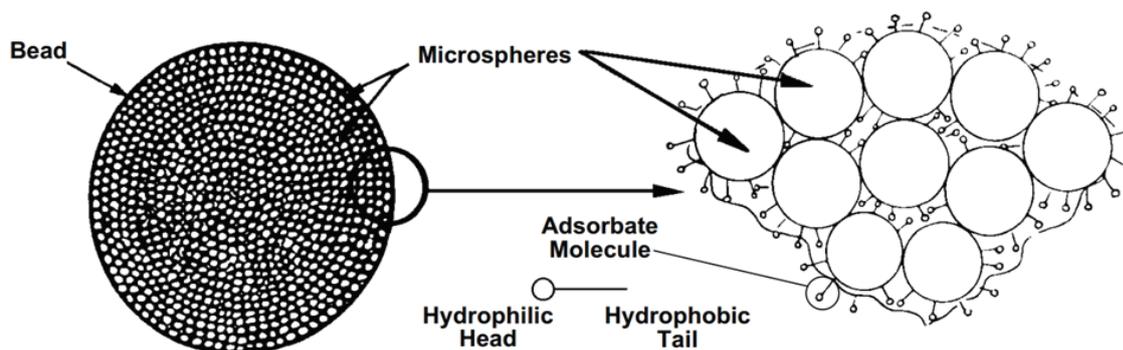


Figure 2-2 : Structure d'une bille de résine XAD-2 et principe d'adsorption [Sigma]

Lors de l'adsorption, la partie la plus hydrophobe de l'adsorbat est principalement adsorbée par la surface hydrophobe de la résine (cf. Figure 2-2). Plus les molécules cibles sont hydrophobes, plus la sélectivité et la capacité d'adsorption de la résine augmente.

La résine XAD-2 est composée de billes sphériques présentant une forte dispersion en taille, comme le montre la Figure 2-3.

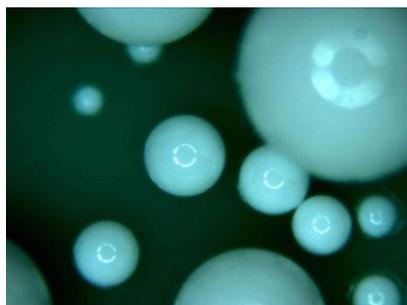


Figure 2-3 : Image au microscope optique de la résine XAD-2

La résine XAD-2 sert d'adsorbant de référence lors des campagnes de prélèvement sur site (chapitre 5).

2.5 Choix d'un adsorbant pour les dioxines

Le piégeage des dioxines et furannes doit être sélectif en taille. Ainsi, l'adsorbant choisi devra donc être capable de piéger des composés de haut poids moléculaire, de supporter les hautes températures de la thermo-désorption et surtout d'être sélectif au niveau de la taille des différents congénères de PCDD/F. De plus, l'adsorbant idéal doit présenter un faible coût, une bonne facilité d'utilisation, une neutralité environnementale, ainsi qu'une grande affinité et sélectivité envers les molécules cibles [Chatterjee 2003]. Les zéolithes présentent ces différentes

caractéristiques en plus d'avoir une taille de pore parfaitement définie, et régulière. Dans le cas d'une zéolithe pure et parfaitement synthétisée, il n'y a pas de dispersion dans la taille des pores.

3 État de l'art sur le choix du matériau

Les nano tubes de carbone présentent une forte affinité pour les dioxines [Long 2001, Ren 2011] ils ne sont pas aussi sélectifs que les charbons actifs [Yang 1999, Mori 2005]. Les zéolithes ont été choisies pour cette application, car elles présentent l'avantage d'avoir des porosités parfaitement contrôlées ainsi que de présenter des sites actifs.

3.1 Présentation des zéolithes

Les zéolithes ont été découvertes en 1756 par Axel Frederik Crönstedt. Leur nom vient du grec « zeo-lithos », soit la pierre qui bout, car Crönstedt observa que lorsque la stilbite est chauffée, elle semble bouillir.

Les zéolithes appartiennent à la classe des aluminosilicates hydratés, plus particulièrement des minéraux tectosilicates. Leur structure est basée sur un agencement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 reliés entre eux par la mise en commun d'un atome d'oxygène (cf. Figure 2-4). T désigne soit un atome d'aluminium soit un atome de silicium.

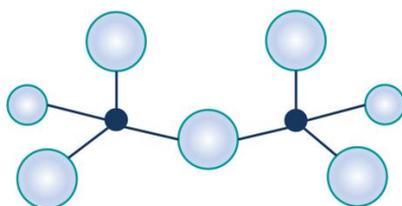


Figure 2-4 : Assemblage des tétraèdres TO_4

Une microporosité est générée de cet enchevêtrement de tétraèdres ; une structure tridimensionnelle composée de canaux et de cavités de dimension moléculaire communiquant avec l'extérieur, conférant aux zéolithes des propriétés intéressantes. La dimension des canaux peut être donnée soit par le nombre de tétraèdres qui compose l'ouverture, soit par la mesure de l'ouverture en Å.

Les zéolithes peuvent être décrites selon la formule générale $M_{x/n}^{n+} [(AlO_2)_x (SiO)_y] mH_2O$, où M est un cation compensateur de charge. Le rapport molaire Si/Al peut varier d'une valeur minimale de 1 à l'infini (règle de Lowenstein) [Plee TI]. Dans ce dernier cas, la zéolithe a pour formule chimique SiO_2 et est dite purement silicique. Pour les autres rapports Si/Al, certains atomes de silicium (degré d'oxydation de +4) sont substitués par des atomes d'aluminium (degrés

d'oxydation de +3) ce qui provoque l'introduction de défauts de charge négatifs. Ces défauts sont compensés par l'introduction de compensation M pour garantir l'électroneutralité du matériau. Il est à noter que ces cations ne font pas partie du réseau cristallin. Différents cations peuvent être utilisés, le plus courant est le sodium, mais on trouve aussi le lithium, le potassium, le calcium et d'autres [Karge 2002].

Si les zéolithes « naturelles » existent, les travaux de Barrer ont permis de développer de nouvelles synthèses de zéolithes [Masters 2011]. Actuellement, la famille des zéolithes regroupe près de 194 types de structures zéolithiques, dont 62 sont naturelles et 132 sont uniquement synthétiques, chacune présentant une structure poreuse qui lui est propre. Un code de trois lettres majuscules est associé à chaque type structural. Ce code est défini par la commission structure de l'International Zeolite Association (IZA) [Baerlocher 2001].

3.2 Caractéristiques principales

Les zéolithes présentent des propriétés physico-chimiques marquées :

- dimension des micropores de 3 à 20 Å,
- aire spécifique pouvant atteindre 800 m².g⁻¹,
- volume microporeux pouvant atteindre 0,5 cm³.g⁻¹,
- stabilité thermique jusqu'à plus de 1000 °C,
- grande modularité dans la composition chimique, la taille des cristaux,
- faible distribution de la taille des pores,
- faible toxicité,
- régénération possible,
- grande capacité d'échange d'ion.

Ces propriétés sont à l'origine de l'utilisation des zéolithes dans trois grands domaines [Auebach 2003] : l'échange d'ion, la catalyse (catalyseur ou support de catalyseur) [Weitkamp 1999] et l'adsorption/séparation ainsi qu'à la purification de composés [Ackley 2003].

Les zéolithes permettent une adsorption sélective, basée sur les différentes interactions entre les molécules adsorbées et la surface interne de la zéolithe. Une sélectivité de forme est aussi présente, basée sur la différence de taille entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les zéolithes sont utilisées pour le séchage des gaz craqués et des gaz naturels. Elles sont aussi employées pour l'élimination des composés soufrés présents dans le GPL ou le gaz naturel. Mais les zéolithes sont aussi utilisées dans les doubles vitrages ; la zéolithe piège la vapeur d'eau potentiellement présente entre les deux vitres, maintenant ainsi l'efficacité du double vitrage.

3.3 Adsorption de dioxines sur des zéolithes

De la phonolite (contenant 45 % de zéolithe, le type structural n'est pas précisé) a été employée comme adsorbant des PCDD/F en sortie d'incinérateur [Neumann 1999], pour séparer les dioxines de la matrice gazeuse. Xi *et al.* [Xi 2003] se sont focalisés sur l'influence du cation de compensation dans une zéolithe avec un rapport Si/Al de 500 (type structural non précisé) sur les énergies de désorption de la dibenzofuranne (DF). 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 DF des zéolithes. L'étude a montré que les cations Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ étaient à l'origine de fortes interactions dibenzofuranne / zéolithe; au contraire des cations Ca^{2+} et Na^+ qui rendaient la désorption du dibenzofuranne plus facile. La composition chimique du matériau a donc une influence sur l'adsorption des dioxines.

En 2004, Jäger *et al.* [Jager 2004] ont testé plusieurs zéolithes, avec des diamètres de pore différents, afin d'obtenir une adsorption sélective de différentes dioxines. Dans cette étude, les dioxines sont extraites de cendres volantes d'un incinérateur d'ordures; elles sont alors adsorbées (non sélectivement) sur une silice amorphe, puis désorbées thermiquement et envoyées sur un arrangement de zéolithes dans un flux d'azote. La zéolithe ITQ-4 (type structural ITR, pores de 6,2x7,2 Å) possédant le plus petit diamètre de pore a été placée en premier, suivie de la zéolithe SSZ-24 (type structural AFI, pores de 7,3 Å) et finalement la zéolithe UTD-1 (type structural DON, pores de 7,5x10,0 Å) dont la taille de pore est la plus élevée. Après adsorption, les zéolithes sont analysées séparément pour déterminer quels congénères sont piégés et en quelle quantité. Les résultats montrent que l'adsorption des congénères se fait sélectivement et est gouvernée par la taille et la forme des molécules de dioxines en fonction de la taille des pores des zéolithes.

En 2005, Guan *et al.* [Guan 2005] ont évalué la force des interactions entre la DD (dibenzo-*p*-dioxine) et différents matériaux inorganiques. Les zéolithes utilisées (ZSM-5, 5,5 Å, type **MFI**; **FAU** [NaY], 7,4 Å; et mordenite, canaux de 6,5 x 7,0 Å, type MOR) ont des interactions plus fortes avec la DD que la silice (mésoporeuse ou amorphe). La force des interactions ne varie pas avec la taille des pores, l'ordre obtenu est ZSM-5 < **FAU** [NaY] < Mordenite. Cela s'explique par le fait que les pores de ZSM-5 sont trop petits pour permettre une bonne introduction de la DD, alors que ceux de la **FAU** [NaY] sont trop grands pour profiter de l'effet de confinement dans les pores [Corma 1997]. Ainsi, pour avoir une forte affinité entre zéolithe et dioxine, il faut que la taille des pores soit très proche de celle de la dioxine.

Lors d'une précédente thèse [Mercury 2010, 2011, 2013], des travaux en adsorption liquide ont été menés ; l'affinité d'une dioxine (2,3-DCDD) pour différents adsorbants, zéolithes ou standard (XAD-2 et Tenax TA) a été déterminée. Dans un premier temps, l'influence de la taille des pores a été estimée. De cette étude, est apparu que les types faujasite (7,4 Å) et EMT (6,5 x 7,5 Å) convenaient pour l'adsorption de la 2,3-DCDD avec une affinité plus forte pour le premier type structural. Ensuite l'influence du rapport Si/Al dans le cas de la zéolithe de type **FAU** a été évaluée. Les isothermes d'adsorption ont montré que plus ce rapport est fort, moins l'adsorption est efficace. La zéolithe FAU de type X a ensuite été testée en échangeant le cation de compensation. Le cation originellement présent (le sodium) a été échangé avec différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ et K^+). Pour la zéolithe de type X, le classement d'affinité est $Na^+ > Ca^{2+} = Li^+ > Mg^{2+} > K^+$. Ainsi, ces études ont montré la forte affinité de la faujasite [NaX] pour la dioxine 2,3-DCDD.

Si la **FAU** [NaX] a prouvé son intérêt dans l'adsorption de dioxines, d'autres zéolithes sont utilisées dans la suite de ce rapport.

3.4 Détails des zéolithes utilisées

3.4.1 MFI [silicalite-1]

La zéolithe silicalite-1 de type structural **MFI** (Mobil Five) est composée de deux systèmes de canaux interconnectés avec des ouvertures sur l'extérieur d'environ 5,5 Å, délimitées par 10 tétraèdres. La structure de cette zéolithe est rapportée en Figure 2-5. Cette zéolithe est purement silicique, ce qui la rend particulièrement hydrophobe. La masse volumique de la **MFI** [silicalite-1] est comprise entre 1,76 et 1,80 g.cm⁻³ [Flanigen 1978, Olson 1980, Smit 2003].

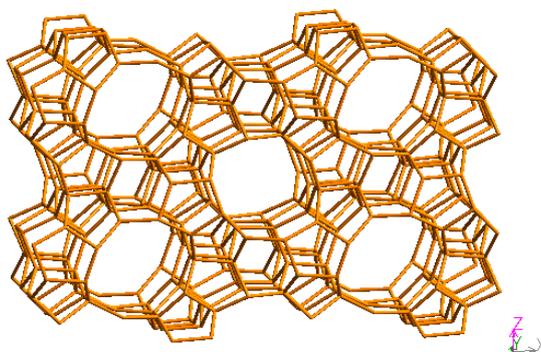


Figure 2-5 : Structure de la zéolithe de type **MFI**

La zéolithe **MFI** [silicalite-1] est utilisée dans le cadre des études d'écoulement en chapitre 3.

3.4.2 FAU [NaX]

La **FAU** [NaX] est une faujasite de forme sodique, avec une masse volumique de $2,03 \text{ g.cm}^{-3}$ [Bonnevot 1995]. Cette zéolithe est composée d'un assemblage de cage sodalique ou β (cube-octaèdre) comprenant 24 tétraèdre TO_4 . Chacune de ces cages est reliée à quatre autres par des pontages en forme de double-cycles à six tétraèdres. L'agencement de ces cages β délimite une cavité encore plus grande, qui peut s'inscrire dans une sphère d'environ 1,3 nm de diamètre (cf. Figure 2-6). Cette cage est accessible par quatre ouvertures dodécagonales (12 atomes d'oxygène), d'un diamètre de 7,4 Å. La succession de ces cages dans une direction de l'espace constitue un canal principal.

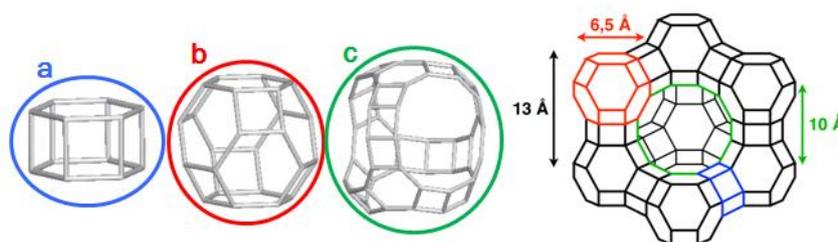


Figure 2-6 : Différentes cages formant la faujasite a)double cycle à six tétraèdres b)cage β c) supercage.

Dans cette représentation classique des structures zéolithiques, les atomes de silicium sont les sommets, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés et les arêtes correspondent aux enchaînements Si-O-Si.

Les résultats obtenus avec la **FAU** [NaX] lors de l'étude des écoulements sont présentés dans le chapitre 3 et ceux obtenus lors des études d'adsorption en laboratoire et lors des campagnes de prélèvement sont détaillés en chapitre 5.

4 Fonctionnement général de l'appareil

L'analyse des dioxines à l'émission est un sujet d'étude vaste. Si des avancées ont été réalisées en spectrométrie pour l'analyse des dioxines, elles ne concernent pas la mesure à l'émission. Afin de faciliter l'analyse, une étape d'enrichissement est nécessaire. La thermo-désorption couplée à la GC/MS a déjà été utilisée pour l'analyse de dioxines, mais le piégeage est toujours réalisé sur des adsorbants classiques et non sélectifs [Donaldson 2003]. Cette partie présente le système mis en place lors de la thèse de doctorat de M. Mercury [Mercury 2010], qui permettra, à terme, de réaliser des mesures en continu et temps réel de dioxines.

4.1 Couplage thermo-désorbeur / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (TD/GC/MS)

Le principe de fonctionnement du couplage analytique est détaillé.

4.1.1 Thermo-désorption

La technique de désorption thermique est une technique de préparation de l'échantillon adaptée à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet de pré concentrer un échantillon. De plus, elle est basée sur une désorption à double étage avec une refocalisation sur un piège froid. Ici, le thermodésorbeur utilisé est un TurboMatrix TD 100 (Perkin Elmer). Après avoir été piégés sur un tube d'adsorbant (Tenax TA, Carbotrap...) les composés atmosphériques sont désorbés par une élévation de la température et par un balayage du tube par un gaz inerte à contre courant, généralement de l'hélium [Woolfenden 2010a]. Cette étape de désorption primaire dure plus ou moins longtemps à une température plus ou moins haute, suivant la nature des composés piégés, celle de l'adsorbant et les interactions entre les deux. Les molécules désorbées sont alors entraînées et refocalisées sur un piège froid (*cold trap*). Le *cold trap* est généralement composé d'un adsorbant type Tenax TA, et est maintenu à basse température (jusqu'à -30 °C) par un module à effet Peletier. Ensuite, le piège est chauffé extrêmement rapidement (*flash desorption*) tout en étant rétrobalayé par de l'hélium. La température du piège peut passer de -30 à 300 °C en moins d'une minute. Dans un couplage TD/GC/MS classique, le chromatographe est directement relié à la sortie du *cold trap*, par une ligne de transfert chauffée en capillaire désactivé (voir Figure 2-7).

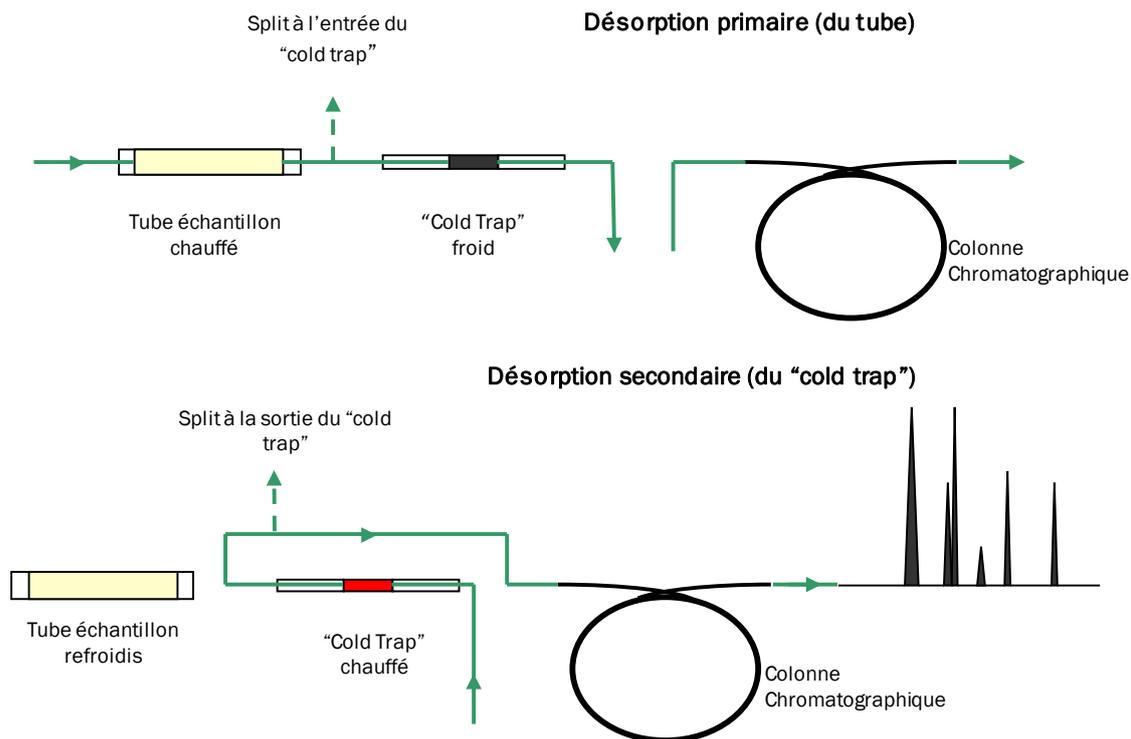


Figure 2-7 : Principe de la thermo-désorption

L'étape de désorption primaire peut être supprimée si les polluants sont directement piégés sur le *cold trap*, plus particulièrement lors de l'analyse du contenu de canisters ou de sac Tedlar.

4.1.2 Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

Le couplage est composé d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) Clarus 600 couplé avec un spectromètre de masse (MS) de type quadripôle Clarus 600 T (Perkin Elmer). Ce couplage est utilisé pour la séparation, l'identification et la quantification des composés. Le GC est équipé d'un injecteur split/splitless, programmable en température. Le liner utilisé a un diamètre interne de 2 mm et l'injecteur est maintenu à 250 °C, en mode split. La colonne utilisée est de type capillaire Elite 5MS (phase dimethyl polysiloxane - 5% diphenyl), d'une longueur de 30 m, avec un diamètre interne de 0,25 mm et une épaisseur de film de 0,25 µm. Pour accéder au MS, les composés élués passent par une ligne de transfert maintenue à 250 °C. La source d'ionisation est de type Impact Électronique (EI), chauffée à 200 °C. Le courant d'ionisation est maintenu de manière standard à 70 eV. Un délai de solvant de 10 min est maintenu : le début de l'analyse en masse se fait 10 min après l'injection. Le domaine de masse scanné en courant ionique total (TIC) est de 50 à 350 unités de masse atomique (uma), avec une acquisition de 2,5 scan.s⁻¹.

Dans notre problématique, l'échantillon provient du système de génération en phase gazeuse. De plus les dioxines sont des molécules avec des faibles pressions de vapeur saturante et des hautes températures d'ébullition. Il faut donc absolument empêcher la re-condensation des dioxines après leur génération, tout en permettant une adsorption satisfaisante, une désorption et une analyse en ligne sans perte. Pour cela une adaptation du TD/GC/MS est nécessaire.

4.2 Adaptation du couplage TD/GC/MS

L'adaptation du couplage analytique TD/GC/MS a été réalisée par la société Antélia (Dardilly, France), en partenariat avec Perkin Elmer. Cette extension est contrôlée par le couplage TD/GC/MS et ne gêne en rien les fonctions originelles du couplage. Le système analytique est donné en Figure 2-8.

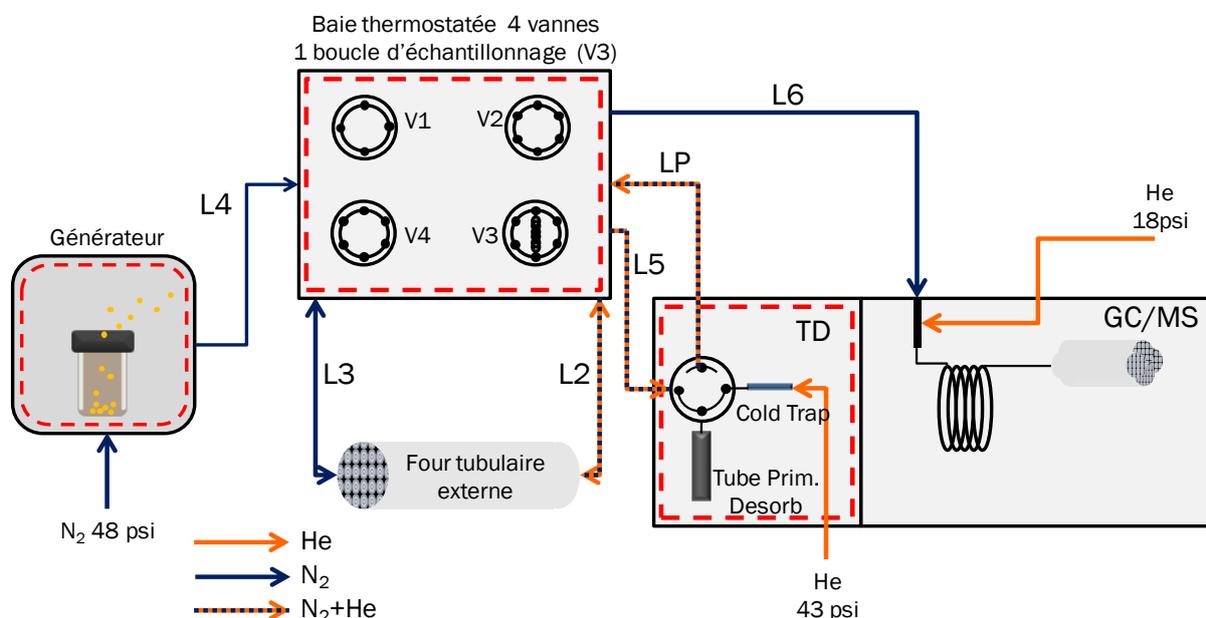


Figure 2-8 : Schéma du système analytique

Le four tubulaire externe permet de réaliser l'adsorption à température régulée et supérieure à la température ambiante. De plus, le four externe permet d'atteindre des températures de 700 °C, ce qui permet de réaliser la thermodésorption des dioxines piégées sur les zéolithes de façon rapide et efficace. En effet, le thermo-désorbeur permet d'atteindre une température de désorption primaire (primary desorption) de 400 °C, alors que Guan et al. [Guan 2005] ont montré que la désorption de dibenzo-*p*-dioxine adsorbée sur une zéolithe de type FAU [NaY] est réalisée à une température de 450 °C tandis que la même dioxine piégée dans une zéolithe modernite est relâchée pour 470 °C.

Le four externe permet donc de réaliser l'adsorption en ligne et la désorption des dioxines à haute température. Les molécules désorbées sont ensuite refocalisées sur le *cold trap* du TD, l'analyse se poursuivant alors traditionnellement.

Le dispositif dispose de nombreux modes d'analyse qui se réalisent sans déconnexion/connexion des lignes assurant le transfert des flux entre les divers organes. Pour se faire, quatre vannes multivoies et 6 lignes de transfert sont utilisées. Les vannes multivoies sont placées dans une baie chauffées à 250 °C, et toutes les lignes de transfert peuvent être chauffées jusqu'à 300 °C. Des travaux mentionnent la difficulté de générer des flux de gaz de polluants de faible volatilité et surtout de les transporter dans des lignes sans qu'il y ait condensation. Ils indiquent par exemple le fait qu'il faille maintenir la ligne à une température supérieure au point d'ébullition du corps (par exemple, pour la 1,2,3,4-TCDD la température d'ébullition est supérieure à 400 °C). Cette température est en fait une marge haute de sécurité [Yang 1999, Xi 2003]. La vanne V3 est équipée de la boucle d'échantillonnage de 500 µL.

L'assemblage de ces vannes, des lignes de transfert et de la boucle d'échantillonnage permet d'accéder à trois modes d'analyse que nous détaillons.

4.2.1 Mode 1 : Analyse en ligne et suivi de la concentration de dioxine générée

L'analyse en ligne de la concentration en dioxine du flux de diazote est réalisée par un échantillonnage dans la boucle, puis un rétro-balayage à l'hélium de cette boucle, et finalement par le GC/MS.

Pratiquement, le flux contenant de la dioxine atteint la boucle d'échantillonnage par la ligne de transfert L4. La boucle d'échantillonnage est située sur la vanne V3 ; le flux passe à travers la boucle et est évacué à l'évent. Lorsque l'analyse est lancée, la vanne V3 passe en position « injection ». Le contenu de la boucle est alors rétrobalayé par de l'hélium pendant 10 min. Le flux arrive au GC/MS par le biais de la ligne L6. Lorsque l'analyse chromatographique commence (lors de la rotation de la vanne V3), la colonne chromatographique est maintenue à 60 °C. Une re-focalisation du flux pollué se produit alors en tête de colonne. Cette re-condensation permet d'obtenir des pics chromatographiques résolus. Plutôt que le flux arrive en continu pendant 10 min entraînant des pics très dispersés, cette technique permet de simuler une injection ponctuelle lors de la montée en température de la colonne. L'analyse GC/MS dure 32 min à partir du moment de la rotation de la vanne.

4.2.2 Mode 2 : Suivi en ligne de la percée de l'adsorbant

Dans ce mode opératoire, l'analyse en ligne des flux pollués est réalisée à partir du flux provenant de la sortie du tube d'adsorbant, placé dans le four externe tubulaire. Cela permet de réaliser l'étude de courbes de percée.

Le flux de dioxine gazeuse est relié à l'entrée du tube adsorbant, situé dans le four tubulaire externe par le biais des lignes L4 et L3 et de la vanne V1. Le flux sortant du tube adsorbant est guidé jusqu'à la boucle d'échantillonnage (en V3) par la ligne L2. Ensuite, comme pour le mode 1, la vanne passe en position « injection » et son contenu est rétro-balayé par de l'hélium afin de réaliser l'analyse GC/MS. Comme le nombre de dioxine utilisé est très restreint, les performances séparatives de la GC ne sont pas recherchées, le temps d'analyse peut donc être réduit.

4.2.3 Mode 3 : Adsorption et thermodésorption en ligne dans le four externe tubulaire

L'adsorption en ligne dans le four externe puis la thermo-désorption sont réalisés selon trois étapes.

Pendant l'adsorption en ligne, le flux de dioxine gazeuse est dirigé dans le tube adsorbant par le biais des lignes L4 et L3 ainsi que de la vanne V1. Le temps d'adsorption peut rester inférieur au temps de percée.

Ensuite, dans l'étape de désorption primaire, le tube adsorbant est rétro balayé par un flux d'hélium, provenant de la ligne 2, tandis que le four tubulaire chauffe le tube à haute température. Alors, le flux d'hélium, contenant les molécules de dioxines qui étaient piégées dans l'adsorbant, est dirigé vers le *cold trap* du TD par les lignes L3 et L5. Le flux pollué atteint le *cold trap* par le biais de l'entrée *inlet split* du TD. Finalement, le *cold trap* est désorbé par flash désorption, et l'analyse GC/MS standard est réalisée.

4.2.4 Analyse traditionnelle

Les modes opérationnels présentés ci-dessus ne sont pas tous accessibles. En effet, des difficultés de mise en œuvre sont apparues. Ainsi, la majeure partie des analyses s'est déroulée d'une façon plus traditionnelle, en réalisant l'adsorption sur les tubes adsorbants pendant un temps déterminé, puis en effectuant les deux étapes de désorption dans le thermodésorbeur. Cette méthode est plus contraignante dans la mesure où elle nécessite une présence plus importante de l'opérateur. Ensuite, comme la désorption primaire dans le TD ne peut pas se faire à très haute température, la désorption doit être répétée afin de s'assurer que toutes les dioxines ont été extraites.

5 Relation Écoulement/adsorption

Le phénomène d'adsorption, et plus particulièrement de physisorption, est composé de plusieurs étapes telles que, comme il vient d'être vu, le transport du composé dans la phase gazeuse puis du transfert dans la porosité et d'interaction avec le solide adsorbant (cf. Figure 2-9). Les phénomènes mis en jeu peuvent se détailler selon plusieurs phases [Sun TI, Pentchev 2002, Karge] :

- transfert de masse convectif externe,
- transfert de masse diffusif interne macroporeux (de la surface des grains vers le centre par le biais des macropores entre cristallites ou microparticules),
- adsorption dans les micropores.

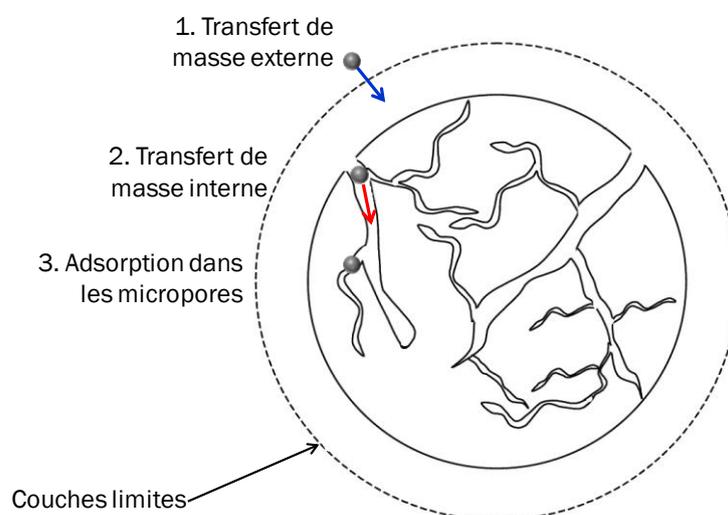
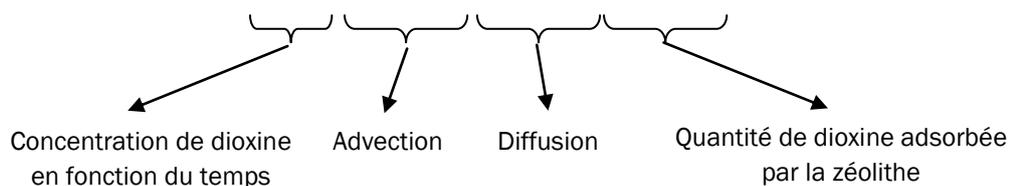


Figure 2-9 : Différents phénomènes intervenant dans l'adsorption

La cinétique d'adsorption dans les micropores est très rapide dans le cas de la physisorption. Par conséquent, il est admis que la cinétique d'adsorption globale est limitée par les processus de transfert.

De façon générale, la concentration en polluant peut être modélisée par l'équation de conservation de masse suivante :

$$\frac{\partial C_{\text{diox}}}{\partial t} + \frac{v_x}{\epsilon_{\text{lit}}} \frac{\partial C_{\text{diox}}}{\partial x} - \frac{D}{\epsilon_{\text{lit}}} \frac{\partial^2 C_{\text{diox}}}{\partial x^2} + \frac{1}{\epsilon_{\text{lit}}} \frac{dn}{dt} = 0 \quad (2)$$



Loin du grain, le transport de la dioxine résulte de la compétition entre l'advection (qui caractérise l'entraînement du polluant par le mouvement moyen du fluide) et la diffusion. Lorsque la vitesse du fluide est importante, le fluide devient turbulent et le phénomène d'advection (voir équation (2)) doit alors être couplé avec les équations de Navier-Stockes, qui décrivent l'évolution dynamiques de la vitesse du fluide.

Lorsque la dioxine s'approche du grain adsorbant, la vitesse du fluide diminue et le transport diffusif de la dioxine prédomine (voir Figure 2-10). Enfin le dernier terme de cette équation traduit la variation de masse induite par le phénomène d'adsorption (taux d'adsorption).

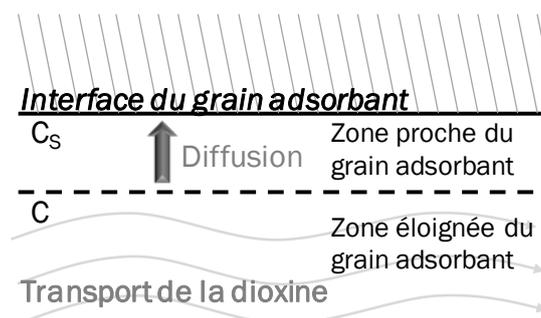


Figure 2-10 : Phénomène de transport de la dioxine suivant sa position (proche ou éloignée du grain adsorbant)

Ce terme $\frac{dn}{dt}$ est souvent décrit d'une manière simplifiée par la LDF (Linear Driving Force) [Pan 2005, Gupta 2004, Chauveau 2012]. Dans ce cas, il s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = a \times k_D (C - C_s) \quad (3)$$

Avec a la surface externe par volume, k_D le coefficient de transfert de matière convectif externe [$m.s^{-1}$], C_s la concentration en surface du grain, et C la concentration hors de la couche limite de concentration.

Le taux d'adsorption dépend donc des échanges convectifs. Le coefficient de transfert de masse convectif peut être estimé à partir de corrélation de nombres caractéristiques :

- nombre de Sherwood, Sh , qui représente le rapport entre le transfert total de masse et le transfert par diffusion. $Sh = \frac{k_D \times L_C}{D}$ avec k_D le coefficient de transfert de masse externe [$m.s^{-1}$], L_C une grandeur caractéristique (ici, l'épaisseur de la couche limite) [m] et D le coefficient de diffusion moléculaire [$m^2.s^{-1}$];
- nombre de Reynolds, Re , qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses dans un fluide en écoulement. $Re = \frac{\rho v d_p}{\mu \epsilon}$ avec ρ la masse volumique du fluide [$kg.m^{-3}$], v la vitesse de darcy ou vitesse en fût vide [$m.s^{-1}$], d_p le diamètre des particules

constituant le lit poreux [m], μ la viscosité dynamique du fluide [Pa.s] et ε la porosité du lit poreux [1] ;

- nombre de Schmidt, Sc , qui représente le rapport entre les effets visqueux et les effets diffusifs. Il est utilisé pour caractériser les écoulements de fluides dans lesquels interviennent simultanément viscosité et transfert de matière. $Sc = \frac{v}{D}$ avec v la viscosité cinématique du fluide [$m^2.s^{-1}$] et D le coefficient de diffusion moléculaire [$m^2.s^{-1}$].

Ce nombre de Sherwood peut être calculé par la relation dans le cas de particules sphériques [Sun TI, Defives, Tosun 2002] :

$$Sh = 2 + A Re^m Sc^n \quad (4)$$

Si les coefficients A , m et n dépendent des valeurs de Re et Sc . Par exemple il peut être utilisé :

$A = 0,6$, $m = \frac{1}{2}$ et $n = \frac{1}{3}$ pour $2 < Re < 200$ et $0,6 < Sc < 2,7$ (corrélacion de Ranz-Marshall).

Il est donc nécessaire de connaître Re et Sc pour pouvoir ensuite caractériser l'adsorption. Pour cela, le coefficient de diffusion de la dioxine dans le gaz vecteur doit être connu, ainsi que les caractéristiques du fluide. Pour obtenir le nombre de Reynolds (Re), il est nécessaire d'avoir caractérisé le lit poreux et de connaître la vitesse de l'écoulement. Ainsi, les différentes caractéristiques du lit poreux telles que la forme des particules (sphéricité, diamètre équivalent) et la porosité qui varie en fonction du rapport $\frac{d_p}{D}$ (avec d_p le diamètre des particules [m] et D le diamètre du tube [m]) et doivent être déterminées.

Le taux d'adsorption dépend donc aussi de la surface des particules adsorbantes. Ainsi, un adsorbant en poudre offre une surface de contact supérieure, favorisant les échanges. Cependant, l'utilisation d'un adsorbant en poudre va entraîner des pertes de charge importantes, demandant l'utilisation de système d'aspiration plus puissant ou limitant la longueur du tube d'adsorbant. D'où l'intérêt de déterminer la chute de pression induite par le milieu poreux [Charpentier TI]. De plus, les poudres peuvent entraîner facilement un colmatage dans les cartouches d'adsorption plus particulièrement en présence d'humidité. La manipulation d'adsorbants pulvérulents engendre des contraintes au niveau de l'utilisation (masques). Ainsi, même si cela entraîne une réduction de la surface en contact avec le flux pollué, des adsorbants mis en forme sont utilisés. Les zéolithes sont généralement mises en forme à l'aide de liant (argile), permettant d'obtenir des billes ou des *pellets* (extrudés, de type cylindre), plus facile à manipuler et ne s'effritant pas.

Ce taux d'adsorption peut être déterminé expérimentalement à partir des courbes de percées. Une courbe de percée représente la concentration en sortie du milieu poreux en fonction du

temps, le perçage traduisant la saturation du milieu poreux. La percée du lit adsorbant dépend de nombreux paramètres tels que la vitesse d'écoulement, le régime d'écoulement fonction de l'importance relative des effets visqueux et inertiels, la forme, la taille et l'arrangement des grains, de la longueur du lit, de la concentration initiale en polluants, mais aussi de la température du lit et la capacité d'adsorption maximale du lit [Gupta 2004].

Ainsi, afin de maîtriser l'adsorption, il faut pouvoir dans un premier temps connaître les caractéristiques du milieu poreux, caractériser l'écoulement et déterminer la chute de pression induite par le milieu poreux. Par conséquent une étude préliminaire sans transfert de masse focalisant sur les aspects purement dynamique des fluides peut être réalisée avec un flux de gaz inerte. Cette étude des écoulements sans transfert de masse dans différents lits est présentée dans le chapitre 3.

Une fois les écoulements caractérisés, des essais d'adsorption peuvent être réalisés. Pour cela, une dioxine doit être choisie et générée en phase gazeuse.

6 Choix de la dioxine « sonde »

Pour cette étude, il a été choisi de se focaliser sur des PCDDs. Sur les 75 congénères de dioxines existants, seules celles possédant *a minima* des atomes de chlore en position 2, 3, 7 et 8 sont toxiques. Ce sont donc les seules recherchées lors des analyses de détermination du taux de dioxines dans les matrices naturelles. La dioxine la plus toxique et la seule reconnue comme cancérigène est la 2,3,7,8-TCDD, avec un TEF égal à 1 [WHO]. Ce congénère de dioxine est à rechercher en priorité. Cependant, sa nature toxique ne permet pas une manipulation aisée en laboratoire. Ainsi, afin de s'approcher des caractéristiques stériques de la 2,3,7,8-TCDD, la 2,3-DCDD est retenue. Ces deux molécules sont présentées en Figure 2-11. Ce congénère de dioxine présente deux atomes de chlore en position 2 et 3, ainsi les tailles de la 2,3,7,8-TCDD et de la 2,3-DCDD sont équivalentes (7,4 Å) [Jager 2004].

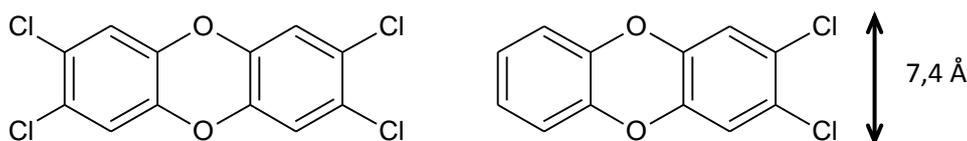


Figure 2-11 : 2,3,7,8-TCDD et 2,3-DCDD

La taille de ces molécules a été calculée en ajoutant à la distance entre les atomes 1 et 4 d'un cycle benzénique le rayon de Van Der Waals des atomes occupants ces positions, ici des atomes d'hydrogène (1,20 Å).

La 2,3-DCDD est préférée à une dioxine à trois atomes de chlore, telle que la 2,3,7-TrCDD, car plus le nombre d'atomes de chlore augmente plus la pression de vapeur saturante diminue, ce qui défavorise le passage en phase gazeuse de la dioxine. Ici, la pression de vapeur saturante est de $3,9 \cdot 10^{-3}$ Pa pour la 2,3-DCDD aux conditions normales de température et de pression.

7 Source dioxine

La mise en place et la caractérisation d'un système analytique nécessite de disposer d'une source du composé à détecter, sous la forme physique adaptée. Cependant, à cause de leur haute température de vaporisation et leur faible pression de vapeur saturante, les dioxines sont des composés délicats à générer en phase vapeur, à une concentration connue [Long 2001]. Ainsi, afin de tester l'adsorption de dioxine par différents adsorbants, plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature. L'adsorption se fait directement sur le site d'une IUOM, avec des expérimentations pouvant durer jusqu'à plusieurs mois [Neumann 1999, Mori 2005].

Pour les expériences d'adsorption en laboratoire, généralement, la dioxine est utilisée sous forme de solution. Soit l'adsorbant est mis en contact direct avec la solution de dioxine [Xi 2003] puis le solvant est évaporé, soit la solution est déposée à l'entrée de la colonne adsorbante, qui est ensuite chauffée et balayée par un flux de gaz inerte, entraînant la dioxine à travers le lit adsorbant [Yang 1999, Long 2000]. Dans ce cas, l'adsorption ne se fait pas directement en phase gazeuse.

Une technique utilisant des billes de verre borosilicate recouvertes de dioxines a été utilisée pour obtenir de la vapeur de dioxines par Gehrke *et al.* [Gehrke 2001]. Ces billes sont placées dans une enceinte de génération contenant un gaz inerte. Le gaz pollué est utilisable une fois l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide obtenue. Cette technique ne permet pas d'obtenir un grand volume d'échantillon, le volume final étant limité par la taille de l'enceinte de génération.

Jager *et al.* ont utilisé une autre méthode permettant d'avoir une adsorption en flux gazeux, mais cette méthode est contraignante [Jager 2004]. Des cendres d'incinération de déchets ménagers, sont extraites par ASE (Accelerated Solvent Extraction) avec du toluène. Cet extrait, contenant les dioxines, est ensuite purifié, pour finalement obtenir les dioxines en solution dans le

dichlorométhane. Cette solution est utilisée pour imprégner de la silice amorphe. Cette silice est ensuite séchée afin de supprimer le solvant. Une fois sèche, elle est chauffée et balayé par du diazote, afin d'obtenir la thermo-désorption des dioxines qui sont ensuite envoyées, en phase gazeuse, vers le lit adsorbant composé de plusieurs dioxines. Ce dernier protocole permet d'avoir une adsorption dynamique de dioxine en phase gazeuse, mais la préparation est longue et fastidieuse.

Ce mémoire présentera une technique de génération de dioxines, basées sur les techniques de génération en phase gazeuse de COV et HAP [Temime 2002, Cozic 2004, Susaya 2011]. En effet, afin d'obtenir un gaz avec une concentration connue d'analyte, il est possible d'utiliser des techniques de génération statiques ou dynamiques. Les dioxines étant solides à température et pression ambiante et avec une faible tension de vapeur saturante, les techniques statiques ne sont pas adaptées. Un dispositif de génération dynamique est mis au point, permettant d'obtenir une concentration contrôlée et ajustable de dioxine en phase gazeuse. Connaître la concentration et le débit du flux de dioxine permet de déterminer la quantité de dioxine traversant le lit adsorbant et donc de déterminer le rendement d'adsorption.

Les gaz effluents, en sortie d'usine d'IUOM, sont complexes, composés de différents gaz, tels que le diazote, le dioxygène, la vapeur d'eau, le dioxyde d'azote... [BREF 2006]. Afin de faciliter la génération des dioxines, le gaz vecteur utilisé ici sera le diazote. Cependant, le système est évolutif, et d'autres gaz pourront être ajoutés par la suite. La source de dioxine gazeuse, qui sera détaillée dans le chapitre 4, permet d'obtenir une concentration de dioxine stable et prévisible. La concentration ainsi que le débit sont ajustables en sortie de générateur.

8 Conclusion

Le système de laboratoire mis en place reprend les différentes étapes de la mesure de dioxine à l'émission, bien que modifié pour s'adapter aux zéolithes et à l'extraction par désorption thermique. En effet, les zéolithes ont déjà montré leur affinité et leur capacité d'adsorption des dioxines.

La mise en place de ce système nécessite de connaître et maîtriser plusieurs paramètres. Tout d'abord, il faut déterminer les modèles décrivant la chute de pression induite par la présence de l'adsorbant, les régimes d'écoulement et les caractéristiques du milieu poreux conditionnant le coefficient de transfert de la dioxine dans la zéolithe. Ensuite, une fois le congénère cible choisi, il faut s'assurer que le système de génération de dioxine est stable et contrôlé. Ensuite, des études d'adsorption pourront être réalisées. Les paramètres permettant une adsorption rapide et

efficace, une fois déterminés, seront transposés au potentiel système d'analyse à l'émission en temps réel. Plusieurs lits de zéolithe, de différentes structures pour piéger les différents congénères toxiques de dioxines pourront être mis en place. Si la sélectivité et la purification sont assez fortes, l'analyse pourra être réalisée sans méthode séparative, avec uniquement une analyse par spectrométrie de masse, de type triple quadripôles ou temps de vol.

9 Références bibliographiques

Ackley 2000 Ackley, M. W., Rege, S. U. et Saxena, H. "Application of natural zeolites in the purification and separation of gases.," *Microporous and Mesoporous Materials* (61), 2002, pp. 25-42.

AFNOR 2006a Association Française de Normalisation. Emissions de sources fixes. Détermination de la concentration en PCDD/PCDF. Partie 1 : Prélèvement. 2^{ème} ed. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 2006. NF EN 1948-1

AFNOR 2006b Association Française de Normalisation. Emissions de sources fixes. Détermination de la concentration en PCDD/PCDF. Partie 2 : Extraction et purification. 2^{ème} ed. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 2006. NF EN 1948-2

AFNOR 2006c Association Française de Normalisation. Emissions de sources fixes. Détermination de la concentration en PCDD/PCDF. Partie 3 : Identification et quantification. 2^{ème} ed. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 2006. NF EN 1948-3

Auerbach 2003 Auerbach, S. M., Carrado, K. A. et Dutta, P. K. , Dutta, P. K., (eds.) *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., 2003.

Baerlocher 2007 Baerlocher, C., Meier, W. et Olson, D. *Atlas of Zeolite Framework Types. Published on behalf of the Structure*, Elsevier Science, 2007.

Bonneviot 1995 Bonneviot, L. et Kaliaguine, S. *Zeolites: a refined tool for designing catalytic sites*, Elsevier Science, 1995.

BREF 2006 Commission Européenne et le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer, "Document de référence sur les meilleures techniques disponibles. Incinération des déchets", 2006, p 210.

Charles 2011 Charles, G. "Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques", 2011, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Charpentier TI Charpentier, J.-C. "Éléments de mécanique des fluides : Application aux milieux poreux," *Techniques de l'Ingénieur* (j1065), pp. 1-12.

Chatterjee 2003 Chatterjee, A., Iwasaki, T. et Ebina, T. "2:1 Dioctahedral Smectites as a Selective Sorbent for Dioxins and Furans: Reactivity Index Study," *J. Phys. Chem. A* (106:4), 2002, pp. 641–648.

Chauveau 2012 Chauveau, R., Grévillet, G., Marsteau, S. et Vallières, C. "Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons," *Chemical Engineering Research and Design* In Press, Corrected Proof, CHERD-1109.

Corma 1997 Corma, A., Garcia, H., Sastre, G. et Viruela, P. M. "Activation of Molecules in Confined Spaces: An Approach to Zeolite Guest Supramolecular Systems," *The Journal of Physical Chemistry B* (101:23), 1997, pp. 4575-4582.

Cozic 2004 Cozic, R. "Développement d'un analyseur de gaz transportable :couplage thermodésorbteur / micro-chromatographe /spectromètre de masse (m-TD / m-CG / SM) – Application a l'analyse en ligne des composés organiques volatils à l'état de traces", 2004, Université Claude Bernard, Lyon 1.

Donaldson 2003 Donaldson, J.D., Grimes, S.M., Mehta, L. et Jafari A. J. "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;1), 2003, pp. 39–43.

Ferreira de Oliveira 2011 Ferreira de Oliveira, T. "Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse", 2011, Université d'Orléans.

Flanigen 1978 Flanigen, E. M., Bennett, J. M., Grose, R. W., Cohen, J. P., Patton, R. L., Kirchner, R.

M. et Smith, J. V. "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve," *Nature* (271), 1978, pp. 512-516.

Gehrke 2001 Gehrke, M., Kapila, S., Nam, P. et Flanigan, V. "A high efficiency all glass sampling and concentration device for adsorptive semivolatile organics," *Chemosphere* (43: 4-7), 2001, pp 479–483.

Guan 2005 Guan, Y. J., Liu, Y., Wu, W. C., Sun, K. Q., Li, Y., Ying, P. L., Feng, Z. C. et Li, C. "Dibenzodioxin adsorption on inorganic materials RID C-8538-2011," *Langmuir* (21:9), 2005, pp. 3877–3880.

Gupta 2004 Gupta, A., Gaur, V. et Verma, N. "Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (43:1), 2004, pp. 9–22.

Harper 2000 Haper, M. "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air," *Journal of Chromatography A* (885), 2000, pp 129–151.

INRS 2000 Lhuillier, F., Moulut, O. et Protois, J. "Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques, Etude comparative, ND 2126-179-00," *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail - INRS* (179), 2000, pp. 1-16.

Jager 2004 Jager, R., Schneider, A. M., Behrens, P., Henkelmann, B., Schramm, K.-W. et Lenoir, D. "Selective Adsorption of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans by the Zeosils UTD-1, SSZ-24, and ITQ-4," *Chemistry - A European Journal* (10:1), 2004, pp. 247–256.

Karge 2002 Karge, H. G. et Weitkamp, J. , Weitkamp, J., (eds.) *Molecular Sieves - Post-Synthesis Modification, Volume 3*, Springer, 2002.

Long 2001 Long, R. Q. et Yang, R. T. "Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal," *Journal of the American Chemical Society* (123), 2001, pp. 2058-2059.

Masters 2011 Masters, A. F. et Maschmeyer, T. "Zeolites : From curiosity to cornerstone," *Microporous and Mesoporous Materials* (142:2-3), 2011, pp. 423 - 438.

Mercury 2010 Mercury, M. "Etude de méthodes et moyens d'adsorption/désorption pour l'analyse en ligne de traces de dioxines/furannes à l'émission de sources fixes", 2010, Université de

Provence.

Mercury 2011 Mercury, M., Denoyel, R., Simon-Masseron, A., Carette, M., Zerega, Y., Patarin, J., Soulard, M., Reynard, C. et Janulyte, A. "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(4), Springer Netherlands, 2011-08-01, pp. 747–758.

Mercury 2013 Mercury, M., Zouaoui, N., Simon-Masseron, A., Zerega, Y., Reynard, C., Denoyel, R., Carette, M., Soulard, M., Patarin, J. et Janulyte, A. "Adsorption of 2,3-DCDD on FAU and EMT zeolites : Influence of the nature and the content of charge compensating cation," *Microporous and Mesoporous Materials* (177), 2013, pp. 25-31.

Mori 2005 Mori, K., Matsui, H., Yamaguchi, N. et Nakagawa, Y. "Multi-component behavior of fixed-bed adsorption of dioxins by activated carbon fiber," *Chemosphere* (61:7), 2005, pp. 941–946.

Neumann 1999 Neumann, P. et Schmidt, K. G. "Dioxin separation with natural zeolites," *Organohalogen Compounds* (40), 1999, pp. 543-546.

Olson 1980 Olson, D., Haag, W. et Lago, R. "Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series," *Journal of Catalysis* (61:2), 1980, pp. 390–396.

Pan 2005 Pan, B., Meng, F., Chen, X., Pan, B., Li, X., Zhang, W., Zhang, X., Chen, J., Zhang, Q. and Sun, Y. "Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent," *Journal of Hazardous Materials* (124:1-3), 2005, pp. 74–80.

Pentchev 2002 Pentchev, I., Paev, K. et Seikova, I. "Dynamics of non-isothermal adsorption in packed bed of biporous zeolites," *Chemical Engineering Journal* (85:2-3), 2002, pp. 245–257.

Plee TI Plee, D. "Zéolites," *Techniques de l'Ingénieur* (J 6675), pp. 1-4.

Ren 2011 Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M. et Wang, X. "Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review," *Chemical Engineering Journal* (170:2-3), 2011, pp. 395–410.

Sigma a Sigma Aldrich. Carbotrap and Carboxpack adsorbents. [En ligne] Consulté le 24/01/2013. < <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=14540718>>

Sigma b Sigma Aldrich. Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent, Product Specification. [En ligne] Consulté le 24/01/2013. [http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Product Information Sheet/4802.Par.0001.File.tmp/4802.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Product%20Information%20Sheet/4802.Par.0001.File.tmp/4802.pdf)

Sing 1985 Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquerol, J. et Siemieniowska, T. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure and Applied Chemistry* (57), 1985, pp. 603–619.

Sisweb a Scientific Instrument Services Web, Carbotrap Adsorbent Resin Physical Properties. [En ligne] Consulté le 24/01/2013. < <http://www.sisweb.com/index/referenc/carbotrm.htm>>

Sisweb b Scientific Instrument Services Web. Tenax TA Adsorbent Resin Physical Properties. [En ligne] Consulté le 24/01/2013. <<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>>

Smit 2003 Smit, B. et Krishna, R. "Molecular simulations in zeolitic process design," *Chemical Engineering Science* (58:3-6), 2003, pp. 557–568.

Sun TI Sun, L.-M. et Meunier, F. "Adsorption : Aspects théoriques," *Techniques de l'Ingénieur* (J 2 730), pp. 1-16.

Susaya 2011 Susaya, J., Kim, K.-H., Cho, J. W. and Parker, D. "The use of permeation tube device and the development of empirical formula for accurate permeation rate," *Journal of Chromatography A* (1218:52), 2011, pp. 9328 - 9335.

Temime 2002 Temime, B., Francois, S., Monod, A. and Wortham, H. "An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder," *Environmental Pollution* (120:3), 2002, pp. 609 - 616.

Tosun 2002 Tosun, I. *Modelling in transport phenomena, A conceptual approach* . Chapitre 4, Elsevier, 2002.

Weitkamp 1999 Weitkamp, J. et Puppe, L. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and*

Applications, Springer, 1999.

Woolfenden 2010a Woolfenden, E. "Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 1: Sorbent-based air monitoring options," *Journal of Chromatography A* (1217:16), 2010, pp. 2674–2684.

Woolfenden 2010b Woolfenden, E. "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* (1217:16), 2010, pp. 2685–2694.

WHO World Health Organisation (WHO/OMS). Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds. [en ligne] Consulté le 23/08/2012

<http://www.who.int/ipics/assessment/tef_update/en/index.html>

Xi 2003 Xi, H., Li, Z., Zhang, H., Li, X. et Hu, X. "Estimation of activation energy for desorption of low-volatility dioxins on zeolites by TPD technique," *Separation and Purification Technology* (31:1), 2003, pp. 41–45.

Yang 1999 Yang, R., Long, Q. R., Padin, J., Takahashi, A. et Takahashi, T. "Adsorbents for dioxins : A new technique for sorbent screening for low volatile organics," *Industrial & Engineering Chemistry Research* (38), 1999, pp. 2756-2731.

Yang 2003 Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2003.

Sommaire du Chapitre 3

1	Écoulement en milieu poreux	90
1.1	Définitions générales	90
1.1.1	Porosité.....	92
1.1.2	Sphéricité des particules	93
1.2	Caractéristiques associées à l'écoulement	94
1.2.1	Propriétés du fluide utilisé.....	94
1.2.1.1	Masse volumique	95
1.2.1.2	Viscosité dynamique.....	95
1.2.2	Écoulement en tube vide	96
1.2.2.1	Vitesse de Darcy	96
1.2.2.2	Régime d'écoulement	97
1.2.2.3	Pertes de charge.....	97
1.2.3	Écoulement dans un lit poreux fixe	99
1.2.3.1	Nombre de Reynolds	99
1.2.3.2	Chute de pression en régime visqueux : Loi de Darcy.....	101
1.2.3.3	Chute de pression induite avec effets inertiels prédominants : Loi de Forchheimer	103
1.2.3.4	Modèle prédictif intégrant les caractéristiques du lit poreux.....	104
2	Dispositif expérimental et protocole	107
2.1	Présentation globale	107
2.1.1	Instrumentation du dispositif expérimental.....	107
2.1.2	Systèmes d'acquisition	108
2.2	Première configuration : quantification des pertes de charge	109
2.2.1	Protocole de remplissage manuel des tubes	110
2.2.1.1	Système de maintien.....	110
2.2.1.2	Remplissage des tubes.....	111
2.3	Deuxième configuration : régularité de l'empilement et compressibilité du gaz	111
2.3.1	Conception de la cellule.....	111
2.3.2	Capteurs de pression.....	112
2.4	Troisième configuration : écoulements dans une cartouche standard	113
3	Résultats	114
3.1	Protocoles de mesure	114
3.2	Tubes commerciaux	115
3.3	Caractérisation des différentes configurations à vide	117
3.3.1	Première configuration	117
3.3.1.1	Tube vide.....	117
3.3.1.2	Tube avec système de maintien	118
3.3.2	Deuxième configuration.....	119
3.3.3	Troisième configuration	120
3.4	Effets de compressibilité	120

3.5	Établissement de modèles d'écoulement	124
3.5.1	Cas du matériau de référence : billes de verre	124
3.5.2	Cas d'une zéolithe : MFI [silicalite-1]	126
3.5.2.1	Détermination des perméabilités et des coefficients inertiels	126
3.5.2.2	Détermination de la porosité	128
3.5.2.3	Détermination de la sphéricité	129
3.5.3	Influence de la nature de la zéolithe : comparaison entre MFI [silicalite-1] et FAU [NaX]	133
3.5.4	Matériaux utilisés en adsorption	135
3.5.4.1	Faujasite sous plusieurs formes.....	135
3.5.4.2	Adsorbant normatif : résine XAD-2	139
3.6	Vers l'adsorption sur site : transposition en condition réelle	140
4	Conclusion	144
5	Références bibliographiques.....	144

Chapitre 3 –

Études préalables à l'adsorption :

Écoulement en flux inerte

Dans ce chapitre, le système d'étude considéré est le tube d'adsorbant en qualité de milieu poreux « macroscopique ». L'objectif est de découpler et d'étudier les phénomènes purement hydrodynamiques en absence de phénomènes de transferts de masse afin d'optimiser les conditions opératoires fluidiques et le milieu poreux (mise en forme, conditionnement, ...) pour in fine améliorer la détection et la quantification des dioxines par adsorption dynamique/désorption thermique.

Ainsi cette approche en flux de gaz non pollué a été mise œuvre, d'une part, pour aboutir préliminairement aux caractéristiques intrinsèques macroscopiques des matériaux poreux utilisés comme lits fixes d'adsorbant. D'autre part, elle a été conduite pour définir les régimes d'écoulement au sein de chaque milieu poreux et pour adapter et établir des modèles prédictifs de la chute de pression induite par le milieu poreux. Cette chute de pression représente une grandeur importante en particulier pour le dimensionnement du tube d'adsorbant et pour la définition des conditions opératoires d'échantillonnage lors de l'adsorption ou de la régénération. Ce chapitre est constitué de trois parties. La première partie focalise tout d'abord sur les définitions générales caractérisant un milieu poreux et donne brièvement les propriétés du fluide utilisé. Elle poursuit ensuite par une présentation synthétique bibliographique des régimes d'écoulement dans les milieux poreux et des modèles proposés pour décrire la chute de pression induite par l'adsorbant. La deuxième partie présente le banc fluidique instrumenté qui a été conçu et développé durant la thèse pour caractériser différents tubes d'adsorbant (matériaux commerciaux, normalisés ou zéolithiques) au conditionnement variable. La dernière partie présente les résultats de l'étude systématique qui a été menée en fonction de différents paramètres pour qualifier et quantifier la chute de pression. En particulier, l'influence du débit de fluide, de la nature du milieu poreux, de la granulométrie, de la mise en forme des matériaux, de la taille du conditionneur... est présentée et discutée.

1 Écoulement en milieu poreux

Cette partie présente les grandeurs intrinsèques du milieu poreux. Puis elle focalise rapidement sur les propriétés thermophysiques du fluide utilisé. Enfin elle traite les écoulements en milieu poreux.

Il existe un grand nombre de milieux poreux, qu'ils soient naturels (sols, roches...) ou artificiels (MOF, mousses métalliques, membranes de filtration, lits fixes pour la séparation de gaz...). Ces différents milieux sont décrits par différentes grandeurs qui leur sont intrinsèques. Ces grandeurs sont définies et présentées dans ce paragraphe.

1.1 Définitions générales

Un milieu poreux est un milieu continu ou non, consolidé ou non, où une partie du volume est accessible à un fluide. Cette partie "vide" est composée d'un système de pores, interconnectés.

Il existe trois grandes familles de milieux poreux :

- les milieux fibreux, tels que les filtres ou le coton,
- les milieux consolidés, tels que les roches poreuses : argile, granite,
- les milieux non consolidés, tels que le sable et le gravier.

Les milieux poreux étudiés dans cette thèse correspondent à cette dernière catégorie. Ils sont constitués de particules (ou de grains) non consolidés.

Les milieux poreux sont généralement caractérisés par différentes grandeurs physiques, tant au niveau du lit qu'au niveau des particules :

- la granulométrie, qui représente la taille et la dispersion de taille des particules,
- la distribution de taille des pores,
- la surface spécifique, qui représente la surface totale par unité de masse du poreux accessible,
- la sphéricité des particules (ϕ) qui est définie comme l'écart à la sphère d'une particule,
- la rugosité des particules, qui caractérise l'état de surface,
- la porosité, notée ε , qui est définie par le rapport du volume poreux, accessible à un fluide, au volume total apparemment occupé par la matière.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{total}}} \quad (5)$$

Le volume total V_{total} comprend le volume accessible à un fluide V_{vide} et le volume réellement rempli par la phase solide. Cependant, dans le cas d'adsorbants présentant des pores, deux types de porosité sont co-existants (cf. Figure 3-1).

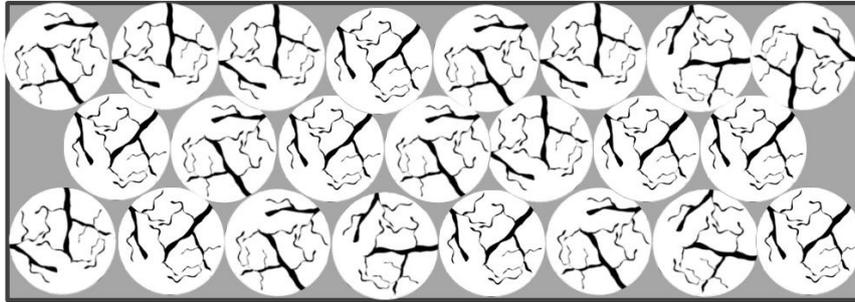


Figure 3-1 : Représentation de la double porosité pour un lit de particules poreuses. La porosité inter-grains est visible en gris, alors que la porosité intra grains est en noir

la porosité inter-granulaire prend en compte l'espace entre les grains comme volume vide et considère les grains comme pleins. La porosité intra-granulaire est la porosité au sein des particules, formée, dans le cas des zéolithes sans liant, par les micropores.

- La tortuosité inter-granulaire (τ) (cf. Figure 3-2), qui représente la topologie du milieu poreux, elle est généralement définie comme étant le rapport de la longueur effective du pore (L_c) et de la longueur extérieure du lit poreux (L), soit $\tau = \frac{L_c}{L}$.

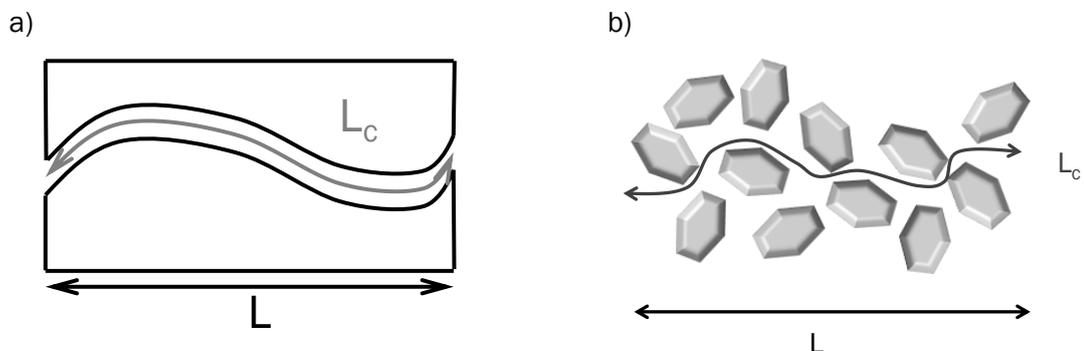


Figure 3-2 : Représentation de la tortuosité a) tortuosité dans le cas d'un pore b) tortuosité inter-granulaire

Les lits faits de particules peuvent être soit fixes soit fluidisés. Dans le cas d'un lit fixe, les particules restent immobiles et le fluide ne passe que par les espaces interstitiels. Si le lit n'est pas maintenu et que la phase fluide a assez d'énergie, le lit fixe s'étend et se décompacte jusqu'à atteindre un état d'équilibre dynamique. Le lit est alors fluidisé.

Dans la suite de ce mémoire, les lits sont maintenus, les particules sont donc immobiles. Seuls des lits fixes seront traités. L'influence de certains paramètres sur l'écoulement est étudiée et présentée dans la suite de ce chapitre.

1.1.1 Porosité

La caractérisation du lit poreux passe notamment par la détermination de sa porosité. Ici, la porosité prise en compte est la porosité inter-granulaire. La porosité intra-granulaire, telle que la porosité due aux micropores d'une zéolithe, n'est pas prise en compte dans le cadre de l'étude de l'écoulement.

Dans le cas de billes régulières et rigides, la porosité inter-granulaire peut être calculée à partir du volume et donc à partir du diamètre de la sphère et du volume de tube occupé.

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume total du lit} - \text{volume des billes}}{\text{Volume total du lit}} = \frac{\pi \times D^2 / 4 \times L - N \times \pi \times d_p^3 / 6}{\pi \times D^2 / 4 \times L} \quad (6)$$

Avec N le nombre de billes [1], d_p le diamètre d'une bille [m], D le diamètre du tube [m] et L la longueur totale de lit [m]. Cependant, pour avoir une porosité régulière et pouvant être calculée à partir des volumes, il faut que le diamètre du tube soit au minimum cinq fois supérieur au diamètre des particules [MacDonald 1979]. Dans le cas d'un lit de billes, les conditions aux bords varient par rapport aux conditions au centre du tube. La porosité d'un lit de billes est plus importante aux bords qu'au centre du lit [Fiers 2009]. La porosité centrale peut alors être calculée par les relations données par Dixon (1988), qui permettent de déterminer la porosité d'un lit de billes d'après le rapport $\frac{d_p}{D}$ (cf. Tableau 3-1).

$\frac{d_p}{D}$	ε
$\frac{d_p}{D} \leq 0,5$	$0,4 + 0,05 \left(\frac{d_p}{D}\right) + 0,412 \left(\frac{d_p}{D}\right)^2$
$0,5 \leq \frac{d_p}{D} \leq 0,536$	$0,528 + 2,464 \left(\frac{d_p}{D} - 0,5\right)$
$\frac{d_p}{D} \geq 0,536$	$1 - 0,667 \left(\frac{d_p}{D}\right)^3 \left[2 \left(\frac{d_p}{D}\right) - 1\right]$

Tableau 3-1 : Calcul de la porosité en fonction des diamètres de particules et de tube

Ces relations sont particulièrement utiles dans le cas de particules relativement imposantes par rapport au diamètre du tube.

Dans le cas de particules cylindriques, des relations permettent aussi de déterminer la porosité (cf. Tableau 3-2). Cette fois-ci, c'est le diamètre équivalent de la particule qui est utilisé. Ce diamètre est calculé à partir du diamètre et de la longueur du cylindre $d_{eq} = \frac{6 \times d_p}{4 + 2 \frac{d_p}{l_p}}$ [Yang 2003].

$\frac{d_{eq}}{D}$	ϵ
$\frac{d_{eq}}{D} \leq 0,6$	$0,36 + 0,10 \left(\frac{d_{eq}}{D}\right) + 0,7 \left(\frac{d_{eq}}{D}\right)^2$
$0,6 \leq \frac{d_{eq}}{D} \leq 0,7$	$0,677 + 9 \left(\frac{d_{eq}}{D} - 0,625\right)^2$
$\frac{d_{eq}}{D} \geq 0,7$	$1 - 0,763 \left(\frac{d_{eq}}{D}\right)^2$

Tableau 3-2 : Calcul de la porosité en fonction des diamètres équivalents de particules et de tube (cylindres)

1.1.2 Sphéricité des particules

La sphéricité d'une particule (Φ) est, comme la porosité, une grandeur sans dimension, comprise entre 0 et 1. Cette valeur est un facteur de forme permettant de quantifier l'écart à la sphère de la particule. Ainsi, une sphère parfaite présente un facteur de sphéricité de 1, et plus ce facteur diminue, plus la particule a une forme éloignée de la sphère. La sphéricité des particules est déterminée comme étant le rapport du diamètre inscrit sur le diamètre du cercle circonscrit de la particule.

$$\phi = \frac{d_{inscrit}}{d_{circonscrit}} \quad (7)$$

En 1966, Brown a donné un tableau de corrélation entre la porosité et la sphéricité, exposée dans le Tableau 3-3.

Plus la sphéricité des particules composant un lit est faible, plus la porosité sera importante. En effet, même avec un compactage du lit fixe, les particules seront disposées de façon plus disparate, laissant ainsi plus d'espace vide.

En plus de la nature du lit poreux, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques du fluide utilisé avant d'arriver à la caractérisation de l'écoulement.

Sphéricité	Porosité	
	Remplissage dense	Remplissage lâche
0,25	0,85	0,80
0,30	0,80	0,75
0,35	0,75	0,70
0,40	0,72	0,67
0,45	0,68	0,63
0,50	0,64	0,59
0,55	0,61	0,55
0,60	0,58	0,51
0,65	0,55	0,48
0,70	0,53	0,45
0,75	0,51	0,42
0,80	0,49	0,40
0,85	0,47	0,38
0,90	0,45	0,36
0,95	0,43	0,34
1,00	0,41	0,32

Tableau 3-3: Relation entre porosité et sphéricité [Brown 1986]

1.2 Caractéristiques associées à l'écoulement

Ce paragraphe est consacré aux caractéristiques des écoulements en milieux poreux. Après avoir présenté les propriétés du fluide employé, il expose les spécificités d'un écoulement tout d'abord dans le cas d'un tube d'adsorbant vide, puis dans le cas d'un tube contenant le matériau poreux.

1.2.1 Propriétés du fluide utilisé

Le fluide utilisé pour réaliser l'étude sur la caractérisation de l'écoulement en fonction de différents lits d'adsorbant est le diazote. Ce gaz a été retenu du fait de son caractère inerte afin de découpler les effets de transfert de masse des effets hydrodynamiques dans une première approche. Ce gaz inerte sera considéré comme parfait dans l'étude conduite. Ces propriétés seront déterminées à partir des différents paramètres mesurés lors de l'expérience (pressions et température). En particulier deux propriétés thermophysiques seront prises en compte : sa masse volumique et sa viscosité.

1.2.1.1 Masse volumique

La masse volumique, obtenue à partir de la loi des gaz parfaits, est donnée par l'expression :

$$\rho = M \times \frac{P}{RT} \quad (8)$$

Avec M la masse molaire de l'azote [0,02802 kg.mol⁻¹], R la constante des gaz parfaits [8,314472 J. mol⁻¹. K⁻¹] et T la température absolue [K].

1.2.1.2 Viscosité dynamique

La viscosité d'un gaz idéal en fonction de la température peut être déterminée par la relation de Sutherland [Duclaux 1927] :

$$\mu(T) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T_0 + sT}{T + sT}\right) \mu_0 \quad (9)$$

Avec T la température absolue [K], T₀ la température de référence pour l'azote [300 K], sT la température de Sutherland pour l'azote [111 K] et μ₀ la viscosité dynamique de l'azote pour T = T₀ [1,78.10⁻⁵ Pa.s]. La viscosité traduit la propriété de transfert de quantité de mouvement au sein du fluide [Gosse 1994].

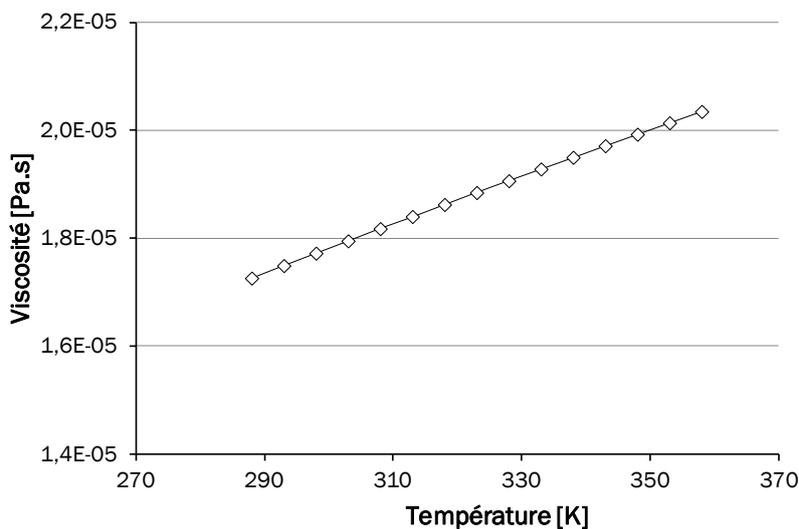


Figure 3-3 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la température

La température du fluide est considérée comme égale à la température ambiante. Cette dernière est mesurée en trois points du dispositif expérimental par le biais de thermocouples. La

température varie de 16 à 25 °C ce qui donne une variation de la viscosité de $1,73.10^{-5}$ à $1,77.10^{-5}$ Pa.s (cf. Figure 3-3). Cette variation, bien que légère est prise en compte.

Une fois que le fluide est caractérisé, l'écoulement peut être étudié.

1.2.2 Écoulement en tube vide

La conservation du débit, le nombre de Reynolds et la conservation de l'énergie mécanique dans un tube d'adsorbant vide sont présentées dans ce paragraphe. Ceci permet d'accéder à trois données importantes pour la caractérisation de l'écoulement qui seront par ailleurs employées ensuite dans le cas d'un tube d'adsorbant rempli de matériaux poreux et permettront d'établir des comparaisons :

- la vitesse de Darcy,
- le régime de l'écoulement,
- la chute de pression.

1.2.2.1 Vitesse de Darcy

La vitesse de Darcy est une vitesse utilisée dans le domaine des milieux poreux. Elle correspond à la vitesse atteinte en entrée du tube d'adsorbant avant le milieu poreux. Elle est ainsi parfois appelée vitesse en fût vide ou en tube vide.

Cette vitesse de Darcy, lors de l'écoulement considéré comme un milieu continu non dilué, peut être déterminée à partir de la mesure du débit massique et de la masse volumique. Elle est donnée par l'expression suivante correspondant à l'équation de conservation de masse intégrée :

$$v = \frac{Q}{\rho \times S} \quad (10)$$

Avec Q le débit massique [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$], ρ la masse volumique de l'azote [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] et S la section du tube [m].

1.2.2.2 Régime d'écoulement

Le régime d'écoulement est déterminé grâce au nombre de Reynolds. Ce nombre représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Il a été mis en lumière en 1883 par Osborne Reynolds. Il est défini sous cette forme dans le cas d'une conduite cylindrique (tube d'adsorbant vide) :

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (11)$$

Avec ρ la masse volumique du fluide [kg.m^{-3}], v la vitesse du fluide [m.s^{-1}], D le diamètre de la conduite correspondant au diamètre hydraulique [m] et μ la viscosité dynamique du fluide [Pa.s]. Cette grandeur sans dimension permet de définir si le régime d'écoulement est laminaire, transitoire ou turbulent. Dans le cas d'une conduite cylindrique, un écoulement est considéré comme laminaire pour un nombre de Reynolds inférieur à 2100. Au delà de 4000, le régime est considéré comme turbulent. Entre ces deux valeurs ($2100 < Re < 4000$), le régime est défini comme transitoire. Lors d'un écoulement laminaire, les forces visqueuses sont prédominantes. Les forces visqueuses font que le fluide s'écoule en strates parallèles (lignes de courant parallèles) ; le frottement entre deux couches fluides maintient leur cohésion et le profil de vitesse est parabolique (écoulement de Poiseuille). Lorsque la vitesse augmente, les forces inertielles augmentent. Les lignes de courant sont alors perturbées, créant des tourbillons.

1.2.2.3 Pertes de charge

Les pertes de charge correspondent à une dissipation d'énergie mécanique qui se traduit par une chute de pression totale aux bornes d'un système en écoulement. Ces pertes de charge sont quantifiables à partir de la loi de Bernoulli qui exprime la conservation de l'énergie mécanique lors de l'écoulement d'un fluide à travers un système A-B.

Dans le cas d'un système A-B en écoulement dont l'amont est situé à une altitude z_A , avec ses caractéristiques de vitesse, débit, pression statique et diamètre (v_A , Q_A , P_A et D_A), et l'aval est à l'altitude z_B , avec une vitesse, un débit, une pression statique et un diamètre propres (v_B , Q_B , P_B et D_B) et possédant les hypothèses suivantes :

- fluide réel, newtonien,
- écoulement stationnaire,
- écoulement isotherme,
- système sans pompe et ni turbine,

cette loi s'exprime par :

$$\Delta P_S + \Delta P_L = \left(P_A + \frac{1}{2} \rho_A v_A^2 + \rho_A g h_A \right) - \left(P_B + \frac{1}{2} \rho_B v_B^2 + \rho_B g h_B \right) \quad (12)$$

Avec $\Delta P_S + \Delta P_L$ les pertes de charge totales, et P_x la pression statique, $\frac{1}{2} \rho_x v_x^2$ la pression dynamique et $\rho_x g h_x$ la pression de position au point x.

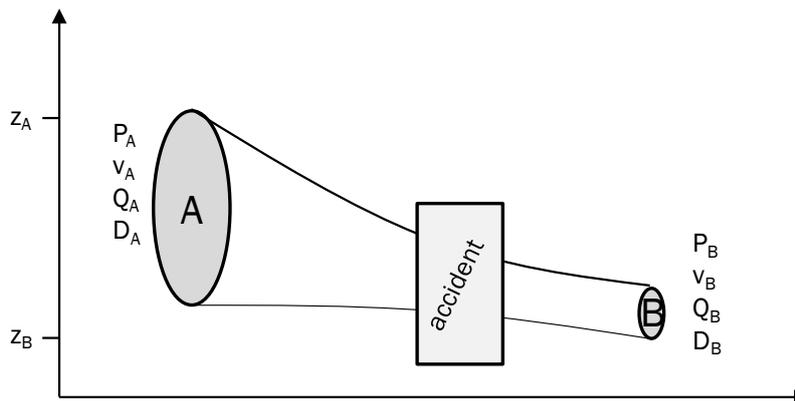


Figure 3-4 : Schéma représentant l'écoulement d'un fluide d'un point A à un point B

Ces pertes de charge totales peuvent être dues à deux effets selon la nature du système :

- les pertes de charge linéaires ou régulières ΔP_L , dues aux effets de frottement et de viscosité,
- les pertes de charge singulières ΔP_S , dues aux « accidents » sur la ligne d'écoulement ; ces accidents peuvent être un coude, une restriction ou encore, dans notre cas d'étude, un milieu poreux.

Dans le cas d'un écoulement sans accident en tube vide les pertes de charge se réduisent donc aux pertes de charge régulières. Ces pertes peuvent être estimées par le biais de la relation de Darcy-Weisbach [Allen 1996, Brown 2002]. Elles sont données par l'expression :

$$\Delta P_L = \lambda \times \rho \times \frac{L v^2}{D} \quad (13)$$

Avec ΔP_L la perte de charge linéaire [Pa], ρ la masse volumique du fluide [kg.m^{-3}], v la vitesse du fluide [m.s^{-1}], L et D respectivement la longueur et le diamètre du tube [m] et λ le coefficient de perte de charge ou coefficient de Darcy [1].

Ce coefficient de pertes de charge doit être déterminé. Il dépend de la nature du fluide, de la géométrie, de l'état de surface de la conduite et du régime d'écoulement.

Par exemple, dans le cas d'un écoulement laminaire dans un tube cylindrique à section circulaire, on a $\lambda = \frac{64}{Re}$ (corrélation de Hagen-Poiseuille). Pour un écoulement turbulent, λ peut être estimé par différentes relations prenant en compte le nombre de Reynolds et la rugosité relative du tube [Moody 1944, Gilley 1992].

Dans le cas d'un système plus complexe, il faut tenir compte également des pertes de charge singulières ΔP_s . Ces pertes s'expriment selon la forme :

$$\Delta P_s = \lambda_s \times \rho \frac{v^2}{2} \quad (14)$$

Avec ΔP_s la perte de charge singulière [Pa], ρ la masse volumique du fluide [kg.m^{-3}], v la vitesse du fluide [m.s^{-1}], et λ_s le coefficient de perte de charge singulière. Ce coefficient sera discuté dans le cas des milieux poreux.

1.2.3 Écoulement dans un lit poreux fixe

Lors d'un écoulement dans un milieu poreux, les différentes relations utilisées doivent être adaptées à la nature du lit.

1.2.3.1 Nombre de Reynolds

Dans le cas d'un écoulement dans un milieu poreux, les grandeurs caractéristiques sont à modifier. Ce nombre de Reynolds diffère suivant les auteurs, avec différents choix notamment

pour la longueur caractéristique et la vitesse. Certains de ces nombres de Reynolds sont rapportés dans le Tableau 3-4.

Re grains	Données	Re grains turbulent	Auteur/dénomination
$\frac{\rho v^* d_{\text{pore}}}{\mu} = \frac{\rho v d_{\text{pore}}}{\varepsilon \mu}$	$v^* \rightarrow$ vitesse interstitielle [m.s ⁻¹] $d_{\text{pore}} \rightarrow$ diamètre des pores [m]	1-17	Hassanizadeh 1985
$\frac{\rho v^* d_p}{\mu} = \frac{\rho v d_p}{\varepsilon \mu}$	$v^* \rightarrow$ vitesse interstitielle [m.s ⁻¹]	6	Chapentier TI, Yang 2003
$\frac{\rho v d_p}{(1-\varepsilon) a_g \mu}$	$v \rightarrow$ vitesse de Darcy [m.s ⁻¹] $a_g \rightarrow$ surface volumique d'une particule [m ² .m ⁻³]	1	Chapentier TI
$\frac{\rho v d_p}{(1-\varepsilon) \mu}$	$v \rightarrow$ vitesse de Darcy [m.s ⁻¹]		Yang 2003 (Corrélation de Blake)
$\frac{\rho v d_p}{\mu \varepsilon^m}$	$v \rightarrow$ vitesse de Darcy [m.s ⁻¹]		Yang 2003 (Corrélation de Brownell et Kats)
$\frac{\rho v^* d_p}{\mu} \times \left\{ \frac{1}{\varepsilon \exp \frac{5(1-\varepsilon)}{3\varepsilon}} \right\}$	$v^* \rightarrow$ vitesse interstitielle [m.s ⁻¹]		Yang 2003 (Relation de Barnea et Mednick)

Tableau 3-4 : Différentes relations du nombre de Reynolds dans le cas d'un milieu poreux

Dans ce mémoire, il a été choisi d'utiliser la relation de Charpentier et Yang. Ainsi, pour calculer le nombre de Reynolds, le diamètre de la conduite est remplacé par le diamètre d'une particule. De plus, au lieu d'utiliser la vitesse en fût vide (vitesse de Darcy) v , c'est la vitesse inter-granulaire v^* qui est employée. Cette vitesse inter-granulaire est obtenue à partir de la conservation du débit :

$$v^* = \frac{v}{\varepsilon} \quad (15)$$

$$S^* = S \times \varepsilon$$

Il est à noter que la vitesse inter granulaire moyenne du gaz, notée v^* [m.s⁻¹] est toujours supérieure à la vitesse de Darcy, car compte tenu de la porosité, la section de passage effective

S^* [m²], est inférieure à la section de passage totale S [m²] pour le tube vide. Ainsi on a utilisé par la suite cette expression :

$$R_{e \text{ grains}} = \frac{\rho v^* d_G}{\mu} = \frac{\rho v d_G}{\mu \epsilon} \quad (16)$$

Le nombre de Reynolds critique, indiquant le passage entre le régime laminaire, dénommé régime de Darcy, et le régime transitoire où les effets inertiels ne sont plus négligeables, est variable selon les auteurs. Ainsi si Charpentier [Charpentier TI] donne le changement de régime pour un nombre de Reynolds égal à 6, Fourar [Fourar 2004] conseille de considérer le flux comme n'étant plus laminaire pour un nombre de Reynolds supérieur à 4.

Suivant la nature du régime, différentes lois permettent de caractériser l'écoulement et la perte de pression.

1.2.3.2 Chute de pression en régime visqueux : Loi de Darcy

Lors d'un écoulement, d'un fluide incompressible dans un lit de grains fixe et horizontal, unidirectionnel stationnaire dominé par les effets visqueux, la loi de Darcy, décrivant la chute de pression générée par la présence du milieu poreux peut être appliquée. Cette loi relie le gradient de pression à la vitesse d'écoulement en fût vide d'une façon linéaire [Darcy 1858].

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{K} v \quad (17)$$

Où P est la pression [Pa], x est la direction principale de l'écoulement [m], μ est la viscosité du fluide [kg.m⁻¹.s⁻¹], K la perméabilité du lit de grains [m²] et v est la vitesse débitante de Darcy [m.s⁻¹].

La perméabilité K caractérise la résistance d'un milieu poreux à l'écoulement. La perméabilité est indépendante du fluide utilisé, elle n'est fonction que de la géométrie du lit poreux [Ingham 1998].

- Prise en compte des effets de compressibilité

Le fluide utilisé pour ces expériences étant un gaz, cette loi peut être modifiée afin de prendre en compte les effets de compressibilité qui peuvent se produire lors de l'écoulement dans un milieu poreux [Didier 2000, Bonnet 2007].

La masse volumique et la vitesse du gaz sont alors fonction de la position. L'équation de Darcy peut être notée :

$$-\frac{dP(x)}{dx} = \frac{\mu}{K} v(x) \quad (18)$$

L'équation de conservation de la masse (équation de continuité) implique que la densité de flux massique, contrairement à la vitesse, est constante en chaque point de l'écoulement :

$$\text{div} (\rho(x).v(x)) = \text{div}(\eta) = 0 \quad (19)$$

Avec η la densité de flux massique [$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$].

L'équation (18) peut alors s'écrire :

$$-\rho(x) \frac{dP(x)}{dx} = \frac{\mu}{K} \eta \quad (20)$$

De plus, en considérant le gaz comme parfait :

$$\rho(x) = \frac{P(x)M}{RT} \quad (21)$$

Cette expression devient :

$$\frac{1}{2} \frac{d(\rho(x)P(x))}{dx} = \rho(x) \frac{\partial P(x)}{\partial x} = P(x) \frac{\partial \rho(x)}{\partial x} \quad (22)$$

L'introduction de l'équation (21) dans l'équation (20) donne ainsi :

$$\frac{d(\rho(x)P(x))}{dx} = -2 \frac{\mu}{K} \eta \quad (23)$$

Grâce à cette modification, les effets de compressibilité peuvent être pris en compte.

Ce modèle dans le cas d'un fluide incompressible ou compressible est particulièrement utilisé dans le cas de faibles vitesses d'écoulement, où les effets visqueux prédominent. Cependant, si

la vitesse du fluide augmente, des effets non linéaires apparaissent et ce modèle ne peut plus être appliqué.

1.2.3.3 Chute de pression induite avec effets inertiels prédominants :

Loi de Forchheimer

Dans le cas d'écoulement d'un fluide incompressible en milieu poreux dominé cette fois-ci par les effets d'inertie, la loi de Darcy est alors remplacée par la loi de Forchheimer. Cette loi comprend un terme supplémentaire en v^2 , représentatif des effets inertiels. Plus la vitesse d'écoulement est importante, plus ces effets sont prédominants [Forchheimer 1901, Pascal 1997].

L'expression de Forchheimer est très utilisée pour décrire les pertes de pression dans le cas d'un écoulement turbulent dans un milieu poreux [Costa 1999, Wang 2003]. L'utilisation de cette loi est préconisée dès que Re_{grains} est supérieur à 4 [Fourar 2004].

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{K}v + \beta \rho v^2 \quad (24)$$

Où P est la pression [Pa], x est la direction principale de l'écoulement [m], μ est la viscosité du fluide [$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$], K la perméabilité du lit de grains [m^2], v est la vitesse de Darcy [m.s^{-1}], β est le coefficient inertiel [m^{-1}] et ρ la masse volumique du fluide [kg.m^{-3}].

La loi de Forchheimer décrit d'une manière très satisfaisante les écoulements en milieu poreux à forts débits.

- Prise en compte des effets de compressibilité

Comme pour la loi Darcy, la compressibilité du gaz parfait peut être prise en compte. En appliquant les mêmes modifications qu'au paragraphe 1.2.3.2, la relation de Forchheimer devient :

$$-\frac{d\rho(x)P(x)}{dx} = 2 \left(\frac{\mu}{K} \eta + \beta \eta^2 \right) \quad (25)$$

Avec $\eta = \rho(x) \times v(x)$, η étant la densité de flux massique [$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$].

Dans la littérature d'autres lois sont utilisées pour caractériser les écoulements en milieu poreux : la loi cubique et la loi de puissance. La loi cubique est bien applicable au milieu poreux, mais est plus adaptée aux lits comportant des fractures (roches) qu'aux lits de grains [Skjetne 1999, Legrain 2006, Ranjith 2011]. La loi de puissance (power law) est uniquement

adaptée aux écoulements très turbulents, alors que la loi quadratique (de Forchheimer) retranscrit bien les pertes de charge pour le régime laminaire et le régime turbulent [Cheng 2008,].

Ainsi, la loi de Darcy et la loi de Forchheimer [Darcy 1856, Forchheimer 1901] sont les plus utilisées. Ces lois sont toutes les deux empiriques ; elles ont été validées par l'expérience pour des milieux du type « lit de grains ».

1.2.3.4 Modèle prédictif intégrant les caractéristiques du lit poreux

Les paramètres K et β des relations de Darcy et Forchheimer sont déterminables à partir d'expériences en dynamique des fluides. Dans ce cas, ils sont obtenus par régression (linéaire pour la relation de Darcy et quadratique pour celle de Forchheimer) à partir d'une représentation du gradient de pression en fonction de la vitesse de Darcy, dans le cas d'un fluide incompressible. Ces coefficients dépendent des caractéristiques du milieu poreux et du fluide en écoulement.

Ainsi, suite aux travaux de Darcy, entre les années 1920 et 1940, Kozeny et Carman ont donné un modèle permettant de prédire la perméabilité K à partir des caractéristiques du lit poreux (taille des particules et porosité du lit), exprimé par :

$$-\frac{dP}{dx} = 150 \frac{\mu (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} v \quad (26)$$

Dans ce cas, la perméabilité s'exprime par $K = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{150 (1-\varepsilon)^2}$.

Dans le même temps, Burke et Plummer ont appliqué les mêmes principes pour caractériser la résistance non linéaire d'un milieu poreux pour des nombres de Reynolds élevés, qui relie le gradient de pression à la vitesse d'une façon quadratique :

$$-\frac{dP}{dx} = 1,75 \frac{\rho (1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} v^2 \quad (27)$$

Ainsi, le coefficient inertiel de la loi de Forchheimer peut être identifié comme $\beta = \frac{1,75}{d_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}$.

En 1952, Ergun [Ergun 1952] a combiné ces modèles linéaire et non linéaire afin d'obtenir un modèle pour les milieux poreux applicable pour une gamme étendue du nombre de Reynolds [Du Plessis 1994, Komiwes IFP, Dhifaoui 2007]. Le modèle final est donné dans le cas de particules sphériques par :

$$-\frac{dP}{dx} = 150 \frac{\mu (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} v + 1,75 \frac{\rho (1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} v^2 \quad (28)$$

Schématiquement, les domaines d'application des différentes lois peuvent être représentés comme sur la Figure 3-5.

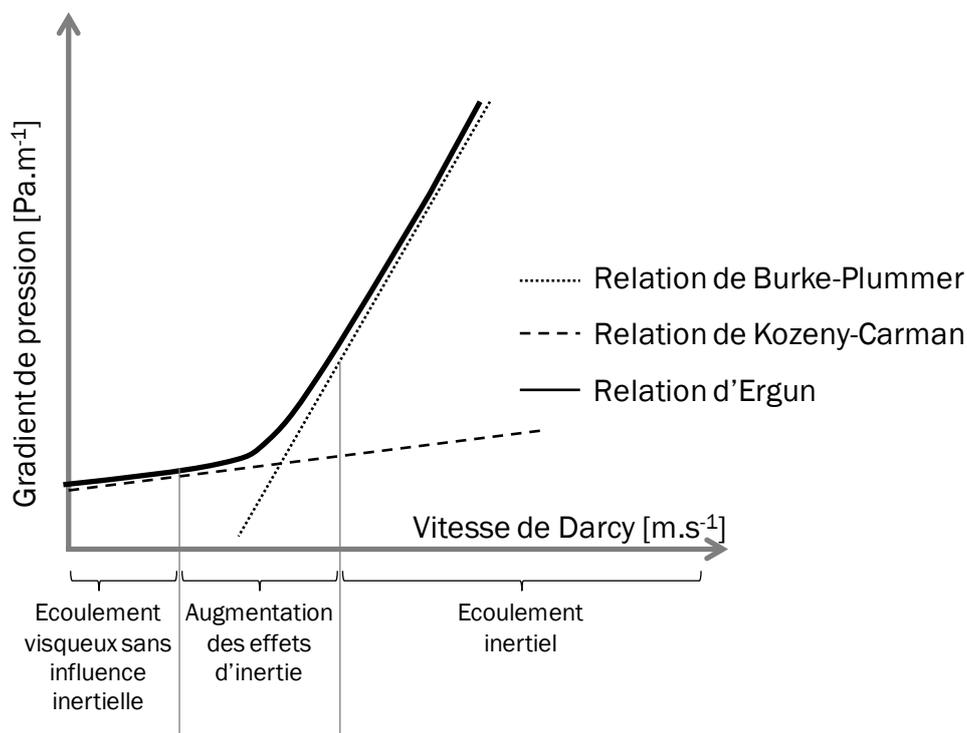


Figure 3-5 : Représentation des différentes relations d'écoulement dans un milieu poreux

Les coefficients utilisés par Ergun sont empiriques [Ergun 1952] et peuvent être modifiés pour s'adapter à la géométrie des particules [McDonalds 1979, Iliuta 1998, Ozahi 2008]. Ainsi, les coefficients ne sont pas fixés et seront alors dénotés A et B. Lors de travaux avec des particules de différentes sphéricités, Çarpinlioglu *et al.* [Çarpinlioglu 2008] ont ajouté un facteur représentant la sphéricité.

$$-\frac{dP}{dx} = A \frac{\mu (1-\varepsilon)^2}{\phi^2 d_p^2 \varepsilon^3} v + B \frac{\rho (1-\varepsilon)}{\phi d_p \varepsilon^3} v^2 \quad (29)$$

Cette relation peut être utilisée pour déterminer le coefficient de frottement λ_s en fonction de paramètres physiques du lit fixe. Dans le cas où le coefficient de frottement est défini par :

$$\lambda_s = \frac{\Delta P}{L} \frac{d_p}{\rho \times v^2} \frac{\phi \varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} \quad (30)$$

Ce coefficient peut alors être exprimé comme :

$$\lambda_s = A \frac{\mu (1-\varepsilon)}{\rho \phi d_p v} + B = A \frac{(1-\varepsilon)}{\phi \varepsilon R_{e \text{ grains}}} + B \quad (31)$$

La relation (31) montre que le coefficient de frottement dépend de la nature de l'écoulement ($R_{e \text{ grains}}$) mais aussi de la nature du milieu poreux (porosité et sphéricité).

La relation d'Ergun présente, comme la relation de Forchheimer (cf. équation (24)), un terme qui varie linéairement avec la vitesse et un deuxième terme relié de façon quadratique à la vitesse. Ainsi, il est possible d'identifier les différents facteurs présents dans ces deux relations. On obtient alors :

$$\frac{1}{K} = \frac{A}{\phi^2 d_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad [\text{Chen 1988}] \quad (32)$$

$$\beta = \frac{B}{\phi d_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}$$

Ainsi, si les paramètres du lit (d_p et ε) sont connus, et que la perméabilité (K) et le coefficient inertiel (β) sont déterminés par régression quadratique entre la vitesse et la perte pression linéique, les paramètres $\frac{A}{\phi^2}$ et $\frac{B}{\phi}$ peuvent être calculés. Ces coefficients, une fois déterminés, peuvent être utilisés pour déterminer les pertes de charge engendrées par un lit avec les mêmes particules (et le même arrangement) mais avec une géométrie de lit différente (longueur et diamètre du lit poreux).

- Prise en compte des effets de compressibilité

Comme la relation de Forchheimer, la relation d'Ergun peut être adaptée à l'écoulement d'un fluide compressible, en utilisant la densité de flux massique à la place de la vitesse :

$$-\frac{d(\rho(x)P(x))}{dx} = 2 \left(A \frac{\mu}{\phi^2 d_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \eta + B \frac{1}{\phi d_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \eta^2 \right) \quad (33)$$

2 Dispositif expérimental et protocole

Afin de mesurer les différentes pressions, de déterminer la nature du régime d'écoulement de caractériser le lit poreux et de quantifier les pertes de charge un dispositif expérimental a été mis en place.

Le dispositif expérimental est un système adaptable. En effet, il permet de qualifier trois configurations d'étude. La première configuration est utilisée pour quantifier les pertes de charge pour différents lits adsorbants conditionnés en tube de faible diamètre. La deuxième configuration est destinée à la vérification de l'homogénéité du lit et à la détermination des effets de compressibilité. La dernière configuration permet de déterminer les pertes de charge dans une cartouche de prélèvement utilisée sur site. Ce dispositif évolutif a été développé lors des trois années de cette thèse.

Si le système présente trois configurations, une partie du montage expérimental est commune à toutes les configurations.

2.1 Présentation globale

2.1.1 Instrumentation du dispositif expérimental

Ce système est constitué d'une boucle fluide. Cette boucle est alimentée par une bouteille de diazote sous pression. Le fluide circule dans des tuyaux en acier inoxydable, d'un diamètre externe de $\frac{1}{4}$ de pouce et de 5 mm de diamètre interne. La sortie du flux de gaz est laissée à pression atmosphérique (P_{atm}).

Ce dispositif contient par ailleurs une zone d'étude correspondant au tube d'adsorbant à tester et à qualifier dans différentes conditions (de pression et de débit). Cette zone est déclinée suivant trois configurations, qui seront décrites par la suite.

Enfin, cette boucle fluide est instrumentée par différents modules :

- un débitmètre massique (EL-Flow, Flowmeter/controller), étalonné en flux massique de 0 à 104 mg.s^{-1} ,
- une vanne de régulation,
- un capteur de pression absolue (EL-Press, de 0 à 2 bars),
- un capteur de pression différentielle (EL Press, de 0 à 200 mbar ou EL Press, de 0 à 1 bar),
- trois thermocouples de type K d'un millimètre de diamètre.

Le débitmètre massique est relié à la vanne de régulation permettant une régulation en débit (cf. Figure 3-6). Le capteur de pression absolue donne la pression en entrée du tube. Le capteur de pression différentielle permet de connaître directement la perte de charge engendrée par le lit poreux aux bornes de la zone d'étude. Deux capteurs de pression différentielle sont disponibles, afin de s'adapter à différentes gammes de mesures de perte de pression, engendrées par exemple par une variation de la granulométrie ou de la longueur du lit poreux. Enfin les thermocouples sont placés à proximité du lit poreux afin de prendre en compte les variations de température.

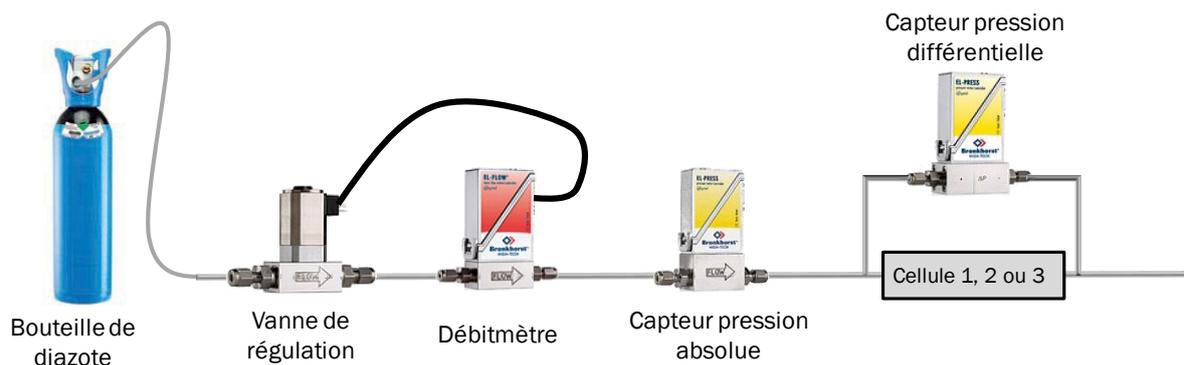


Figure 3-6 : Schéma de la composition générale du dispositif de mesure

Ce dispositif a permis de réaliser une étude paramétrique de la chute de pression pour différents débits imposés et différents lits fixes.

Lors de ces expériences, les différentes données sont acquises par le biais du logiciel LabVIEW.

2.1.2 Systèmes d'acquisition

Les différents modules sont pilotés par LabView, ce qui permet de contrôler le débit tout en faisant l'acquisition du débit effectif, des différentes pressions absolues, de la pression différentielle et des températures. Les capteurs et débitmètre Bronkhorst sont connectés au système d'acquisition par une connexion FlowBus, alors que les capteurs de pression TEI et les thermocouples sont reliés à une carte National Instrument (MOI-16E-SERIES) qui réalise l'acquisition et transmet les données à l'ordinateur (cf. Figure 3-7).

Le débit imposé évolue par palier, afin de permettre au débit de se stabiliser dans le tube. Les valeurs de débit, des différentes pressions absolues et différentielles ainsi que la température sont acquises toutes les 500 ms. En fin de programme, LabView génère un fichier texte composé des différentes valeurs relevées (Q, P, ΔP , T) ainsi que du temps et de la consigne de débit.

Les résultats obtenus peuvent donc être traités afin d'obtenir les informations relatives au flux. Le système d'acquisition s'adapte aussi aux trois configurations possibles.

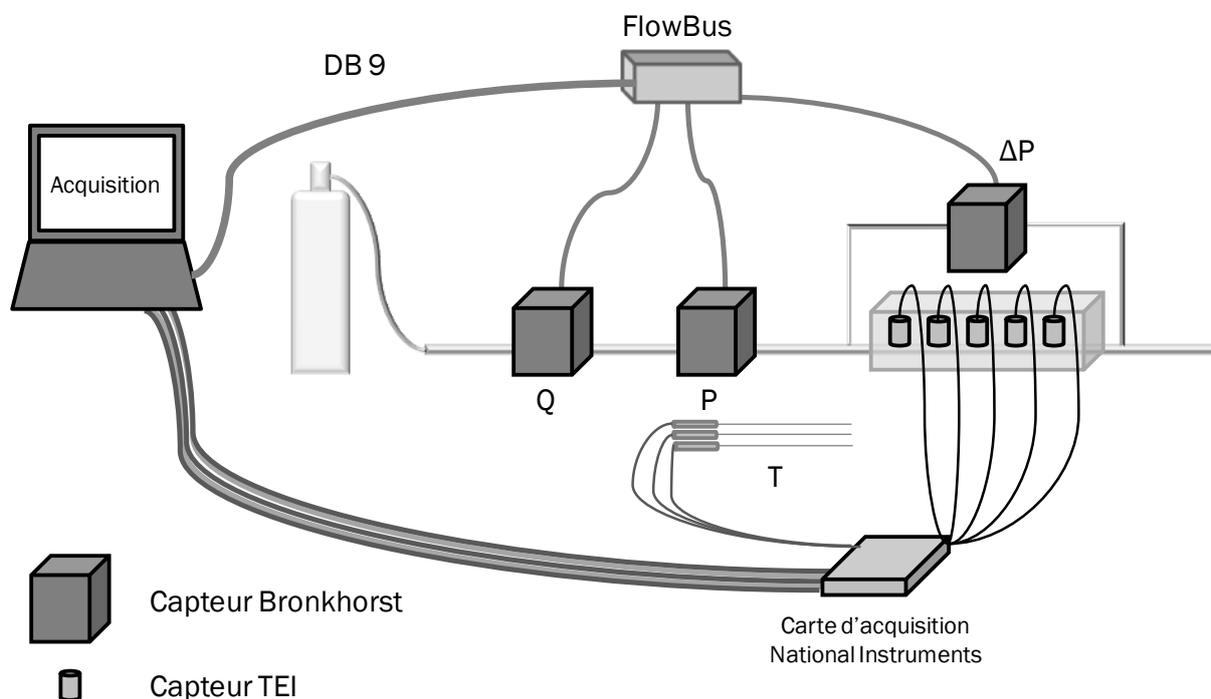


Figure 3-7 : Système d'acquisition des données (configuration 2)

2.2 Première configuration : quantification des pertes de charge

La première configuration permet d'étudier les pertes de charge engendrées par un tube d'adsorbant caractéristique de ceux qui seront utilisés lors des expériences d'adsorption/désorption dans le four externe associé au TD/GC/MS (cf. Chapitre 2). Ce tube d'adsorbant est un tube en acier inoxydable, d'une longueur de 17,8 cm, d'un diamètre interne de 5 mm et un diamètre externe de ¼ pouce, qui peut être rempli de différents matériaux. Ces tubes, prévus pour la technique de « *Purge and Trap* » proviennent de Supelco (cf. Figure 3-8).

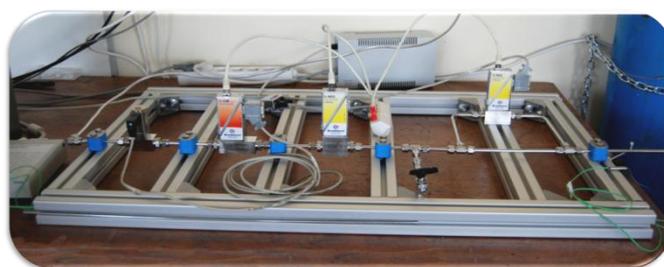


Figure 3-8 : Montage expérimental, configuration 1

Afin de pouvoir facilement charger le tube contenant le lit adsorbant, ce dernier est raccordé au système à l'aide de raccords Swagelok utilisant des bagues et contre bagues en PTFE. Les tubes sont remplis manuellement avec l'échantillon. La masse d'échantillon introduite ainsi que la longueur de lit obtenue sont contrôlées. L'échantillon est maintenu dans le tube par deux grilles incurvées (Supelco) facilement démontables et qui engendrent très peu de perte de charge. Il est important de placer la seconde grille avec un maximum d'attention. En effet, le compactage d'un échantillon par rapport à un autre entrainera une variation dans les résultats. Le tube doit être fixé parfaitement à l'horizontale, un écart à l'horizontale entrainant une erreur sur l'estimation des paramètres des lois d'écoulement [Madani 2006].

2.2.1 Protocole de remplissage manuel des tubes

Afin de disposer de tubes de zéolithe, non disponibles commercialement, les tubes vides doivent être remplis manuellement. Un système de maintien de l'échantillon a été mis au point.

2.2.1.1 Système de maintien

Plusieurs systèmes de maintien ont été testés afin d'obtenir une perte de charge engendrée faible et constante pour les différents tubes. Dans un premier temps, un système avec des tampons de laine de verre et des ressorts est testé. Ce système engendre des pertes de charge importantes (14000 Pa pour le débit de $100 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$). De plus, il est par la suite extrêmement difficile d'ôter les ressorts, le tube devenant ainsi difficilement réutilisable. Le fait de mettre uniquement de la laine de verre a été envisagé, mais il est difficile de réaliser de manière reproductible des tampons de laine de verre. Si le fait de bloquer le lit avec des tampons de laine de verre est possible lors des études en adsorption (le verre étant une matière inerte), cette technique n'est pas adaptée à l'étude des pertes de charge et des écoulements. En effet, une variation entre deux tubes contenant la même masse d'un même adsorbant ne pourra pas être attribuée avec certitude à une différence d'arrangement ou à une différence au niveau de ces tampons.

Ainsi, le système de maintien retenu est un système de deux grilles en acier inoxydable, incurvées afin de bien maintenir le lit adsorbant. Cette solution présente l'avantage d'entraîner une perte de charge maximale de 163 Pa pour un débit de $100 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ (voir paragraphe 3.3.1.2).

2.2.1.2 Remplissage des tubes

Pour avoir une bonne connaissance de la quantité d'échantillon placée dans le tube, il faut connaître la longueur du lit, ainsi que la masse d'échantillon introduit. Le protocole de remplissage est le suivant :

- mise en place de la première grille,
- mesure de la position de la grille, avec un pied à coulisse, à partir de l'autre extrémité du tube,
- pesée de la quantité d'échantillon,
- introduction de l'échantillon dans le tube,
- homogénéisation du lit (vibration),
- mise en place de la deuxième grille en veillant à toujours appliquer la même pression, afin d'obtenir des résultats reproductibles,
- mesure de la position de la deuxième grille,
- détermination de la longueur du lit.

Il est important d'apporter un maximum d'attention lors de la mise en place de la seconde grille.

Dans cette configuration, les tubes utilisés sont en inox, il n'est donc pas possible de vérifier la régularité de l'empilement des grains. De plus, ce système ne permet pas de déterminer si la perte de charge est linéaire le long du lit poreux. Par conséquent une deuxième configuration de mesure a été développée.

2.3 Deuxième configuration : régularité de l'empilement et compressibilité du gaz

Dans cette configuration, le lit adsorbant est placé dans une nouvelle cellule réalisée en matière transparente (plexiglas) qui permet de voir l'empilement des grains le long du lit poreux et instrumentée de capteurs de pression pour déterminer le profil de pression longitudinal.

2.3.1 Conception de la cellule

Ce dispositif doit pouvoir s'adapter au banc expérimental, c'est-à-dire que la cellule instrumentée doit pouvoir s'insérer à la place du tube échantillon. Les expériences menées dans ces deux premières configurations doivent être comparables. Cela implique que l'échantillon granuleux/poudreux doit être contenu dans la même géométrie (cylindre de diamètre interne de 5 mm). Cette géométrie ne doit pas être modifiée par le système de mesure des pressions. Il est nécessaire de pouvoir changer facilement d'échantillon, ainsi le tube instrumenté doit pouvoir

offrir un accès facile à l'échantillon (cf. Figure 3-9). Pour ce faire, le tube est démontable ; il est constitué de quatre parties en plexiglas, une contient l'échantillon, une est dédiée aux capteurs et les deux autres sont prévues pour connecter le tube au système global ainsi que pour maintenir les parties précédemment citées. Afin de se raccorder facilement au banc actuel, les sorties du tube instrumenté doivent présenter un diamètre d'1/4 de pouce et être en inox pour permettre une manipulation facile.

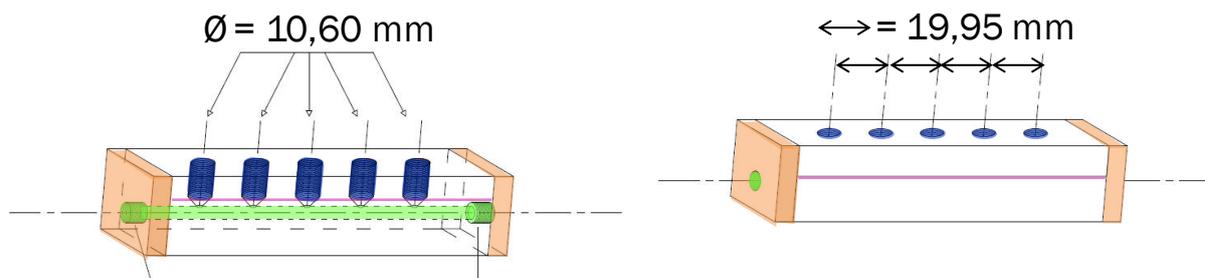


Figure 3-9 : Schéma de la pièce en plexiglas
(en vert, le cylindre pour les échantillons et en bleu, les cylindres pour les capteurs ; et la partie en rose est un joint plat)

Les deux parties horizontales sont maintenues entre elles par six vis, réparties de manière uniforme. Les pièces aux extrémités sont fixées par quatre vis, une à chaque coin. Cet ajustement est crucial afin d'assurer le meilleur contact possible entre les différentes parties et ainsi éviter les espaces vacants qui deviendraient une zone de circulation préférentielle pour le gaz ce qui engendrerait des fuites. Cependant, pour que la cellule ne présente aucune fuite de gaz, l'étanchéité entre les différentes parties est garantie par un joint plat. Après plusieurs essais, le joint le plus efficace est une couche épaisse de pâte de silicone, séchée pendant 48 h.

Les capteurs de pressions utilisés ont été choisis en fonction de plusieurs paramètres, tels que leur taille et leur gamme de mesure.

2.3.2 Capteurs de pression

Les capteurs doivent avoir le diamètre le plus faible possible (voir Figure 3-10), afin d'en placer le maximum sur la pièce en plexiglas pour avoir une mesure la plus locale possible. Les capteurs choisis sont des capteurs de pression statique ; la mesure est exploitée lorsque le flux d'azote est établi et constant, la pression au point de mesure est alors stationnaire. La mesure de pression est réalisée grâce au pont de résistances gravées sur la membrane du capteur. La pression exerce une force qui déplace la membrane, faisant varier la résistance.

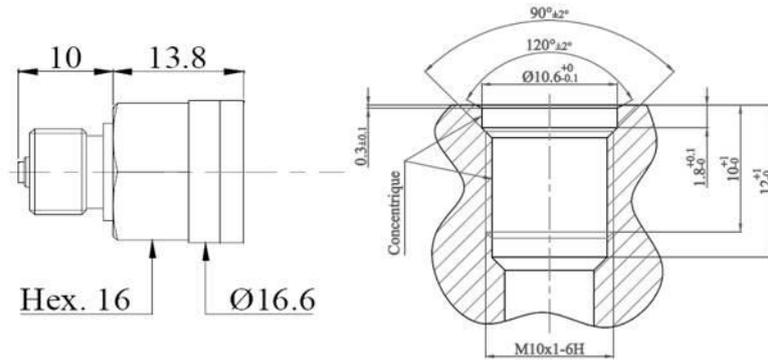


Figure 3-10 : Schéma d'un capteur de pression

Les capteurs sont prévus pour une gamme de pression de 0 à 3 bar_a, avec une précision de mesure de 0,3 % E.M. (sur l'étendue de mesure). Ils nécessitent une alimentation en 24 V et 500 mA. La sortie est donnée en courant, sur une plage de 0-5 V. La sortie analogique des capteurs est connectée à la carte d'acquisition National Instruments, définie précédemment (cf. Figure 3-7).

2.4 Troisième configuration : écoulements dans une cartouche standard

Cette dernière configuration est proche de la première configuration, présentée précédemment. Dans ce cas, le tube adsorbant en acier inoxydable est substitué par une cartouche en verre prévue pour le prélèvement normatif. Les pertes de charge totales (en amont et aval de la cartouche) sont mesurées.

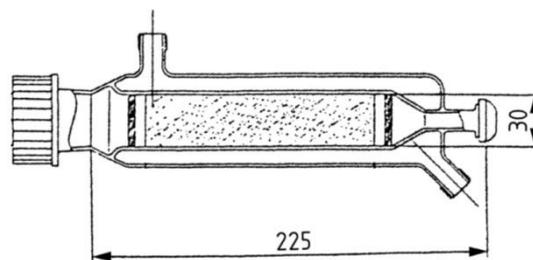


Figure 3-11 : Cartouche de prélèvement contenant l'adsorbant en particule (dimensions en mm) [EN NF 1948-1]

La cartouche (Figure 3-11) est connectée au système par le biais de tuyaux souples (PFA) de diamètre externe de ¼ de pouce. Ainsi le contrôle de débit, la mesure de pression absolue ainsi que la mesure de pression différentielle restent accessibles. Dans ce cas, la cartouche est maintenue en position verticale, l'embout le plus large étant en position haute. Cet embout est

relié au tube PFA par un raccord réducteur en verre et verre rodé, maintenu par une bague en plastique (fabriqué par la Verrerie Villeurbannaise) et un raccord droit en téflon. La partie placée en bas est reliée au tube par un bouchon percé Pyrex et un joint torique, aussi de marque Pyrex, d'un diamètre $\frac{1}{4}$ de pouce.

Les différentes données collectées par ces trois configurations sont présentées dans la suite de ce chapitre.

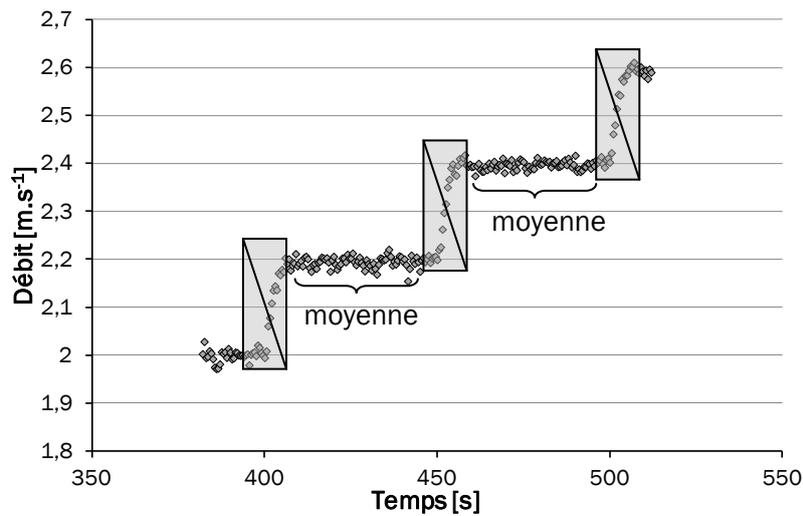
3 Résultats

Cette partie présente les résultats obtenus successivement avec les trois configurations du dispositif expérimental.

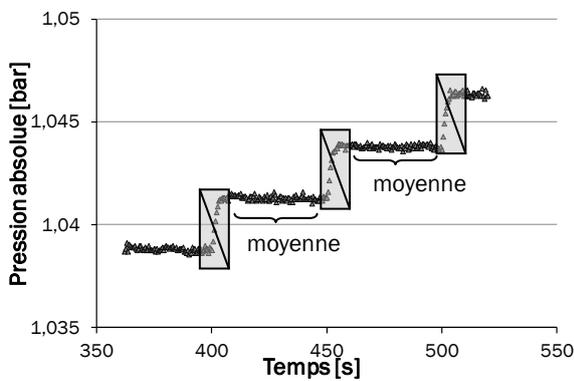
3.1 Protocoles de mesure

Pour chaque configuration et chaque lit d'adsorbant testés, l'influence du débit sur les caractéristiques de l'écoulement est étudiée. Pour cela, une incrémentation en débit est effectuée (cf. Figure 3-12). Pour chaque débit, les différentes grandeurs (pression, débit, température) sont acquises. Seule la partie stationnaire est utilisée pour calculer les valeurs moyennes de pression et température pour un débit donné.

a)



b)



c)

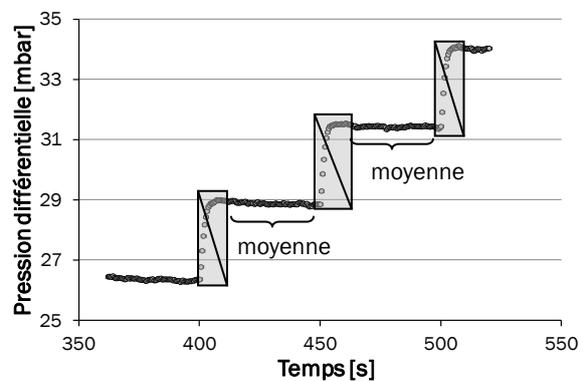


Figure 3-12 : Sélection des données pour effectuer les moyennes
a) en débit, b) en pression absolue c) en pression différentielle

Ainsi, les points correspondants aux parties grisées sur la Figure 3-12 sont supprimés et la moyenne et l'écart type sont calculés pour chaque pas, grâce à un programme LabVIEW développé spécifiquement.

3.2 Tubes commerciaux

Une étude préliminaire a été menée en utilisant la première configuration afin de déterminer la chute de pression induite par des tubes d'adsorbant commerciaux.

Deux tubes de Tenax TA et deux de Carbotrap commerciaux (Tekmar, Supelco) sont testés. La granulométrie du Tenax TA est indiquée comme étant de 60-80 mesh (0,250 à 0,177 mm) et celle du Carbotrap est comprise entre 20 et 40 mesh (0,841 à 0,420 mm). Ces tubes sont initialement prévus pour la technique d'analyse « *Purge and Trap* ». La géométrie des tubes est de

17,8 cm en longueur et un diamètre interne de 5 mm. Ces quatre tubes sont pesés et les longueurs de lit adsorbant sont mesurées.

	Tenax A	Tenax B	Carbotrap A	Carbotrap B
Masse [g]	11,6	11,4	11,4	11,9
Longueur du lit [cm]	7,9	8,9	9,0	12,2

Tableau 3-5 : Caractéristiques des tubes adsorbants commerciaux

Si les masses des tubes sont comparables deux à deux, il y a de fortes variations entre les longueurs de lit adsorbant détaillées dans le Tableau 3-5. En effet, s'il y a un centimètre d'écart entre les tubes A et B pour le Tenax TA, les tubes A et B de Carbotrap en présentent 3,2. Cela implique une différence de tassage importante entre les tubes, vendus sous la même référence. Cette différence a un impact direct sur les chutes de pression. Afin de tenir compte de la différence de longueur de lit, la chute de pression linéique est représentée en fonction de la vitesse de Darcy (cf. Figure 3-13).

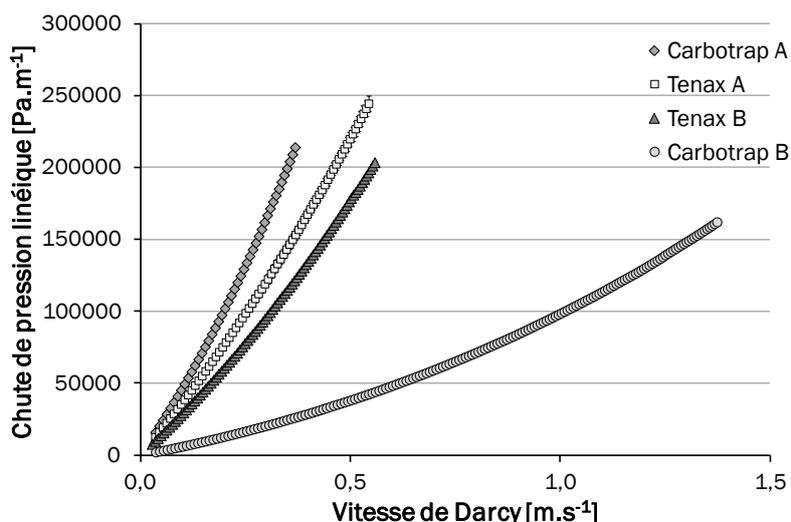


Figure 3-13: Chutes de pression linéiques pour les différents tubes commerciaux

La chute de pression linéique correspond à la différence de pression statique amont-aval ramenée par unité de longueur de lit adsorbant, soit $\frac{\Delta P}{L}$.

Pour des tubes adsorbants vendus sous la même référence et qui, par conséquent, doivent être équivalents, un important écart au niveau de la chute de pression linéique est obtenu, particulièrement pour les tubes de Carbotrap. Une différence au niveau de la chute de pression indique une différence dans l'écoulement. Cette différence d'écoulement peut mener à une différence d'adsorption, les interactions entre la phase gazeuse et polluée avec la phase

adsorbante étant différentes d'un tube à un autre. Ainsi, les tubes utilisés devront être remplis et compactés manuellement, afin d'assurer une bonne reproductibilité.

3.3 Caractérisation des différentes configurations à vide

Avant d'évaluer les pertes de charge uniquement dues aux milieux poreux, il est nécessaire de caractériser les chutes de pression engendrées par les différents contenants à vide (avec ou sans système de maintien du lit).

Les pertes de charge engendrées par les contenants vides sont mesurées. Les contenants sont alors :

- tube en acier inoxydable de « *Purge and Trap* » (Tekmar, Supelco) pour la première configuration (longueur de 17,8 cm et diamètre interne de 5 mm),
- cellule instrumentée pour la deuxième configuration,
- cartouche en verre pour la troisième configuration.

Les deux dernières configurations sont détaillées en Annexe 1.

Tous les contenants sont évalués avec les systèmes de maintien utilisés, c'est-à-dire deux grilles en acier inoxydable pour les configurations 1 et 2 et le fritté déjà en place dans la cartouche pour la dernière configuration.

Les essais sont réalisés avec le capteur de pression différentielle prévu pour une mesure maximale de 200 mbar.

3.3.1 Première configuration

3.3.1.1 Tube vide

Les pertes de charge dans le cas d'un tube vide sans le système de maintien sont déterminées expérimentalement, à partir de la mesure de pression différentielle et de la pression absolue. Les effets de compressibilité sont pris en compte lors de l'application du théorème de Bernoulli. Ces pertes de charge expérimentales sont comparées aux pertes de charge théoriques évaluées à partir de la relation (13).

La plage de débit utilisée est de 0 à 100 mg.s⁻¹. Sur la plage de mesure totale, l'écoulement est laminaire comme indiqué par le nombre de Reynolds qui reste inférieur à 2100. Par conséquent, le coefficient de frottement λ_L est déterminé par la relation $\lambda_L = \frac{64}{Re}$.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-6.

Q [mg.s ⁻¹]	v [m.s ⁻¹]	ΔP_L expérimental- [Pa]	Re [1]	λ [1]	ΔP_L - théorique [Pa]
1,08	4,92.10 ⁻²	0,484	15	4,14	0,20
40,09	1,07	4,478	587	0,11	7,60
70,09	3,19	11,014	1002	0,06	12,95
100,09	4,56	20,043	1430	0,04	18,49

Tableau 3-6 : Principales grandeurs caractéristiques pour le tube vide

La perte de charge théorique est représentée par une ligne continue sur la Figure 3-14, alors que les résultats représentés par des carrés sont les résultats expérimentaux.

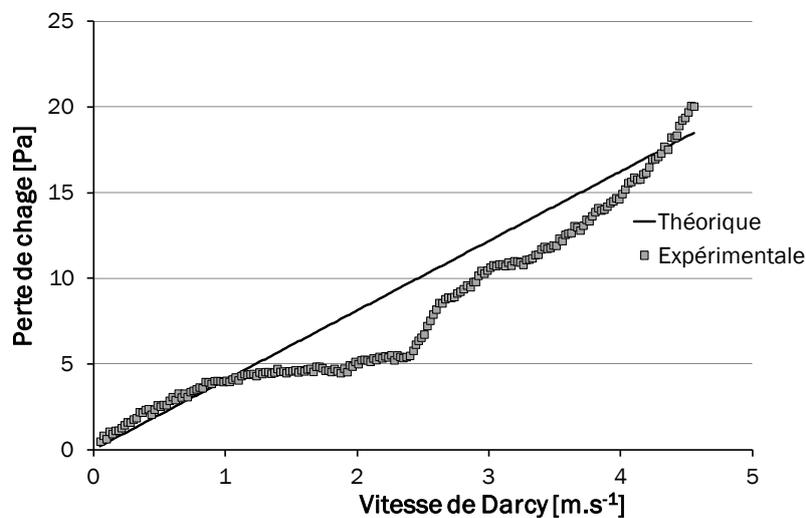


Figure 3-14 : Perte de charge dans un tube vide

Si la tendance générale des résultats expérimentaux suit bien les pertes de charge théoriques, la perte de charge n'est pas directement proportionnelle à la vitesse du gaz. Ceci peut s'expliquer par le fait que le capteur de pression différentielle est utilisé dans ce cas en dehors de sa plage de mesure optimale. Le capteur de pression différentielle est prévu pour fonctionner sur un intervalle de mesure allant jusqu'à 20000 Pa. Pour les mesures dont la valeur est inférieure à 10 % de l'EM (2000 Pa), la précision de mesure n'est plus garantie par le constructeur.

3.3.1.2 Tube avec système de maintien

L'influence de la présence du système de maintien a été également quantifiée au niveau de la chute de pression. Ce système de maintien consiste en deux grilles incurvées placées à l'intérieur du tube vide.

La perte de charge obtenue pour la première configuration est représentée en Figure 3-15.



Figure 3-15 : Perte de charge pour la configuration 1 avec le système de maintien du lit

La perte de charge induite par le système tube et grilles est supérieure à celle du tube vide bien qu'elle reste cependant relativement faible. Une perte de linéarité est observée, traduisant des pertes de charge singulières. Cette perte de charge totale sera prise en compte lors des expériences avec des tubes remplis de zéolithes.

La même caractérisation est effectuée pour la deuxième configuration (cellule instrumentée).

3.3.2 Deuxième configuration

Les pertes de charge obtenues pour la cellule instrumentée vide, avec le système de maintien du lit, sont très proches de celles obtenues pour la première configuration (cf. Figure 3-16).

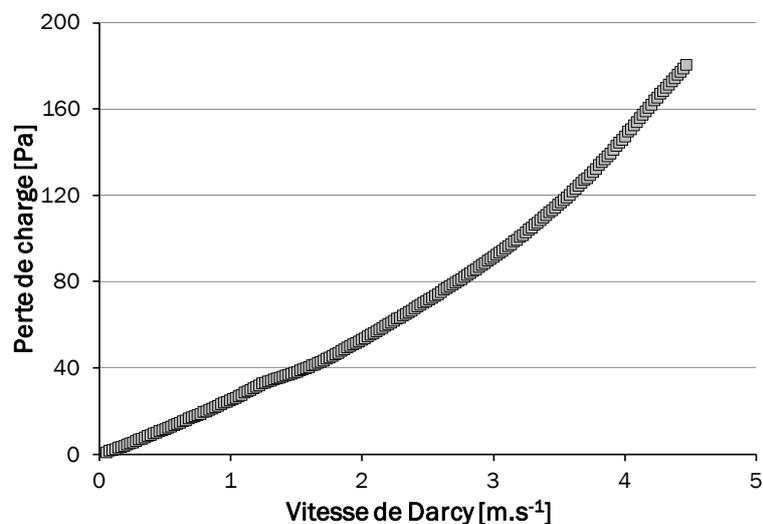


Figure 3-16 : Perte de charge pour la configuration 2 avec le système de maintien du lit

Cela montre bien que les deux configurations sont similaires et que la mise en place des capteurs de pression le long du lit poreux ne perturbe pas l'écoulement du gaz et n'engendre pas de pertes de charge supplémentaires.

3.3.3 Troisième configuration

La cartouche destinée au prélèvement présente un diamètre intérieur de 3 cm, ainsi qu'un fritté en verre à sa base, destiné à maintenir l'adsorbant. Sur la gamme de débit utilisée, le nombre de Reynolds R_e reste toujours inférieur à 2100 comme pour les deux autres configurations (écoulement laminaire). Le profil de pertes de charge obtenu est toujours quadratique (cf. Figure 3-17).

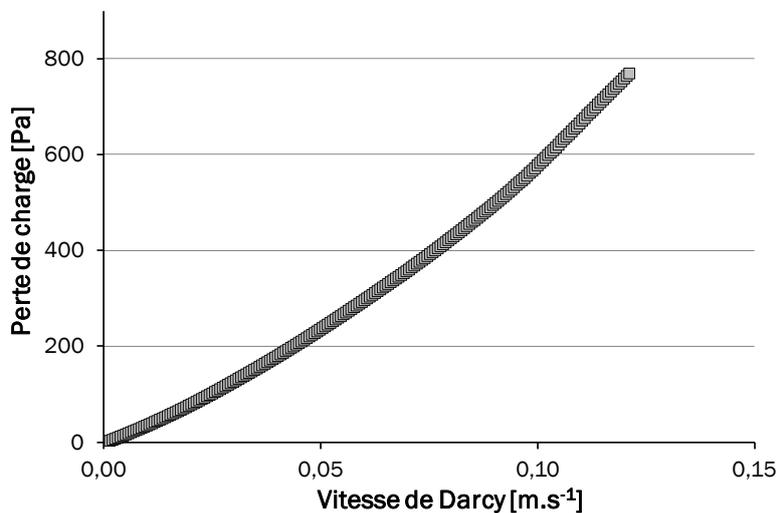


Figure 3-17 : Pertes de charge pour la cartouche en verre vide

Les pertes de charge dans cette configuration sont environ quatre fois supérieures à celles obtenues par les deux premières configurations.

3.4 Effets de compressibilité

Dans les cas d'étude précédents, les effets de compressibilité du gaz sont extrêmement faibles, compte tenu des faibles chutes de pression engendrées par le système. Afin de vérifier ce comportement dans le cas d'un tube d'adsorbant rempli, la cellule instrumentée est utilisée (deuxième configuration). Ceci permet de déterminer s'il est nécessaire de les prendre en compte dans la suite des calculs ou s'ils peuvent être négligés à l'élaboration des futurs modèles.

Des résultats sont présentés pour une cellule instrumentée, remplie de 10 cm de particules. Dans ce cas, des billes de FAU [NaX] sont utilisées. La pression en chaque point (donc au niveau de chaque capteur) est mesurée. Le profil de pression moyenne, en régime stationnaire est fourni pour chaque capteur en Figure 3-18. Le profil P₁ correspond au premier capteur vu par l'écoulement, alors que le profil P₅ est celui du dernier capteur.

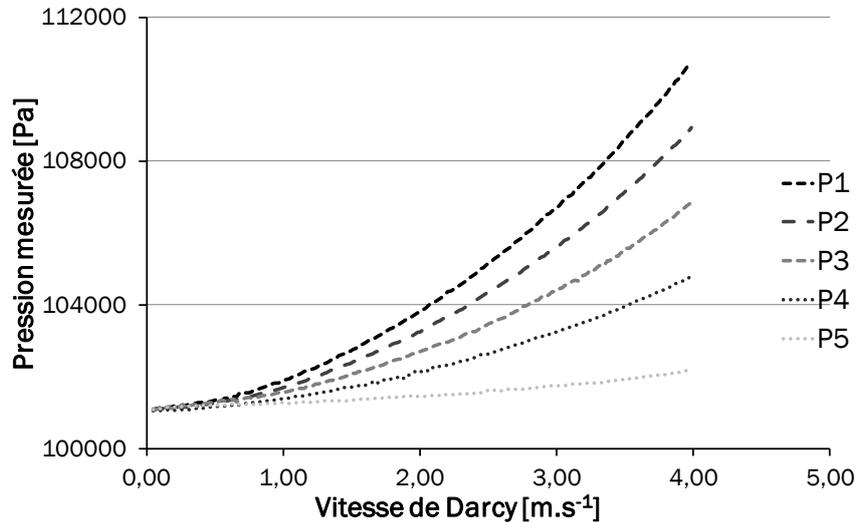


Figure 3-18 : Profils de pression pour les cinq capteurs de la cellule

On constate que la pression statique décroît bien le long du lit poreux.

Afin de vérifier si la chute de pression est identique entre chaque capteur, la chute de pression linéique inter-capteur est calculée et est donnée en Figure 3-19.

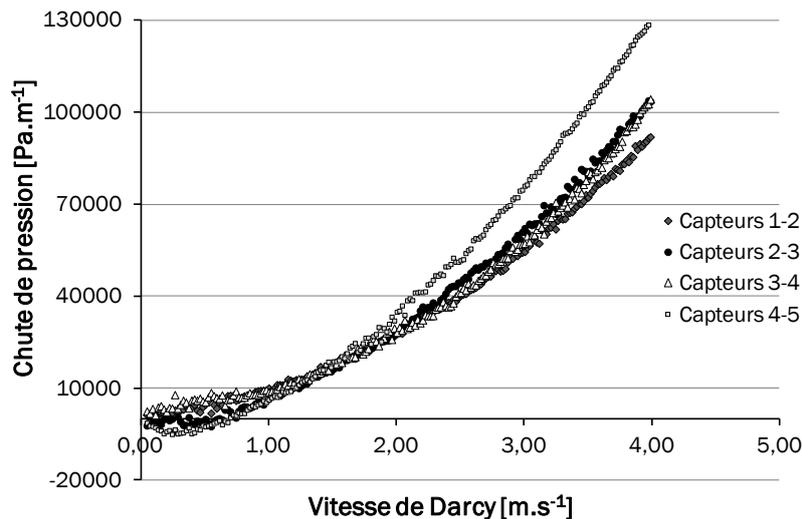


Figure 3-19 : Chutes de pression linéiques entre les capteurs deux à deux de la cellule instrumentée

Les chutes de pression inter-capteurs sont relativement proches, sauf pour celle entre les capteurs P₄ et P₅. Ceci peut être dû à un arrangement irrégulier et/ou à des effets de compressibilité non négligeables.

Afin de vérifier l'influence de la compressibilité du gaz, deux nouvelles représentations sont mises en place et comparées [Bonnet 2007].

Dans le cas de la première représentation, la pression moyenne P_i est tracée en fonction de la position i du capteur pour différentes vitesses (voir Figure 3-20). Dans le cas de la deuxième représentation, la pression corrigée par la masse volumique ($\rho_i P_i$) est utilisée (voir Figure 3-21).

Dans le cas d'un fluide incompressible traversant un milieu poreux homogène, la première représentation donnerait un profil de pression linéaire en fonction de la position. On constate que plus le débit est important, plus un écart à linéarité est observé dans cette première représentation.

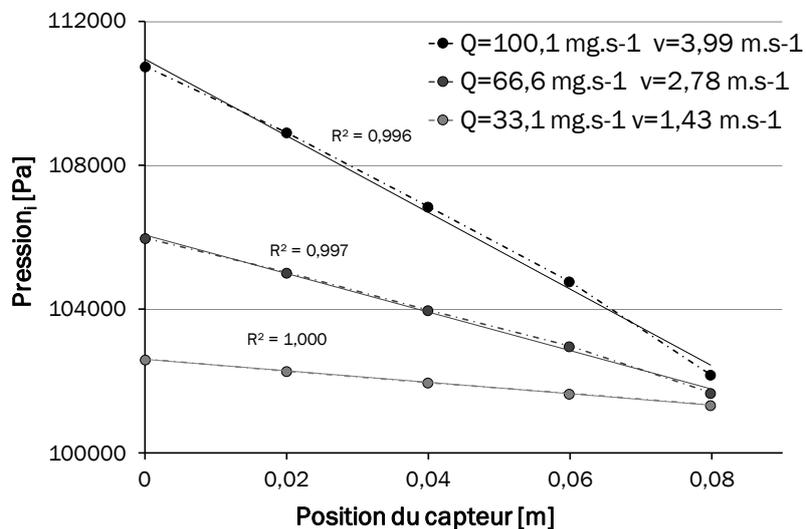


Figure 3-20 : Pression mesurée en fonction de la position du capteur sur la cellule de mesure

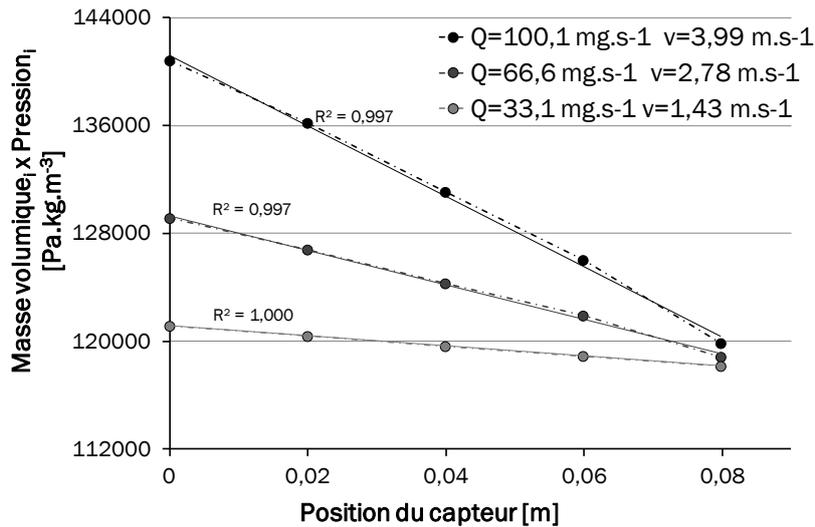


Figure 3-21 : Pression modifiée par la masse volumique en fonction de la position du capteur sur la cellule de mesure

Lorsque la deuxième représentation est appliquée, le même profil est observé. La prise en compte de la compressibilité du gaz ne se traduit pas par une amélioration de la linéarité du profil.

Par conséquent, cet écart à la linéarité n'est pas attribué à la compressibilité du fluide. Il est très certainement dû à une homogénéité non parfaite (tassage, forme des grains).

Par ailleurs, l'homogénéité du lit a été évaluée à l'aide de la configuration 1 en testant plusieurs longueurs de lit de billes de verre. On constate que l'augmentation de longueur d'un lit de billes de verre conduit à une variation de la chute de pression linéique qui peut être considérée comme faible (cf. Figure 3-22).

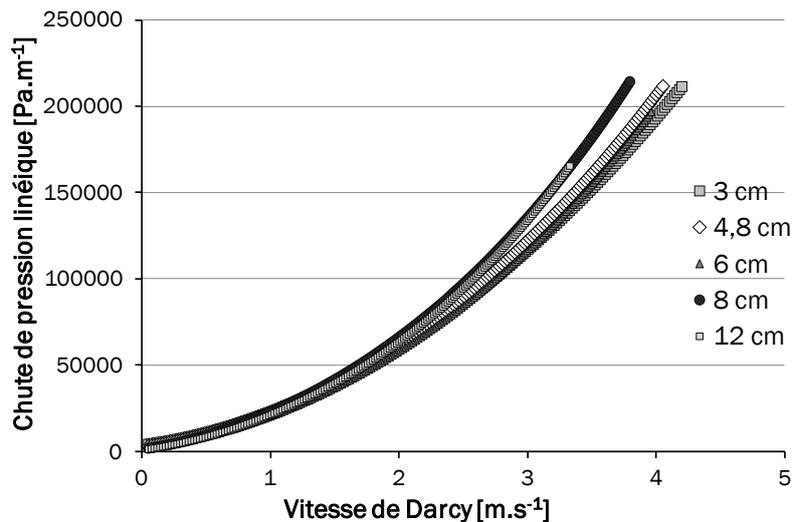


Figure 3-22 : Chutes de pression linéiques obtenues pour différentes longueurs de lits de billes en verre (configuration 1)

Ce type d'étude a été reproduit pour chaque nouveau lit d'adsorbant. Les résultats ont permis de valider les hypothèses précédentes : homogénéité et fluide considéré incompressible.

Ainsi, pour la suite de cette étude, aucune correction relative aux effets de compression ne sera appliquée.

3.5 Établissement de modèles d'écoulement

Une étude paramétrique a été menée pour établir des modèles décrivant la chute de pression induite par le milieu poreux, pour différents lits adsorbants. Après avoir testé un matériau de référence, l'influence de différents paramètres, tels que la granulométrie et la sphéricité des particules, la nature des matériaux et leur mise en forme est déterminée dans le cas d'un tube adsorbant de laboratoire afin d'adapter les coefficients de l'équation d'Ergun. Ensuite, la transposition de ces modèles pour des conditions réelles d'adsorption sur site est étudiée dans le cas d'une cartouche de prélèvement normalisé.

3.5.1 Cas du matériau de référence : billes de verre

Les lits de billes sont des milieux modèles classiquement reconnus comme support de base à l'étude des écoulements en milieux poreux et à l'établissement de l'équation d'Ergun. Par conséquent le matériau de référence qui a été utilisé correspond à des billes de verre d'un diamètre de 1 mm à $\pm 10\%$, respectant le critère $\frac{D}{d_p} \geq 5$. Ces billes sont considérées comme sphériques et sont présentées en Figure 3-23.

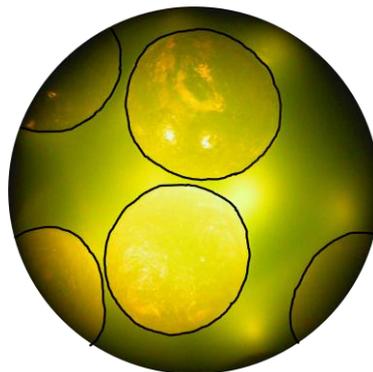


Figure 3-23 : Image au microscope optique des billes de verre

Trois centimètres de billes de verre sont placés dans le tube. Trois tubes sont remplis et testés.

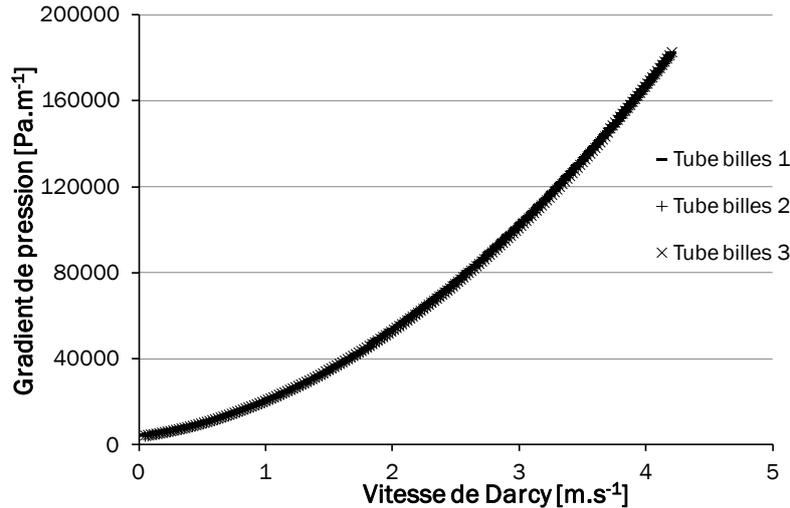


Figure 3-24: Gradients de pression pour trois tubes de billes

Tout d'abord, ce matériau de référence a été utilisé pour vérifier la reproductibilité du remplissage. La Figure 3-24 représente les gradients de pression obtenus pour ces trois tubes dans le cas d'un écoulement inter-granulaire turbulent (Re_{grains} supérieur à 4). Ces gradients de pression en fonction de la vitesse de Darcy sont d'une part, égaux ; le remplissage est donc régulier et répétable, comme le système de mesure. D'autre part, ces gradients de pression sont reliés d'une façon quadratique à la vitesse de Darcy du fait des effets inertiels présents (régime turbulent), par conséquent ces gradients de pression peuvent être décrits, dans un premier temps, par l'équation de Forchheimer (voir équation (24)). Cette loi permet d'accéder à la perméabilité du lit poreux et au coefficient inertiel, par une régression polynomiale d'ordre deux du gradient de pression en fonction de la vitesse de Darcy. La perméabilité du système ainsi obtenue est estimée à $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ et le coefficient inertiel est de 6390 m^{-1} .

Dans un deuxième temps, afin de relier le gradient de pression aux caractéristiques intrinsèques du milieu poreux (porosité et taille des particules) la loi d'Ergun est appliquée en conservant les coefficients empiriques $A = 150$ et $B = 1,75$ de la littérature.

Les données expérimentales (cf. Figure 3-25) sont comparées avec les résultats attendus par l'équation d'Ergun pour quatre porosités de lit comprises entre 0,36 et 0,47 :

- 0,42, qui correspond à la valeur expérimentale du lit, déterminée par la relation de Dixon,
- 0,36, qui équivaut à un empilement compact de billes [Yang 2003],
- 0,40, qui est généralement obtenue en versant des billes dans un récipient : empilement « lâche »,
- 0,47 qui est obtenue lors du décompactage du lit : limite de fluidisation.

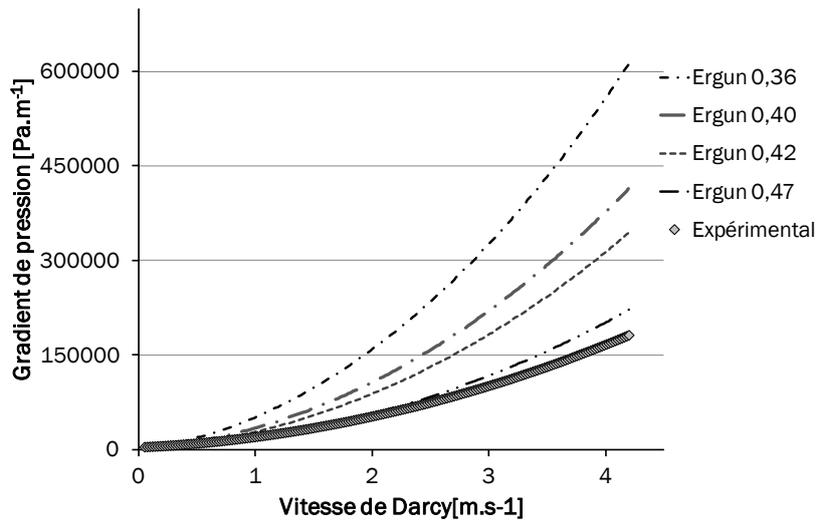


Figure 3-25 : Gradient de pression, entrainées par un lit de billes (1 mm) et comparaison avec les résultats pour l'équation d'Ergun à différentes porosités

Cette courbe montre que le gradient de pression expérimental est inférieur à celui calculé pour une porosité de 0,47. Or le lit étudié est fixe, donc les coefficients A et B empiriques doivent être adaptés à ce système et donc peuvent être recalculés [MacDonald 1979].

À l'aide des équations (32) détaillées au paragraphe 1.2.3.4, les coefficients d'Ergun correspondants à ce système sont déterminés. On obtient alors $A = 150$ et $B = 0,82$ pour une porosité de 0,42.

Maintenant que les coefficients d'Ergun ont été déterminés pour un matériau dit de référence, les différents lits de zéolithe peuvent être mis en place afin de déterminer leur influence sur le modèle.

3.5.2 Cas d'une zéolithe : MFI [silicalite-1]

La première zéolithe testée est la **MFI** [silicalite-1]. Elle a été synthétisée sous forme de poudre par l'équipe MPC de l'Université de Haute Alsace. La poudre a ensuite été compactée sous haute pression sous forme de pastilles. Ces pastilles compactes ont été cassées en morceaux de différentes tailles, non réguliers et les grains obtenus ont été tamisés sur des tamis de différentes tailles, permettant d'obtenir plusieurs gammes de particules en fonction de leur taille.

3.5.2.1 Détermination des perméabilités et des coefficients inertiels

La perméabilité et le coefficient inertiel sont déterminés pour différentes granulométries de **MFI** [silicalite-1]. Le détail des granulométries est présenté en Tableau 3-7. Pour ce faire, les

différentes tailles de grains sont testées, pour un lit de trois centimètres (longueur retenue compte tenu des faibles quantités disponibles) :

MFI [silicalite-1]	Granulométrie [mm]
A	1-2
B	0,5-1
C	0,25-0,5
D	0,1-0,25

Tableau 3-7 : Granulométries de la zéolithe utilisées

Les résultats de gradient de pression (cf. Figure 3-26) en fonction de la vitesse de Darcy montrent que plus la granulométrie est faible, plus le gradient de pression est important.

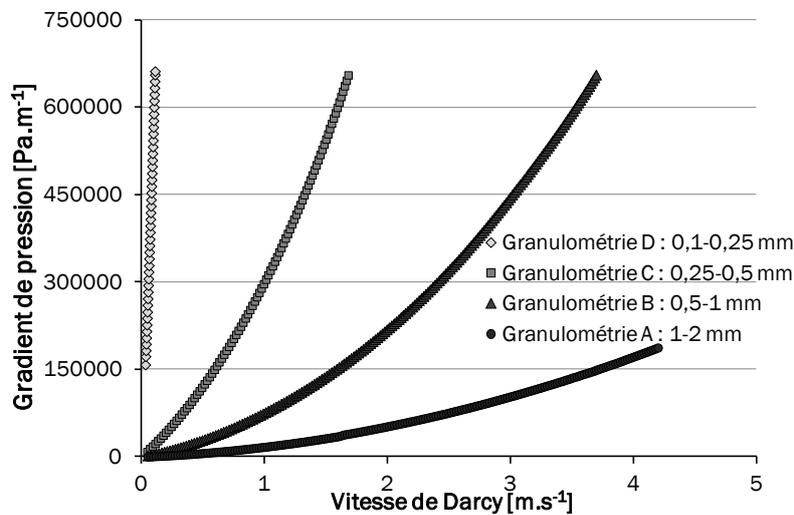


Figure 3-26 : Gradients de pression pour différentes granulométrie de zéolithe **MFI** [silicalite-1]

À partir des régressions polynomiales d'ordre deux de ces courbes, les valeurs de la perméabilité et du coefficient inertiel peuvent être obtenues. Elles sont données dans le Tableau 3-8.

MFI [silicalite-1]	K	β
A	$1,91.10^{-9}$	$6,88.10^3$
B	$3,69.10^{-10}$	$2,35.10^4$
C	$8,80.10^{-11}$	$6,91.10^4$
D	$3,40.10^{-12}$	$2,93.10^6$

Tableau 3-8 : Valeurs de perméabilité et coefficient inertiel pour différentes granulométries de **MFI** [silicalite-1]

Ce tableau montre que la perméabilité diminue avec la taille des grains alors que le coefficient inertiel augmente. Plus les grains sont fins, moins il y aura d'espace vide sur une section de tube et donc la vitesse interstitielle (entre les grains) augmente, entraînant des effets inertiels plus importants.

Les gradients de pression engendrés par les grains de **MFI** [silicalite-1] sont comparés à celui obtenu pour un lit de billes de référence, dans le cas des deux granulométries les plus proches, soit A et B (voir Figure 3-27).

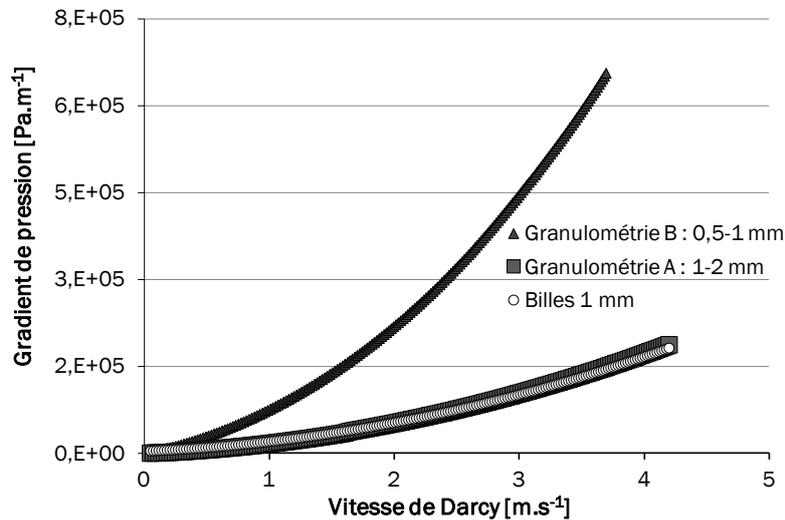


Figure 3-27 : Gradients de pression engendrés par les grains de **MFI** [silicalite-1] B et C et billes de verre.

Les gradients de pression engendrés par les billes de verre de 1 mm sont pratiquement équivalents à ceux obtenus pour le lit de **MFI** [silicalite-1] A, de taille 1-2 mm (voir Figure 3-27). Par conséquent, d'autres paramètres sont à prendre en compte lors de l'établissement du modèle de gradient de pression, en particulier la porosité et la sphéricité.

3.5.2.2 Détermination de la porosité

La porosité d'un lit de grain de zéolithe est plus difficilement accessible que pour un lit de billes. En effet, les grains de **MFI** [silicalite-1] ne sont pas réguliers, le volume moyen d'un grain et, par conséquent, du lit poreux total ne peut pas être déterminé par un calcul de volume. Les seules valeurs accessibles sont la longueur totale du lit et la masse de zéolithe introduite sur cette longueur. Le volume de zéolithe introduit peut alors être déterminé à partir de la masse de zéolithe introduite et de sa masse volumique.

Des valeurs de masse volumique sont données dans la littérature (voir Chapitre 2), mais les zéolithes utilisées sont issues de poudre compactée puis brisée. La masse volumique finale peut donc varier à cause de ce compactage. Afin d'avoir une valeur réelle, les différentes masses volumiques sont déterminées par pycnométrie à l'hélium. Les résultats montrent une légère variation en fonction de la granulométrie. En effet, les masses volumiques sont de 1,59 g.cm⁻³,

1,59 g.cm⁻³, 1,63 g.cm⁻³ et 1,65 g.cm⁻³ pour les granulométries D, C, B et A, respectivement (voir Annexe 2).

	Masse MFI [g]	ρ [g.m ⁻³]	Volume MFI [m ³]	Longueur Tube [m]	V total [m ³]	ϵ
A	0,425	1,65.10 ⁶	2,58.10 ⁻⁷	3,00.10 ⁻²	5,89.10 ⁻⁷	0,56
B	0,449	1,63.10 ⁶	2,76.10 ⁻⁷	3,02.10 ⁻²	5,93.10 ⁻⁷	0,53
C	0,452	1,59.10 ⁶	2,84.10 ⁻⁷	3,05.10 ⁻²	5,99.10 ⁻⁷	0,53
D	0,503	1,59.10 ⁶	3,17.10 ⁻⁷	3,50.10 ⁻²	6,87.10 ⁻⁷	0,54

Tableau 3-9 : Masse volumique et porosité pour les différentes granulométries de MFI [silicalite-1]

Les porosités obtenues à partir de ces masses volumiques sont proches quelle que soit la granulométrie. Cependant, elles sont toutes supérieures à celle obtenue pour un lit de billes. Il a été vu précédemment que plus la porosité est importante, plus le gradient de pression est faible (voir Figure 3-25). Ce paramètre n'est donc pas à l'origine du gradient de pression plus fort pour les grains de zéolithes que pour les billes de verre. La sphéricité des particules est alors déterminée.

3.5.2.3 Détermination de la sphéricité

Les grains de MFI [silicalite-1] sont irréguliers et leur forme est éloignée de la sphère (voir Figure 3-28). Un facteur correctif dépendant de la forme peut être déterminé, ce qui permet de prendre en compte l'influence de la sphéricité des particules formant un lit fixe sur le gradient de pression.

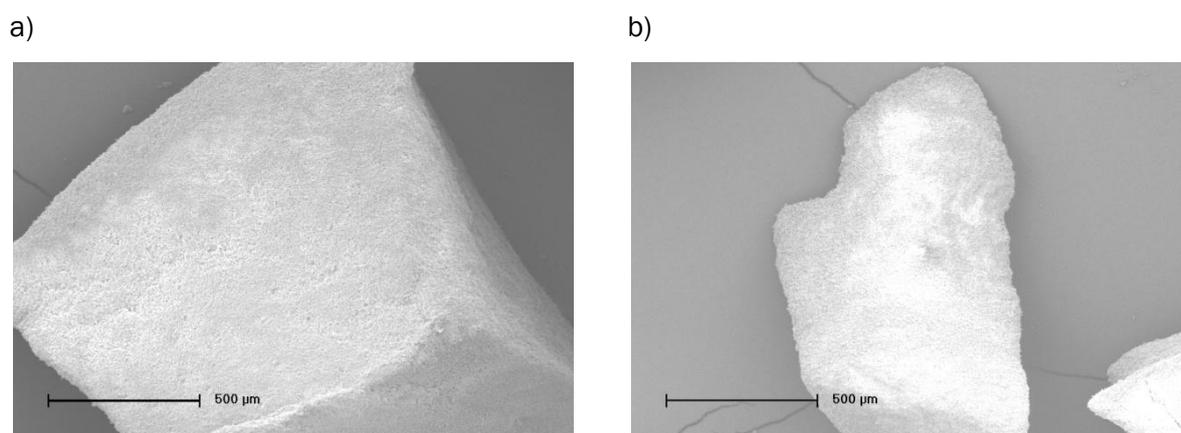


Figure 3-28 : Image MEB des grains de MFI [silicalite-1] A (a) et B (b) (réalisées par Jean Daou, UHA)

La sphéricité d'une particule peut être déterminée de deux façons empiriques :

- soit elle est calculée à partir du rapport entre le rayon inscrit et le rayon circonscrit de la particule,
- soit elle est donnée par le tableau de Brown, qui relie porosité et sphéricité (voir paragraphe 1.1.2).

Pour la première méthode de détermination, si le rayon inscrit (R_{inscrit}) est attribué à la taille minimale pour une granulométrie donnée et le rayon circonscrit ($R_{\text{circonscrit}}$) est pris comme étant la taille maximale, les sphéricités obtenues sont :

- $\phi = 0,5$ pour les granulométries A, B et C,
- $\phi = 0,4$ pour la granulométrie E, la distribution en taille étant plus importante pour cette dernière.

Pour utiliser le tableau de Brown [Brown 1966], la porosité des différents lits adsorbants est arrondie à 0,55. Si l'empilement des grains est considéré comme lâche, la sphéricité correspondante est de 0,55. Au contraire, si l'empilement est compact, la sphéricité donnée est de 0,65. Puisque les tubes de zéolithe ont été remplis avec soin afin d'éviter au maximum les espaces vides, et le lit poreux ne subit pas de haute pression car les grilles ont été placées à la main ; le lit peut être alors considéré comme lâche. Ainsi, les sphéricités estimées sont de 0,5 pour le rapport des diamètres contre 0,55 avec les données de Brown.

Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus par l'équation d'Ergun en prenant en compte par ailleurs la sphéricité :

$$-\frac{dP}{dx} = 150 \frac{\mu}{\phi^2 d_p^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} v + 0,82 \frac{\rho}{\phi d_p} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} v^2 \quad (34)$$

ϕ a été prise égale à 0,55, sur la Figure 3-29.

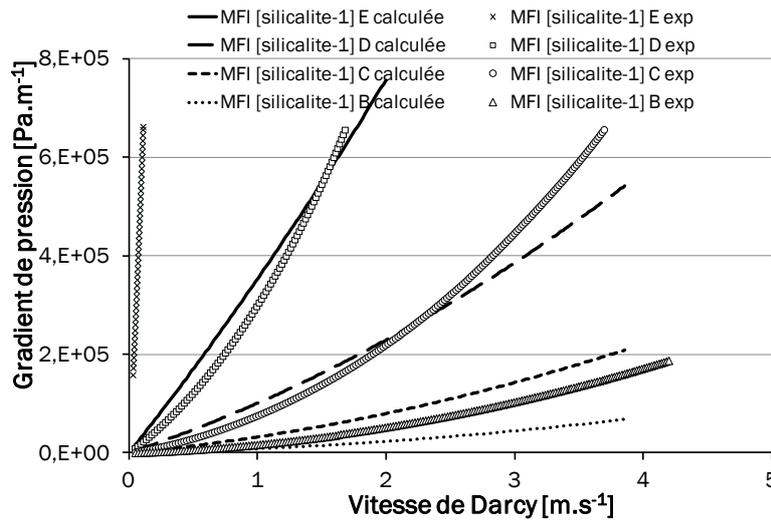


Figure 3-29 : Comparaison entre les pertes de charge théoriques et expérimentales pour les grains de **MFI** [silicalite-1]

Les pertes de charge obtenues lors des expériences sont très supérieures à celles prévues par le calcul, même en prenant la valeur de sphéricité donnée par Brown.

La sphéricité de ces particules est donc évaluée expérimentalement, à partir des résultats de perméabilité (K), de coefficient inertiel (β) obtenus (voir Tableau 3-8), de la porosité déterminée au paragraphe précédent et du gradient de pression. La sphéricité des particules est alors calculée à partir des équations (35) et (29).

$$\phi_A = \sqrt{\frac{150 K (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3}} \quad (35)$$

$$\phi_B = \frac{0,82 (1-\varepsilon)}{\beta d_p \varepsilon^3}$$

Le Tableau 3-10 présente les résultats obtenus, avec ϕ_A qui a été déterminé à partir de la partie linéaire de l'équation d'Ergun et ϕ_B , déterminée avec la partie quadratique.

Zéolithe	Grains (moy) [m]	ε	K [m ²]	β [m ⁻⁴]	ϕ_A	ϕ_B
B	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,54	$1,91 \cdot 10^{-9}$	$6,88 \cdot 10^3$	0,40	0,22
C	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,52	$3,69 \cdot 10^{-10}$	$2,35 \cdot 10^4$	0,39	0,15
D	$3,75 \cdot 10^{-4}$	0,54	$8,80 \cdot 10^{-11}$	$6,91 \cdot 10^4$	0,36	0,10
E	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,56	$3,40 \cdot 10^{-12}$	$2,93 \cdot 10^6$	0,14	$4,1 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3-10 : Résultats porosité et sphéricité des grains de zéolithe

Il y a de grosses différences entre les résultats de sphéricité obtenus à partir de A ou à partir de B (entre un facteur 2 et 40). Par conséquent, un autre phénomène est responsable de cet écart à la sphéricité prévue par Brown. Ceci peut être notamment interprété par deux autres facteurs influents : la rugosité des particules et la tortuosité du lit.

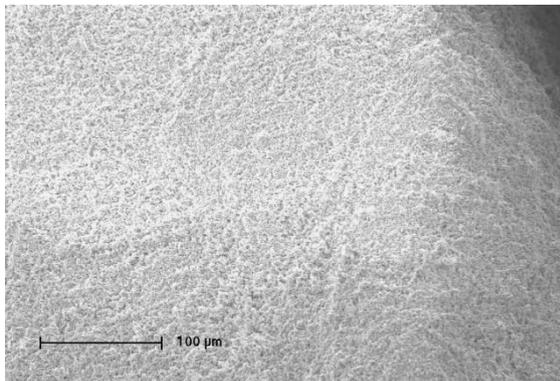
- Rugosité

Les grains de zéolithe sont obtenus par compactage de poudre pour obtenir un palet qui est ensuite brisé. Ainsi, les grains ne présentent pas un état de surface lisse. La rugosité des grains doit aussi être prise en compte.

En effet, lors de l'utilisation de billes, lisses et rugueuses, MacDonald (1979) a remarqué un changement dans les coefficients A et B de l'équation d'Ergun. Si les coefficients standards (A = 150 et B = 1,75) étaient adaptés aux billes lisses, les coefficients obtenus sont supérieurs pour des billes légèrement rugueuses.

En 2004, Bouwman *et al.* ont défini un facteur de rugosité, déterminé par imagerie. Le périmètre total extérieur, lissé, est déterminé en nombre de pixels ainsi que le périmètre réel prenant en compte toutes les imperfections de la particule. Le facteur obtenu est donné par $R = 1 - \frac{P_{\text{lissé}}}{P_{\text{réel}}}$. En effet, si sur la Figure 3-28, les grains semblent avoir un état de surface régulier, les images de la Figure 3-30 présent à plus fort grossissement montrent que la surface est en fait composée de plusieurs grains agglomérés, générant une rugosité importante.

a)



b)

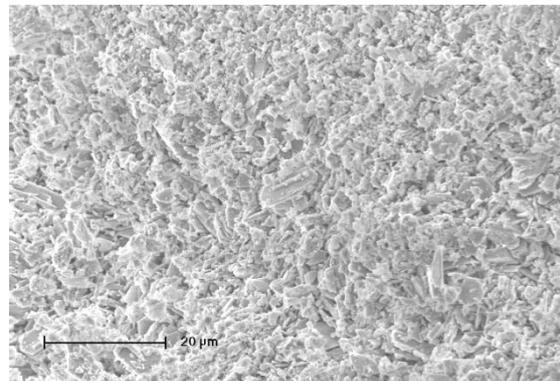


Figure 3-30 : Images MEB (Jean Daou, UHA) à deux grossissements de la surface d'un grain de **MFI** [silicalite-1]

Cette rugosité entraîne une augmentation de la surface externe des grains.

La géométrie des grains joue aussi un rôle sur la tortuosité.

- Tortuosité

Le coefficient d'Ergun $A = 150$ est basé sur la constante de Kozeny et la tortuosité (τ). En effet, on a [Carman 1956 dans Barrande 2007] :

$$A=6^2 \times C_k \times \tau^2 \quad (36)$$

Avec C_k la constante de Kozeny, généralement comprise entre 2 et 3 et τ la tortuosité. Dans le cas de la relation d'Ergun développée pour un lit de bille, on a C_k égal à 2,08 ainsi que $\tau = \sqrt{2}$.

En effet, dans un lit de billes régulières, le trajet du fluide s'écarte en moyenne d'un angle de 45° par rapport à la trajectoire rectiligne. Ainsi, $\tau = \frac{1}{\cos 45} = \sqrt{2}$.

Dans le cas d'un lit composé de particules moins régulières, la tortuosité augmente. Comme la tortuosité est liée à la porosité par le biais de la relation [Mauret 1997] :

$$\tau = 1 - p \times \ln(\varepsilon) \quad (37)$$

Avec τ la tortuosité [1], $p = 0,49$ et ε la porosité du lit [1]. De plus, la constante C_k varie en fonction de la forme de la section de passage du fluide. La valeur choisie par Ergun ($C_k = 2,08$) doit être adaptée au lit de grains de zéolithe non réguliers.

Ces deux caractéristiques, rugosité et tortuosité, n'ont pas été mesurées dans cette thèse. Le facteur de rugosité peut être calculé par analyse d'image microscopique [Bouwman 2004]. Quant à la tortuosité, elle peut être déterminée par conductimétrie [Barrande 2007]. Connaître ces facteurs permettrait de compléter la démarche pour aboutir à un modèle de prédiction du gradient de pression.

3.5.3 Influence de la nature de la zéolithe : comparaison entre MFI [silicalite-1] et FAU [NaX]

La FAU [NaX] et la MFI [silicalite-1] qui ont été testés sont disponibles sous forme de grains sans liant, aux mêmes granulométries. Les grains sont réalisés à partir de poudre compactée à haute pression. Les palets alors obtenus sont brisés et les grains sont tamisés pour sélectionner les différentes granulométries. Les granulométries A et B des deux types de zéolithes sont comparées en Figure 3-31.

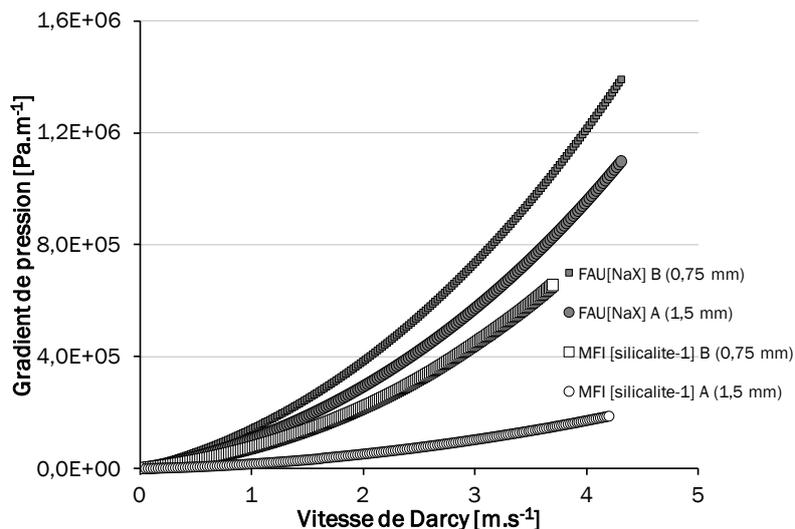


Figure 3-31 : Comparaison des pertes de charge entraînées par la MFI [silicalite-1] et FAU [NaX]

Les résultats obtenus montrent un gradient de pression beaucoup plus important pour les grains de FAU [NaX] que pour la MFI [silicalite-1] à la même granulométrie. De même, l'écart de perte de pression entre la FAU [NaX] de granulométrie A et celle de granulométrie B est plus faible que celui obtenu pour les MFI [silicalite-1] A et B.

Lors de l'ouverture des tubes, de la poudre a été retrouvée dans les tubes de FAU [NaX]. La faujasite en grains, issus du compactage de poudre, est fragile et friable. La manipulation et le flux de gaz entraînent une délitation des grains. La poudre générée est alors entraînée vers l'arrière du tube, entraînant un colmatage et donc une augmentation de la perte de pression linéique.

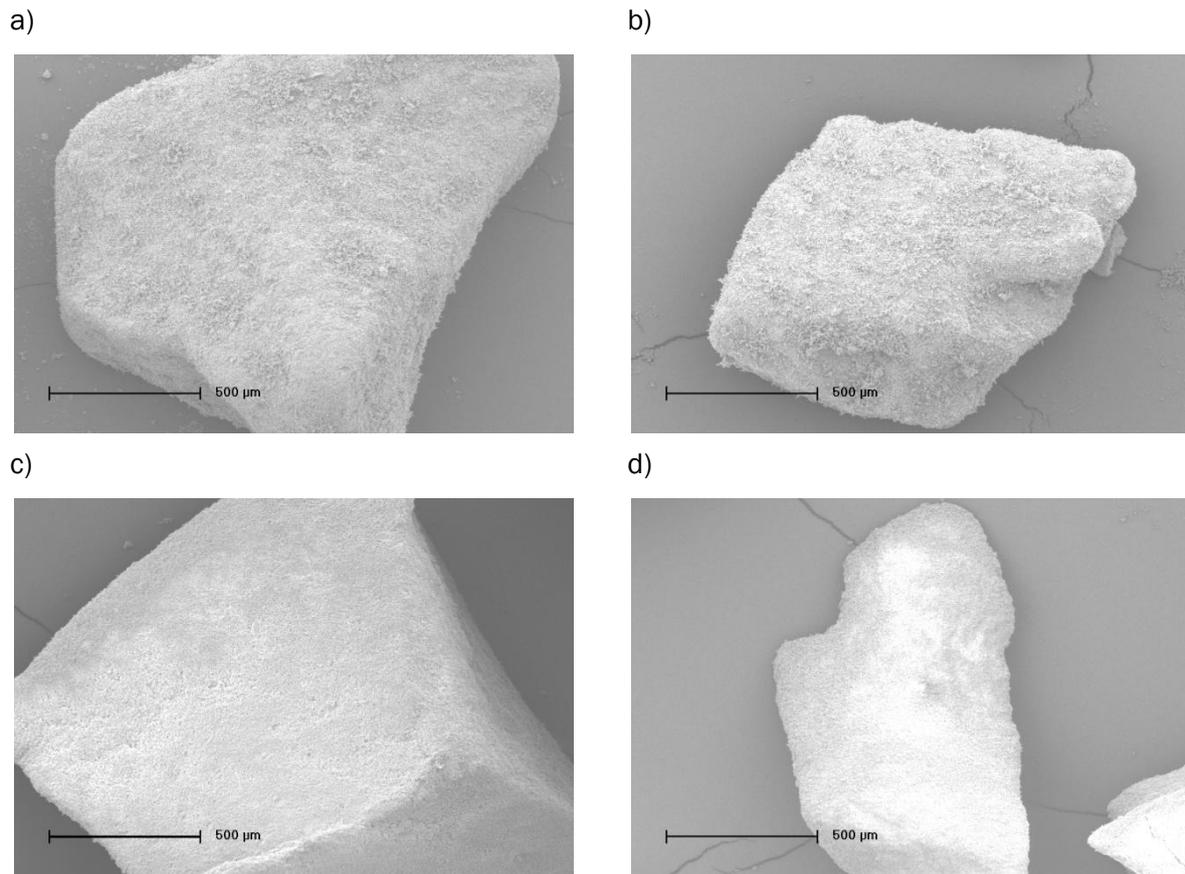


Figure 3-32 : Images MEB (Jean Daou, UHA) de a) **FAU** [NaX] A, b) **FAU** [NaX] A, c) **MFI** [silicalite-1] A, d) **MFI** [silicalite-1] B

Sur la Figure 3-32, les grains de **FAU** [NaX] présentent une surface beaucoup moins régulière (plus rugueuse) que les grains de **MFI** [silicalite-1]. Cet état de surface est probablement dû à l'effritement des grains.

La mise en forme de **FAU** [NaX] est nécessaire afin d'éviter les problèmes de colmatage ainsi que pour faciliter la manipulation des particules.

3.5.4 Matériaux utilisés en adsorption

3.5.4.1 Faujasite sous plusieurs formes

La **FAU** [NaX] a été utilisée sous plusieurs formes :

- de grains de formes irrégulières, sous deux granulométries (0,5-1 mm et 1-2 mm),
- de billes de deux diamètres différents (1 mm, sans liant et 1,8 mm, avec liant),
- d'extrudés cylindriques composés de zéolithe et de liant avec un diamètre de 1,6 mm et une longueur moyenne de $3,8 \pm 1,2$ mm.

Afin de pouvoir comparer les résultats entre chaque nature de grains, un diamètre équivalent doit être établi pour chaque type de particule. Si ce diamètre équivalent D_{eq} est le diamètre réel pour les billes, il est considéré dans ce mémoire que le diamètre D_{eq} des particules non régulières est

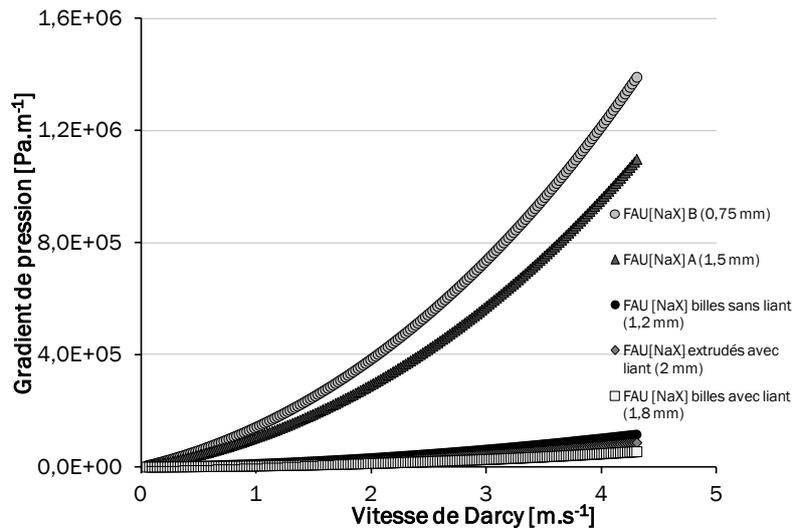
équivalent à la granulométrie moyenne (0,75 mm pour les grains de 0,5-1 mm et 1,5 mm pour ceux de 1-2 mm). Dans le cas des extrudés, un diamètre de sphère équivalente est déterminé. Dans le cas de cylindre où la longueur est différente du diamètre, D_{eq} est déterminé par la relation suivante [Yang 2003] :

$$D_{eq} = \frac{6 \times d_y}{4 + 2 \frac{d_y}{l_y}} \quad (38)$$

Ainsi le diamètre équivalent des extrudés est de $2,0 \pm 0,4$ mm. Les différentes tailles de particules sont donc comprises en 0,75 et 2,0 mm.

Si la taille des particules a une influence sur la perte de pression comme vu au paragraphe 3.5.2, la forme a aussi une influence. En effet, la FAU [NaX] B a une taille de grain proche des billes sans liant (1,5 et 1,8 mm), et pourtant la chute de pression est beaucoup plus importante pour les grains que pour les billes (voir Figure 3-33). De même, les extrudés, de forme cylindrique génèrent une perte de pression légèrement supérieure aux billes avec liant, qui ont pourtant un diamètre supérieur. La porosité est aussi à prendre en compte.

a)



b)

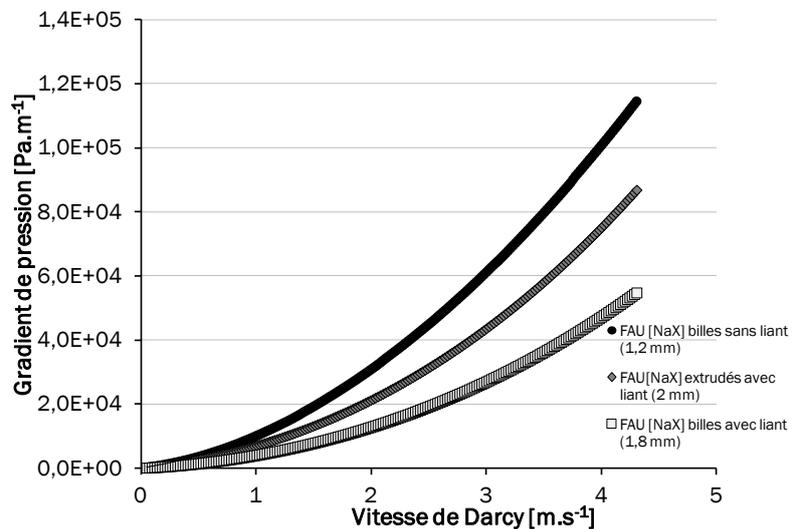


Figure 3-33 : Pertes de charge linéiques obtenues pour différentes formes de particule
a) schéma global b) zoom

Pour ces différentes particules de FAU [NaX], la porosité peut être déterminée de deux façons. Soit par le biais des relations de Dixon, soit par la masse volumique. Ces résultats diffèrent de façon importante (cf. Tableau 3-11). Les diamètres sont de 1,2 mm, 1,8 mm et 2,0 mm pour respectivement les billes sans liant, les billes avec liant et les extrudés.

	Masse [g]	Longueur lit [m]	ρ' [g.m ⁻³]	ε (avec ρ')	$\frac{d_p}{D}$	ε (avec $\frac{d_p}{D}$)
Extrudés FAU [NaX]	1,04	0,10	$1,59 \cdot 10^6$	0,67	0,40	0,44
Billes FAU [NaX] sans liant	1,09	0,10	$1,29 \cdot 10^6$	0,56	0,24	0,47
Billes FAU [NaX] avec liant	1,27	0,10	$1,29 \cdot 10^6$	0,49	0,36	0,51

Tableau 3-11 : Calcul de la porosité des différents lits, par le biais de la masse et par la relation de Dixon

Les porosités obtenues par les masses volumiques sont préférées, dans la mesure où il n'est pas assuré que le lit obtenu soit un lit dense.

	d	ϵ	K	β	ϕ_A	ϕ_B
FAU [NaX] C	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,48	$2,17 \cdot 10^{-10}$	48150	0,37	0,46
FAU [NaX] B	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,43	$3,17 \cdot 10^{-10}$	39703	0,29	0,36
Billes FAU [NaX] sans liant	$1,20 \cdot 10^{-3}$	0,49	$9,27 \cdot 10^{-9}$	6501	0,96	1,17
Extrudés FAU [NaX]	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,67	$7,03 \cdot 10^{-9}$	3520	0,31	0,38
Billes FAU [NaX] avec liant	$1,80 \cdot 10^{-3}$	0,56	$1,66 \cdot 10^{-8}$	2325	0,94	1,15

Tableau 3-12 : Caractérisation des différentes mises en forme de FAU [NaX]

La même démarche a été effectuée sur la sphéricité. Les sphéricités obtenues à partir des deux termes de l'équation d'Ergun sont toujours différentes mais plus proches (détails en Tableau 3-12). Cependant, les sphéricités obtenues pour les grains sont plus faibles que celles prévues. Cela peut être dû à la rugosité de surface des grains ainsi qu'au fait que la faujasite se disloque, créant de la poudre, augmentant la perte de charge finale. Par ailleurs, pour les extrudés, une sphéricité comprise entre 0,31 et 0,38 est obtenue. Ce résultat est éloigné des données de Geldart (1986) qui donne une sphéricité de 0,83 pour des cylindres où la longueur est égale à deux fois le diamètre. La longueur des extrudés est déterminée à $\pm 30\%$, l'incertitude sur la taille est grande. La sphéricité ne peut être déterminée avec certitude au vu de la gamme importante de tailles. Pour les billes, avec et sans liant respectivement de diamètre 1,8 et 1,2 mm, les sphéricités obtenues se rapprochent de 1 en le minorant ou le majorant traduisant d'une meilleure sphéricité pour cette mise en forme. Le fait de trouver un facteur supérieur à 1 traduit encore d'un autre facteur influant. Ceci peut être attribué à l'état de surface des billes. Les billes sans liant présentent une rugosité assez importante, due à l'agglomération des cristaux de faujasite (cf. Figure 3-34).

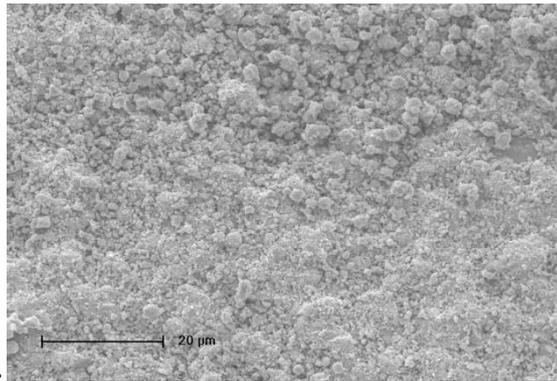


Figure 3-34 : Image MEB de la surface d'une bille de FAU [NaX] sans liant (Jean Daou, UHA)

Les coefficients ϕ_A et ϕ_B déterminés ne prennent pas en compte uniquement la sphéricité des particules. Dans la suite de ce mémoire, ϕ sera considéré comme un facteur correctif de forme, prenant en compte la sphéricité, et les autres facteurs physiques (rugosité, ...).

3.5.4.2 Adsorbant normatif : résine XAD-2

La résine XAD-2 est composée de particules sphériques dont la taille est comprise entre 0,1 et 1 mm. La perméabilité du lit est calculée ainsi que le coefficient inertiel. Ainsi, pour avoir une perte de charge linéique s'approchant de celle engendrée par la résine XAD-2, le nouvel adsorbant devra avoir un profil de perte de charge proche de celle obtenue pour $K_{XAD-2} = 4,88 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ et $\beta_{XAD-2} = 1,78 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$. Les grains de faujasite sont plus proches de la résine XAD-2 que les billes et extrudés de faujasite (voir Tableau 3-13). Les grains mis en forme offrent moins de résistance au flux que la résine XAD-2.

Particules	$K \text{ [m}^2\text{]}$	$\beta \text{ [m}^{-1}\text{]}$
XAD-2	$4,88 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^4$
FAU [NaX] B	$2,87 \cdot 10^{-10}$	$4,81 \cdot 10^4$
FAU [NaX] C	$1,73 \cdot 10^{-10}$	$3,97 \cdot 10^4$
FAU [NaX] extrudés avec liant	$7,03 \cdot 10^{-9}$	$3,52 \cdot 10^3$
FAU [NaX] billes avec liant	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^3$
FAU [NaX] billes sans liant	$9,27 \cdot 10^{-9}$	$6,50 \cdot 10^3$

Tableau 3-13: Comparaison entre les différents perméabilités et coefficients inertiels

Si les grains sans liant semblent être plus appropriés que les grains mis en forme, il a été précédemment observé que ces grains se disloquent et peuvent entraîner un colmatage. Les zéolithes mises en forme restent à privilégier.

Les différents paramètres et modèles déterminés à l'aide des configurations 2 et 3 sont maintenant utilisés afin de prédire le gradient de pression dans une cartouche utilisée lors du prélèvement normatif.

3.6 Vers l'adsorption sur site : transposition en condition réelle

Les prélèvements sur site sont réalisés avec les cartouches en verre présentées au paragraphe 2.4. Pour ces tests, la cartouche est placée en position verticale, le lit poreux étant maintenu par le fritté de la cartouche. Avant chaque expérience, un test d'étanchéité est réalisé, afin de s'assurer qu'il n'y a aucune fuite. Lors des prélèvements normatifs, environ 30 g de résine XAD-2 sont utilisés. La hauteur équivalente est de 6 cm. Pour les autres lits poreux, une hauteur équivalente de particules sera placée. Avant de remplir la cartouche avec les particules, une première expérience est réalisée avec uniquement les deux tampons de laine de verre afin de pouvoir obtenir par la suite uniquement la perte de charge due au milieu poreux. La cartouche étant en verre, elle n'a pas pu être instrumentée pour obtenir plusieurs mesures de pression le long du lit poreux, la linéarité du gradient de pression ne peut pas être vérifiée. Cependant, la valeur de masse volumique du diazote reste constante avec l'augmentation du débit : la masse volumique du gaz à l'entrée de la cartouche est égale à sa masse volumique en sortie. Le lit poreux est cependant considéré comme homogène, les particules utilisées ayant un diamètre très inférieur au diamètre de la cartouche.

La cartouche en verre est utilisée pour déterminer les caractéristiques du lit adsorbant et des écoulements en situation proche de celle de prélèvement. Cependant, si les cartouches sont préparées de la même façon (quantité), le système ne permet pas de reproduire exactement les paramètres de prélèvement sur site. En effet, la cartouche est maintenue verticale au lieu d'être fortement inclinée (45°). Sur site, le gaz prélevé est pompé à travers la cartouche, alors que le système expérimental développé en laboratoire force le gaz au travers du lit poreux. De plus, sur site, le débit passant à travers la cartouche de prélèvement est égal à 10 L.min⁻¹. Le dispositif expérimental permet de travailler sur une gamme de débit massique de 0 à 100 mg.s⁻¹, soit 0 à 5 L.min⁻¹. Ainsi, pour le débit le plus important, un nombre de Reynolds en tube vide de 240 est obtenu en laboratoire. Sur site, ce nombre passe à 480 ; l'écoulement en fût vide peut donc être considéré comme équivalent puisqu'il reste laminaire. Malgré ce nombre de Reynolds en fût vide plus faible, le régime turbulent peut être atteint dans la cartouche. Le Tableau 3-14 donne la valeur de débit à partir de laquelle le régime devient turbulent ($Re_{\text{grains}} = 4$) et la valeur maximale possible du nombre de Reynolds. Ainsi malgré les écarts entre les tubes et la cartouche, le dispositif expérimental permet de déterminer la perméabilité et le coefficient inertiel du lit.

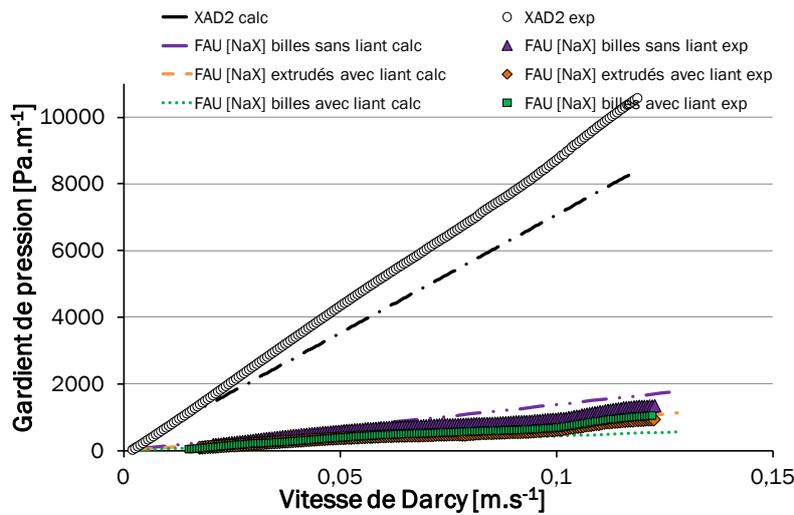
d_p [mm]	$\frac{d_p}{D}$	ε	$Re_{\text{grains max}}$	Débit [mg.s ⁻¹] pour $Re_{\text{grains}} = 4$
------------	-----------------	---------------	--------------------------	--

Billes de verre	1,0	0,033	0,402	21	20,3
FAU [NaX] extrudés	2,0	0,067	0,565	28	14,1
FAU [NaX] billes sans liant	1,2	0,040	0,399	25	16,6
FAU [NaX] billes avec liant	1,8	0,060	0,436	33	12,1
XAD-2	0,5	0,016	0,401	10	39,6

Tableau 3-14: Porosité et nombre de Reynolds pour plusieurs lits poreux

La taille des grains de XAD-2 est estimée à 0,5 mm, ce qui donne une porosité d'environ 0,40.

a)



b)

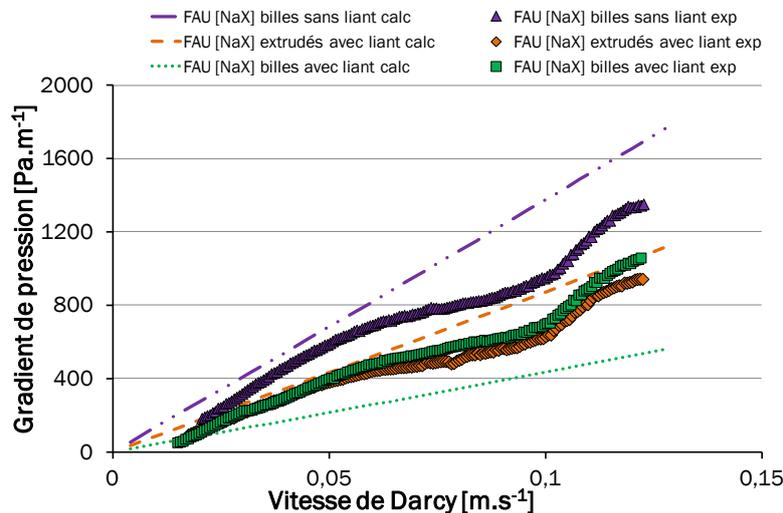


Figure 3-35 : Pertes de pression linéiques pour différents adsorbants dans la cartouche en verre

a) avec représentation de la résine XAD-2 b) sans la représentation de la résine XAD-2

Afin de pouvoir comparer ces résultats avec ceux obtenus dans les tubes de petits diamètres, seule la partie pouvant être considérée comme turbulente est traitée.

Sur la Figure 3-35 sont représentés les résultats expérimentaux et théoriques pour un nombre de Reynolds inter-granulaire au dessus de 4.

Tout d'abord, les résultats expérimentaux obtenus montrent une mesure peu stable. Cela est dû aux faibles pertes de charge engendrées par le lit poreux. En effet, pour un débit de 100 mg.s⁻¹, la perte de charge engendrée est d'environ 9 mbar, quel que soit le lit de particules. Le capteur de pression différentielle a une étendue de mesure de 200 mbar. Les mesures sont donc en dessous de 10 % de l'EM, l'incertitude est donc forte. À partir de ces résultats expérimentaux, la perméabilité et le coefficient inertiel sont obtenus. Ils sont présentés et comparés à ceux obtenus avec la première configuration en Tableau 3-15.

	K [m ²] configuration 1	K [m ²] configuration 3	β [m ⁻¹] configuration 1	β [m ⁻¹] configuration 1
Billes de verre	1,40.10 ⁻⁹	1,02.10 ⁻⁹	6,39.10 ³	2,41.10 ³
FAU [NaX] extrudés avec liant	7,03.10 ⁻⁹	2,76.10 ⁻⁹	3,52.10 ³	6,39.10 ³
FAU [NaX] billes sans liant	9,27.10 ⁻⁹	1,73.10 ⁻⁹	6,50.10 ³	4,26.10 ³
FAU [NaX] billes avec liant	1,66.10 ⁻⁸	2,78.10 ⁻⁹	2,32.10 ³	6,53.10 ³
XAD-2	4,88.10 ⁻¹⁰	2,08.10 ⁻¹⁰	1,78.10 ⁴	3,76.10 ⁴

Tableau 3-15 : Perméabilité et coefficients inertiels pour les différents lits adsorbants dans la cartouche de prélèvement (configuration 3) comparés à ceux obtenus avec la configuration 1/

Pour la même nature de lit poreux, les perméabilités sont plus grandes lors des expériences avec la configuration 1 (voir Tableau 3-15). Cela est dû au fait que la perméabilité est directement liée à la porosité, plus faible dans ce cas étant donné que les effets de bords sont plus faibles (rapport des diamètres conduite/particule plus grand). Ces paramètres, déterminés avec la configuration 1 ne permettent pas de prévoir la chute de pression si le lit poreux n'a plus la même géométrie.

Il est alors nécessaire d'utiliser l'équation d'Ergun, qui prend en compte la géométrie du lit (par la porosité) et des particules. Pour cela, les paramètres A et B de l'équation d'Ergun sont déterminés pour cette configuration. La cartouche est remplie avec des billes de 1 mm de diamètre afin d'obtenir un lit poreux de référence. Les coefficients obtenus sont alors A = 178 et B = 0,26.

Maintenant que ces coefficients sont déterminés, les paramètres tels que la porosité (ε), la sphéricité (φ) et la taille des grains (d_p) sont inclus dans l'équation d'Ergun (voir Equation (29)). La sphéricité a été déterminée précédemment lors des essais avec la configuration 1.

Cela permet de déterminer le gradient de pression prévisionnel, c'est-à-dire prévu par les expériences précédemment menées avec une géométrie de cellule plus petite. Les résultats calculés sont alors comparés à ceux déterminés expérimentalement.

La comparaison de ces pertes de pression théoriques (voir Figure 3-35) avec les résultats expérimentaux montre que les modèles obtenus ne permettent pas de prévoir la perte de charge réelle finement, mais donnent tout même un bon ordre de grandeur. Les modèles pour les billes sans liant, les extrudés avec liant et la XAD-2 donnent des résultats avec un écart maximum de 30 %. Celui pour les billes avec liant est moins adapté, l'écart va jusqu'à 100 %. Il donne néanmoins un ordre de grandeur prévisionnel.

Nous avons vu précédemment dans le tube que la FAU [NaX] de granulométrie A [1-2 mm] engendrerait des pertes de pression linéiques proche de la résine XAD-2. Cependant, cette expérience n'a pas pu être réalisée avec les FAU [NaX] dans la cartouche, car cette mise en forme n'était pas disponible en grande quantité. Le modèle a donc été utilisé pour évaluer cette perte de pression linéique (cf. Figure 3-36).

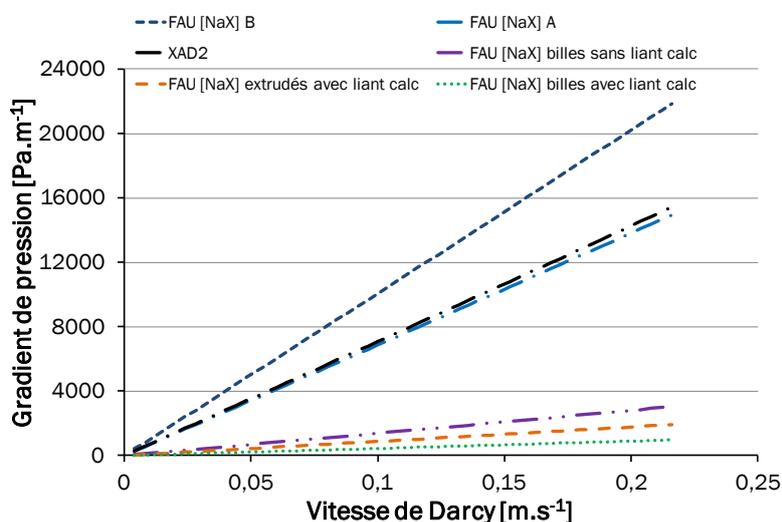


Figure 3-36 : Pertes de charge prévisionnelles pour les grains de FAU [NaX]

De toute façon comme déjà énoncé, à cause de leur grande friabilité ces zéolithes ne pourraient pas être utilisées à l'échelle industrielle (difficultés de manipulation, risque de colmatage).

Afin de comparer les performances des zéolithes et de la résine XAD-2, et pour rester au plus proche de la méthode normative, un adsorbant facile à manipuler, robuste et entraînant les mêmes pertes de charge doit être utilisé. L'adsorbant idéal serait composé de billes de FAU [NaX] sphériques, de taille inférieure à 1 mm.

4 Conclusion

Grâce à un dispositif expérimental modulaire conçu durant cette thèse, une étude préliminaire sans transfert de masse a pu être conduite pour caractériser le milieu poreux et son interaction avec l'écoulement.

Dans un premier temps, l'importance d'avoir des tubes d'adsorbant réalisés manuellement et d'une façon régulière a été démontrée par rapport à des tubes d'adsorbant commerciaux au remplissage et donc au comportement fluidique non reproductibles.

Ensuite les pertes de pression obtenues pour les différentes configurations à vide (sans lit poreux) ont été quantifiées afin de les soustraire dans le cas des tubes pleins pour obtenir les pertes dues uniquement au lit de matériaux poreux.

Puis, la régularité des lits confectionnés en laboratoire ainsi que l'hypothèse d'incompressibilité, testées avec la deuxième configuration du système ont été vérifiées. Cette vérification permet d'appliquer les différents modèles d'écoulement sans corrections due à la compressibilité du gaz. Enfin la caractérisation de l'écoulement, des pertes de pression linéique (gradients de pression) ainsi que la caractérisation du lit poreux ont été effectuées dans le cas des deux géométries (tube de laboratoire et cartouche de prélèvement). Ceci a permis de déterminer les paramètres influents sur les modèles de pertes pour chaque lit (nature du matériau, mise en forme, rapport d'aspect, porosité, sphéricité, rugosité). Afin d'avoir une perte de pression la plus faible possible, il est préférable d'opter pour des particules régulières, sphériques et lisses.

Les différents lits adsorbants ont été comparés afin de déterminer lequel permettait d'obtenir une perte de pression équivalente à la résine XAD-2 utilisée actuellement lors de prélèvement. Il apparait que les grains de FAU [NaX] de granulométrie B permettent d'obtenir une perte de pression équivalente à cette résine. Cependant, ces grains se délitent dans le temps (en créant des grains de plus petites tailles entraînant une augmentation de la perte de charge. De plus ils sont difficiles à manipuler. Ainsi l'utilisation de billes de zéolithe, d'un diamètre inférieur est à privilégier. La synthèse de bille de cette taille est possible à l'échelle du laboratoire, aussi dans un premier temps, seuls quelques grammes seront disponibles. Des essais avec les configurations 1 et 2 pourront être réalisés.

5 Références bibliographiques

Allen 1996 Allen, R. G. "Relating the Hazen-Williams and the Darcy-Weisbach friction loss equations for pressurized irrigation," *Applied Engineering in Agriculture* (12:6), 1996, pp. 685-693.

Barrande 2007 Barrande, M. "Caractérisation de matériaux poreux pour la séparation de protéines," 2007, Université de Provence.

Bonnet 2007 Bonnet, J.-P. "Phénomènes de transport dans les mousses métalliques : approche expérimentale des écoulements monophasiques et liquide-gaz," 2007, Université de Provence.

Brown 1966 Brown, G. , Wiley, J., (eds.) *Unit Operations*, 1966.

Brown 2002 Brown, G. "The History of the Darcy-Weisbach Equation for Pipe Flow Resistance," *Environmental and Water Resources History*, 2002, pp. 34-43.

Carpinlioglu 2008 Carpinlioglu, M. O. et Ozahi, E. "A simplified correlation for fixed bed pressure drop," *Powder Technology* (187:1), 2008, pp. 94–101.

Charpentier TI Charpentier, J.-C. "Éléments de mécanique des fluides : Application aux milieux poreux," *Techniques de l'Ingénieur* (j1065), pp. 1-12.

Cheng 1988 Cheng, P. and Vortmeyer, D. "Transverse thermal dispersion and wall channelling in a packed bed with forced convective flow," *Chemical Engineering Science* (43:9), 1988, pp. 2523–2532.

Cheng 2008 Cheng, N.-S., Hao, Z. et Tan, S. K. "Comparison of quadratic and power law for nonlinear flow through porous media," *Experimental Thermal and Fluid Science* (32:8), 2008, pp. 1538–1547.

Costa 1999 Costa, U., Jr., J., Makse, H. et Stanley, H. "The role of inertia on fluid flow through disordered porous media," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* (266:1B74), 1999, pp. 420–424.

Darcy 1858 Darcy, H. "Fontaines publiques de la ville de Dijon," *Librairie des Corps Impériaux des Ponts et Chaussées et des Mines*, 1858.

Dhifaoui 2007 Dhifaoui, B., Foudhil, W., Ben Jabrallah, S. et Belghith, A. "Etude expérimentale du comportement d'un milieu poreux parcouru par un écoulement d'air et soumis à un chauffage parietal." 13^{èmes} Journées Internationales de Thermique Albi, France', 2007.

Didier 2000 Didier, G., Bouazza, A. et Cazaux, D. "Gas permeability of geosynthetic clay liners," *Geotext. Geomembranes* (18), 2000, pp 235-250.

Dixon 1988 Dixon, A. G. "Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage," *Can. J. Chem. Eng.* (66:5), 1988, pp. 705–708.

Duclaux 1927 Duclaux, J. "Théorie des gaz et équations d'état," *J. Phys. Radium* (8:8), 1927, pp. 336-347.

Du Plessis 1994 Du Plessis, J. "Analytical quantification of coefficients in the Ergun equation for fluid friction in a packed bed," *Transport in Porous Media* (16:2), 1994, pp. 189-207.

Du Plessis 2008 Du Plessis, J. P. et Woudberg, S. "Pore-scale derivation of the Ergun equation to enhance its adaptability and generalization," *Chemical Engineering Science* (63:9), 2008, pp. 2576–2586.

EN NF 1948-1 "Emissions de sources fixes. Détermination de la concentration en PCDD/PCDF. Partie 1 : Prélèvement"(NF EN 1948-1), AFNOR, Technical report, Agence Française de Normalisation, 2006.

Ergun 1952 Ergun, S. "Fluid Flow through Packed Columns," *Chemical Engineering Progress* (48), 1952, pp. 89-94.

Fiers 2009 Fiers, B. "Transfert de chaleur en proche paroi en dispersion dans un milieu poreux granulaire. Application aux réacteurs en lits parcourus par un fluide gazeux.", 2009, Institut National Polytechnique de Nancy.

Forchheimer 1901 Forchheimer, P. "Wasserberwegung durch Boden," *Z Vereines deutscher Ing* (45), 1901, pp. 1782-1788.

Fourar 2004 Fourar, M., Radilla, G., Lenormand, R. et Moyne, C. "On the non-linear behavior of a laminar single-phase flow through two and three-dimensional porous media," *Advances in Water Resources* (27:6), 2004, pp. 669–677.

Gilley 1992 Gilley, J. E., R.Kottwitz, E. et Wieman, G. A. "Darcy-Weisbach Roughness Coefficients for Gravel and Cobble Surfaces," *Journal of irrigation and drainage engineering* (118:1), 1992, pp. 104-112.

Gosse 1994 Gosse, J. "Mécanique des fluides," *Techniques de l'Ingénieur* (a1870), 1994, pp. 1-57.

Hassanizadeh 1987 Hassanizadeh, S. M. et Grey, W. G. "High velocity flow in porous media," *Transport in Porous Media* (2), 1987, pp. 521-531.

Iliuta 1998 Iliuta, I., Larachi, F. et Grandjean, B. P. A. "Pressure drop and liquid holdup in trickle flow reactors: Improved Ergun constants and slip correlations for the slit model," *Industrial & Engineering Chemistry Research* (37), 1998, pp. 4542-4550.

Ingham 1998 Lage, J. L., Ingham, D. B. et Pop I. (eds), *Transport phenomena in porous media*, Elsevier, 1998.

Komiwes_IFP Komiwes, V., Mege, Y., Meimon, Y., et Herrmann, « Sur le volume élémentaire représentatif de la loi de perte de charge d'Ergun, » *Oil & Gas Sciences et Technology-Rev.IFP*, (54), 1999, pp 577-578.

Legrain 2006 Legrain, H. "Etude de l'influence de la rugosité sur l'écoulement de fluide dans les fissures rocheuses", 2006, Ecole Polytechnique de Mons.

Llewellyn 1993 Llewellyn, P.L., Coulomb; J.P., Grillet, Y., J. Patarin, J., Lauter, H. Reichert, H., Rouquerol, J., "Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry et neutron diffraction. 1. Argon, krypton, and methane," *Langmuir* (9-7), 1993, pp 1846–1851.

Macdonald 1979 Macdonald, I. F., El-Sayed, M. S., Mow, K. et Dullien, F. A. L. "Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited," *Ind. Eng. Chem. Fund.* (18:3), 1979, pp. 199–208.

Madani 2006 Madani, B., Topin, F., Rigollet, F. et Tadrist, L. "Flow laws in metallic foams: experimental determination of inertial and viscous contribution," *Journal of porous media* (10:1), 2006, pp 51-70.

Mauret 1997 Mauret, E. et Renaud, M. "Transport phenomena in multi-particle systems-I. Limits of applicability of capillary model in high voidage beds-application to fixed beds of fibers and fluidized beds of spheres," *Chem. Eng. Sci.* (52), 1997, pp 1807-1817.

Moody 1944 Moody, L. F. "Friction factors for pipe flow," *Transactions of the ASME* (66:8), 1944,

pp. 671–684.

Ozahi 2008 Ozahi, E., Gundogdu, M. Y. et Carpinlioglu, M. O. "A modification on Ergun's correlation for use in cylindrical packed bed with non-spherical particles," *Advanced Powder Technology* (19), 2008, pp. 369–381.

Pascal 1997 Pascal, J. and Pascal, H. "Non-linear effects on some unsteady non-Darcian flows through porous media," *International Journal of Non-Linear Mechanics* (32:2), 1997, pp. 361–376.

Ranjith 2011 Ranjith, P. et Viète, D. "Applicability of the 'cubic law' for non-Darcian fracture flow," *Journal of Petroleum Science and Engineering* (78:2), 2011, pp. 321–327.

Reynolds 1883 Reynolds, O. "An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water in parallel channels shall be direct or sinuous and of the law of resistance in parallel channels," *Philos. Trans. R. Soc* (174), 1883, pp. 935–982.

Skjetne 1999 Skjetne, E. et Auriault, J. "New insights on steady, non-linear flow in porous media," *European Journal of Mechanics - B/Fluids* (18:1), 1999, pp. 131–145.

Yang 2003 Yang, W.-C., Yang, W.-C. (eds.) *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*, Marcel Dekker, Inc., 2003.

Zou 1996 Zou, R. et Yu, A. "Evaluation of the packing characteristics of mono-sized non-spherical particles," *Powder Technology* (88:1), 1996, pp. 71–79.

Sommaire du Chapitre 4

Chapitre 4 – Études préalables à l'adsorption : Source de dioxines gazeuses	151
1 Étalons gazeux.....	151
1.1 Méthodes statiques	152
1.2 Méthodes dynamiques.....	152
1.2.1 Méthode à perméation	153
1.2.2 Méthode à diffusion	155
1.2.3 Détermination expérimentale du taux de génération	155
1.2.4 Méthode par injection liquide.....	156
1.2.5 Synthèse sur les méthodes de génération	157
2 Générateur de dioxine en phase gazeuse mis en place	157
2.1 Conception du générateur	157
2.2 Quantification	158
3 Résultats expérimentaux	159
3.1 Variation en fonction de la température	159
3.2 Influence du débit de génération	161
3.3 Influence de la pression du système	162
3.4 Influence de la nature du gaz vecteur	163
3.5 Répétabilité du taux de génération	164
4 Principe de fonctionnement.....	165
4.1 Fonctionnement général.....	165
4.2 Sublimation de la dioxine	166
4.3 Diffusion dans la cellule de génération	167
4.4 Transfert à travers la membrane.....	168
4.4.1 Nombre de Knudsen	169
4.4.2 Loi de Hagen Poiseuille.....	170
4.5 Détermination des paramètres expérimentaux.....	170
4.6 Détermination du taux de génération théorique	171
5 Perspectives et amélioration du système de génération.....	172
5.1 Contrôle de la concentration et du débit de sortie.....	173
5.2 Génération en phase gazeuse de 1,2,3,4-TCDD.....	174
5.3 Complexification de la matrice	175
6 Conclusion	175
7 Références bibliographiques.....	176

Chapitre 4 –

Études préalables à l'adsorption :

Source de dioxines gazeuses

La mise au point d'un dispositif à la fois d'analyse et d'étude des phénomènes d'adsorption nécessite d'avoir les composés recherchés à disposition dans les conditions et quantités voulues. Une source étalon gazeux de dioxine doit donc être mise en place, afin de simuler une émission industrielle. L'étalon gazeux qui sera obtenu ici est évidemment d'une complexité moindre par rapport à un gaz émis en sortie d'une cheminée d'incinérateur : la matrice est simple, un seul gaz vecteur et une seule dioxine. Cependant sa simplicité facilitera les procédures de screening et la détermination de paramètres optimaux lors de l'adsorption.

1 Étalons gazeux

Les gaz étalons et les étalons gazeux sont utilisés afin de calibrer et étalonner différents systèmes analytiques, ainsi que pour garantir la détection des composés. La tendance dominante en chimie analytique et environnementale est de développer des systèmes de génération sur une grande gamme de concentration afin de tester et valider les techniques d'isolation et de pré-concentrations des composés d'intérêt [Gorlo 1997].

La méthode de génération d'étalons gazeux doit satisfaire plusieurs conditions :

- la concentration doit être constante sur un laps de temps défini,
- la concentration doit être connue avec une précision supérieure à la précision du système analytique,
- 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 telles que la masse, la température ou la pression.

Dans le cas de composés n'étant pas naturellement à l'état gazeux aux conditions ambiantes, tels que les COV, différentes méthodes permettent leur génération en phase gazeuse. Deux techniques sont utilisées ; la première s'appuie sur un régime de fonctionnement statique et la deuxième sur un régime dynamique.

1.1 Méthodes statiques

Le fonctionnement en régime statique est plus simple à mettre en place et donc le plus couramment utilisé. Généralement utilisé lorsque que le volume de gaz étalon est relativement faible (quelques litres), il consiste à injecter une quantité connue de produit pur sous forme liquide dans un volume gazeux déterminé. Le composé introduit se vaporise alors instantanément et totalement dans la mesure où la pression partielle du composé reste inférieure à sa pression de vapeur saturante. La concentration théorique est déterminée grâce à la connaissance du volume gazeux et par la quantité de produit pur injectée. Le liquide est généralement injecté à l'aide d'une microseringue dans un sac Tedlar ou une ampoule en verre. Si cette technique est bien adaptée pour les applications demandant un faible volume d'échantillon avec une concentration assez élevée, elle n'est pas appropriée aux composés faiblement volatils. De plus, cette méthode comporte deux inconvénients. Premièrement, selon la nature du composé injecté et de l'environnement, une fraction de produit s'adsorbe systématiquement sur les parois ; cela est d'autant plus favorisé quand le rapport surface/volume est important [Denis 2012]. Deuxièmement, la quantité introduite est relativement imprécise ce qui ne permet pas de travailler à des faibles concentrations [Cozic 2004].

1.2 Méthodes dynamiques

Les méthodes de génération dynamiques permettent de limiter les problèmes liés à la fixation de produit sur les parois une fois que le régime permanent est atteint. Ces méthodes consistent à introduire, de manière continue une quantité connue du composé dans un flux constant de gaz neutre. Ce système est adapté pour la génération d'une grande quantité (volume) d'échantillon.

Trois grandes techniques caractérisent ces méthodes :

- le tube à perméation,
- le tube à diffusion,
- l'injection continue.

D'autres méthodes sont utilisées [Barratt 1981], telle que la méthode par évaporation, où un gaz traverse une colonne d'analyte liquide. Le gaz se charge alors de l'analyte en phase gazeuse.

La méthode électrolytique permet de générer des gaz comme le NO, NO₂, CO₂. Ils proviennent de réactions secondaires lors de l'électrodéposition de métaux ; cette technique est difficile à contrôler, la concentration de gaz ne peut pas être assurée avec précision. La méthode par réaction chimique est à réserver pour les composés hautement réactifs ou corrosifs.

1.2.1 Méthode à perméation

Cette technique est basée sur la capacité du composé d'intérêt à se volatiliser et à se dissoudre dans une membrane pour passer au travers à un taux constant et reproductible, pouvant être déterminé avec une grande précision [O'Keeffe 1961]. Le composé, liquide [Barko 1998] ou solide [Wang 2009], est placé dans un tube à perméation en téflon ou silicone, hermétiquement scellé aux extrémités. Le dispositif est ensuite placé dans une enceinte thermostatée et est balayé par un flux de gaz. Si le dispositif du tube est le plus répandu, le système à perméation existe sous différentes formes [Barratt 1981, Godin 1978] ; le composé peut être placé dans une micro bouteille en verre avec uniquement un insert en PTFE, ou encore une membrane perméable peut être placée au-dessus d'un petit tube à essai en verre contenant l'analyte.

La pression du composé à générer dans l'enceinte est égale à sa pression de vapeur saturante, alors qu'à l'extérieur du tube, sa pression partielle est nulle, grâce au flux de gaz vecteur qui balaie l'extérieur du système de perméation. Un gradient de pression s'établit entre les deux cotés de la membrane de perméation, entraînant :

- l'adsorption du composé sur la surface interne,
- la dissolution et diffusion moléculaire du composé dans le polymère,
- la désorption du gaz à la surface externe.

La plupart du temps, l'étape de dissolution-diffusion est la plus lente des trois étapes, et elle est donc cinétiquement déterminante. Et il peut être pratiquement considéré qu'un équilibre s'établit au niveau de chacune des deux interfaces de la membrane. Ainsi, le processus de perméation gazeuse ne dépend que de la solubilisation/diffusion dans la membrane et du gradient de concentration. Le taux de génération est directement lié à la nature du composé, à la température dans l'enceinte thermostatée ainsi qu'à la surface et à la nature de membrane perméable [Desauziers 2004].

Une fois que la génération est stable, le temps pour atteindre l'équilibre étant assez long [Desauziers 2004], le taux de génération peut être exprimé sous la forme (dans le cas d'un tube) [Lucero 1971] :

$$q_D = 2\pi L P_0 e^{-E/RT} \left[\frac{p_i - p_o}{\ln(r_o/r_i)} \right] \quad (39)$$

Où q_D est le taux de génération [$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$], T la température absolue [K], L la longueur du tube [cm], P_0 le facteur de perméabilité par unité de hauteur du tube pour un composé donné [$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{Torr}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$], E l'énergie d'activation du processus de perméation [$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$], R est la constante

des gaz parfait [$1,986 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$], p la pression partielle du composé [Torr], r le rayon du tube [cm]. Les indices i et o indique l'intérieur (i) et l'extérieur (o) du tube à perméation.

La pression partielle de l'échantillon à l'équilibre entre phase condensée et phase vapeur est exclusivement déterminée par la température, et est exprimée par une forme intégrée de l'équation de Clausius-Clapeyron.

$$p_i = p_j \exp \left[-\frac{\Delta H_e}{RT_i} \right] \quad (40)$$

Avec p_j la pression de vapeur du composé à la température de référence T_j , ΔH_e est la chaleur molaire moyenne d'évaporation de la température T_j à T_i [cal.mol^{-1}].

Ainsi, en combinant les équations 1 et 2, on obtient :

$$q_D = \frac{2\pi L P_0 p_j}{\ln(r_o/r_i)} \exp \left[-\frac{E}{RT_i} - \frac{\Delta H_e}{RT_i} \right] \quad (41)$$

Il apparait alors que le taux de génération varie de façon logarithmique avec la température. Une représentation de $\log(q_D)$ en fonction de T donne une droite avec une pente de coefficient directeur égal à $\frac{E+\Delta H_e}{R}$.

Ainsi, le taux de génération peut être anticipé lors d'un changement de température, par l'équation (42) [Susaya 2011].

$$\log q_{D2} = \log q_{D1} + \alpha(T_2 - T_1) \quad (42)$$

Avec $\alpha = \frac{E+\Delta H_e}{R \ln 10}$

Dans le cas de COV tels que les BTX (Benzène, Toluène, Xylène), α peut être approximé à 0,034 [Owlstone Nanotech Inc.].

Le taux de génération étant directement relié à la température, il est nécessaire de maintenir la température de l'enceinte thermostatée à une température constante avec une précision de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Si ce système est bien adapté pour l'étalonnage d'appareil de mesure, la génération d'un mélange est plus complexe. Chaque composé nécessite à la fois un tube de perméation et une température de travail propres, car l'évaporation est reliée à la pression de vapeur saturante [Gorlo 1997].

La génération de gaz étalon pour la calibration d'appareil de mesure par la méthode à perméation est encadrée par la norme NF EN ISO 6145-10 : 2002 (Analyse des gaz-Préparation

des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques-Partie 10 méthode par perméation).

1.2.2 Méthode à diffusion

Cette méthode utilise des tubes à diffusion : il s'agit d'un réservoir, connecté à un long capillaire ouvert à son extrémité. Un tube à diffusion peut être aisément fabriqué à l'aide d'un vial en borosilicate, relié à un fin tube en verre raccordés avec un joint torique afin d'en assurer l'étanchéité. Comme pour la méthode à perméation, le composé peut se présenter sous forme liquide [Helmig 2003] ou solide [Huang 2010]. À l'intérieur du vial le produit est sublimé/vaporisé. L'extérieur de la cellule de diffusion est balayé par un flux de gaz. Il y a alors un gradient de concentration entre les deux extrémités du capillaire entraînant la diffusion du composé.

Le taux de génération massique [kg.s⁻¹] peut être déterminé par la formule suivante [Possanzini 2000] :

$$q_D = \frac{DMPS}{RT} \frac{1}{L} \ln \left[\frac{P}{P-p} \right] \quad (43)$$

Avec D la diffusivité du composé [m².s⁻¹], M la masse molaire [kg.mol⁻¹], P la pression totale du système [Pa], R la constante des gaz parfaits [J.mol⁻¹.K⁻¹], T la température absolue [K], S la surface du capillaire [m²], L la longueur du capillaire [m] et p la pression partielle du composé [Pa]. Ainsi, le taux de génération est relié à la pression totale du système, à la température, à la nature du composé et aux caractéristiques géométriques du capillaire [Huang 2010]. Dans le cas de mélange, chaque composé doit avoir sa propre cellule [Gautrois 1999]. Le taux de génération peut être facilement déterminé à partir du moment où la diffusivité de la molécule d'intérêt peut être estimée [Thorenz 2012].

Cette méthode est décrite dans la norme NF EN 6145-8:2005 (Analyse des gaz-Préparation de mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques-Partie 8 méthode par diffusion).

1.2.3 Détermination expérimentale du taux de génération

Pour ces deux méthodes (à perméation et à diffusion), le taux de génération doit préférentiellement être déterminé par mesure de la perte de masse de la cellule ou du tube. Ces mesures peuvent être réalisées soit à l'aide d'une balance de précision [Temime 2002,

Desauzier 2004] ou par thermogravimétrie [Tumbiolo 2002]. Cette dernière technique autorise une mesure en continu sans sortir la cellule de l'enceinte thermostatée ; cela permet de ne pas perturber la génération [Possanzini 2000] et d'éviter de repasser par une étape de stabilisation [Torres 1981].

Le taux de génération peut alors être déterminé expérimentalement :

$$q_D = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (44)$$

Avec q_D le taux de génération [$\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$], Δm [mg] la perte de masse pour un temps donnée Δt [min].

1.2.4 Méthode par injection liquide

Cette méthode est particulièrement adaptée pour la génération d'étalons gazeux composés de plusieurs analytes. Cependant, elle ne peut pas être utilisée pour la vaporisation de composés sous forme solide. Les composés sont placés dans une seringue, puis injectés à l'aide d'un pousse seringue de précision dans un débit d'air connu pour être vaporisés [Cozic 2004]. Comme les deux débits (d'air et du pousse seringue) sont connus et maîtrisés, la concentration peut être déterminée avec précision, une fois le régime permanent atteint.

$$C = \frac{Q_{\text{liquide}} \frac{\rho}{M} V_m}{Q_{\text{air}}} \quad (45)$$

Avec C la concentration du composé en sortie de génération [ppb_v], Q_{liquide} le débit d'injection liquide [$\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$], Q_{air} le débit d'air [$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$], ρ la masse volumique du composé [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], M la masse molaire du composé [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] et V_m le volume molaire égal à $25\cdot 10^3 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C et 101 kPa . Cependant, il est nécessaire de remplir périodiquement la seringue, donc de stopper la génération [Kozziel 2004]. Néanmoins la volatilisation quasi-instantanée des composés en sortant de la seringue permet une stabilisation rapide des concentrations (quelques minutes) [Martos 1997]. Il faut veiller à la vitesse d'injection des composés en phase liquide ; un débit trop important peut empêcher une volatilisation satisfaisante.

Cette méthode est décrite dans la norme ISO 6145-4:2004 (Analyse des gaz-Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques-Partie 4 méthode continue par seringue d'injection).

1.2.5 Synthèse sur les méthodes de génération

L'utilisation de bouteilles de gaz certifiées reste la méthode la plus sûre pour l'obtention de mélange gazeux ; aucun temps de stabilisation n'est nécessaire et la concentration est garantie par le fournisseur. Cependant, leur utilisation n'est pas toujours possible dans le cas de composés faiblement volatils ou pour lesquels la demande est faible. De plus, les dioxines sont des composés avec une très faible pression de vapeur saturante, donc difficilement obtenues et maintenues en phase gazeuse. Un système permettant de répondre aux objectifs analytiques doit donc être développé. Pour obtenir une ou plusieurs dioxine(s) en phase gazeuse, un système dynamique est nécessaire, cependant les dioxines sont solides aux conditions ambiantes, l'injection liquide n'est donc pas une technique applicable. L'utilisation de dioxine en solutions est envisageable, mais l'ajout de solvant complexifie la matrice, et peut entraîner par la suite des effets de compétition d'adsorption. Ainsi le système à utiliser est basé soit sur la méthode à perméation, soit sur la méthode à diffusion.

2 Générateur de dioxine en phase gazeuse mis en place

Afin de pouvoir mener les essais d'adsorption en laboratoire, une source de dioxine gazeuse doit être disponible. Ce système doit pouvoir générer une ou plusieurs dioxine(s), tout en contrôlant à la fois, la concentration et le débit du flux pollué obtenu.

2.1 Conception du générateur

Le système utilisé ici est constitué d'une cellule de génération, composée d'un vial en borosilicate ambré contenant de la dioxine pure, sous forme solide, fermé à son extrémité par une membrane poreuse. Cette cellule est placée dans une enceinte en verre balayée par un gaz inerte (N_2 ou He), dont le débit est contrôlé à l'entrée par un débitmètre massique (Bronkhorst ElFlow Select 0-200 mL.min⁻¹). 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.min⁻¹) est ajouté. Entre ces deux enceintes, le flux pollué est splité pour un contrôle plus fin de la concentration et du débit. 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 principalement maintenue à 2 bars_a.

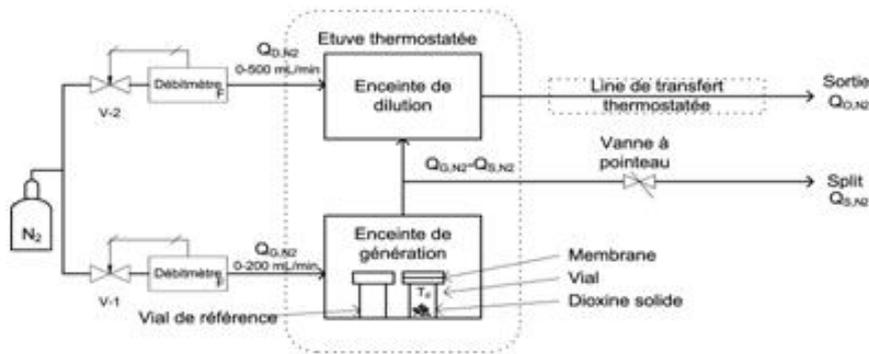


Figure 4-1 : Système de génération de la dioxine en phase gazeuse

La génération de dioxine en phase gazeuse est obtenue grâce aux phénomènes de sublimation, puis de transport par diffusion, dû au gradient de pression partielle de dioxine. Le flux de dioxine gazeuse est considéré comme stationnaire quelques heures après la mise en place de la cellule de génération dans l'étuve thermostatée.

Plusieurs paramètres peuvent être ajustés, leurs influences seront estimées pour déterminer un principe de fonctionnement et pour prévoir le taux de génération. Dans tous les cas, ce taux est déterminé expérimentalement.

2.2 Quantification

Une fois que le régime permanent est obtenu, il est possible de quantifier le taux de génération de dioxine.

Avec le taux de génération, il est alors possible de déterminer la concentration en dioxine en tenant compte des différents débits.

$$C_{\text{dioxine}} = \frac{q_{D,\text{dioxine}}}{Q_{\text{génération}}} \times \left(\frac{Q_{\text{génération}} - Q_{\text{split}}}{Q_{\text{total}}} \right) \quad (46)$$

Avec $Q_{\text{total}} = Q_{\text{génération}} - Q_{\text{split}} + Q_{\text{dilution}}$, ou $q_{D,\text{dioxine}}$ est en $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$, et Q_x en $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

La concentration est directement déterminée à partir de la perte de masse de la cellule de génération et des différents débits qui sont précisément régulés. Les mesures de masse sont réalisées à l'aide d'une balance analytique (Sartorius CP225D-OCE) avec une incertitude de 0,01 mg sur la plage de mesure concernée (0 à 80 g). Avant toute mesure, la balance est étalonnée grâce à une cellule vide, qui subit le même traitement que la cellule de génération ; cette cellule de référence est placée dans l'enceinte de génération et est soumise aux mêmes températures et débits de gaz inerte.

Avant le début de la génération, les deux cellules sont placées vides dans l'enceinte de génération chauffée et sous flux de gaz pendant 8 h. Elles sont ensuite retirées de l'enceinte,

prises à refroidir à température ambiante pendant 10 min avant d'être pesées 5 fois consécutives. Ainsi la masse de la cellule de référence et de génération sont connues. La dioxine solide peut alors être introduite dans la cellule de génération. Les cellules sont replacées pendant 4h dans l'enceinte de génération. Puis, après avoir refroidi 10 min à température ambiante, la cellule de génération est pesée 10 fois consécutivement.

Ensuite les pesées se font régulièrement, avec étalonnage de la balance avec la cellule de référence et dix pesées consécutives de la cellule de génération.

La masse de dioxine générée au temps t est déterminée par :

$$m_{\text{dioxine}}(t_i) = m_{\text{C.géné}}(t_0) - m_{\text{C.géné}}(t_i) \quad (47)$$

Avec m_{dioxine} la masse de dioxine générée à t_i [mg], $m_{\text{C.géné}}(t_0)$ la masse de la cellule de génération initiale, à t_0 [mg] et $m_{\text{C.géné}}(t_i)$ la masse de la cellule de génération à t_i [mg].

Les taux de génération expérimentaux obtenus en fonction de différents paramètres sont présentés dans la partie suivante. Un principe de fonctionnement basé sur ces résultats sera présenté dans la quatrième partie de ce chapitre.

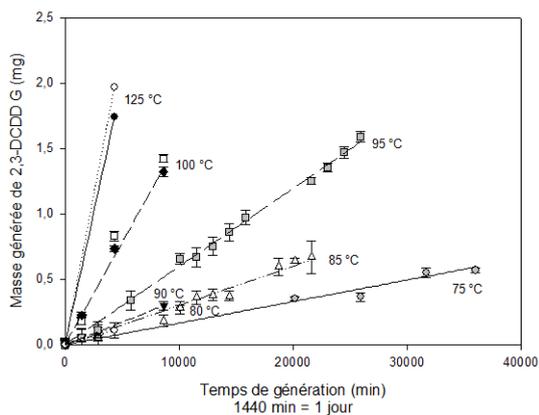
3 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux présentés dans cette partie ont été obtenus en faisant varier différents paramètres du système de génération. Leur influence sur le taux de génération a été déterminée.

3.1 Variation en fonction de la température

Lors d'une précédente thèse [Mercury 2010], l'influence de la température sur la génération de la 2,3-DCDD avait été estimée (voir Figure 4-2).

Dans la cellule de génération, entre 2 et 3 mg de 2,3-DCDD pure et solide sont placés. Le débit de génération est maintenu à 200 mL.min⁻¹, en diazote. Les débits de split et de dilution sont fixés à 0 mL.min⁻¹ car n'étant pas encore implémentés à ce moment là. La température du système varie de 75 à 100 °C.



T [°C]	Taux de génération [mg.min ⁻¹]	R ²
75	$y = (1,5 \cdot 10^{-5} \pm 0,3 \cdot 10^{-5})x$	0,864
80	$y = (2,4 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5})x$	0,982
85	$y = (3,4 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5})x$	0,997
90	$y = (3,0 \cdot 10^{-5} \pm 0,3 \cdot 10^{-5})x$	0,952
95	$y = (6,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5})x$	0,995
100 [1]	$y = (17,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,3 \cdot 10^{-5})x$	0,988
100 [2]	$y = (15,4 \cdot 10^{-5} \pm 0,7 \cdot 10^{-5})x$	0,995

Figure 4-2 Génération de la 2,3-DCDD en fonction de la température [Mercury 2010]

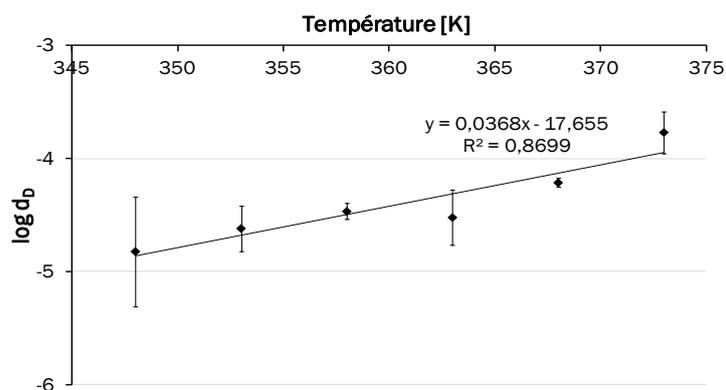


Figure 4-3 : Taux de génération en fonction de la température (représentation logarithmique)

Si l'on s'intéresse au logarithme du taux de génération (Voir Figure 4-3), on s'aperçoit qu'il peut être relié de manière linéaire à la température. L'équation (42) est donc applicable ici. Le coefficient de régression permettant de prévoir que le taux de génération en fonction de la température est de 0,036, proche de celui utilisé par Susaya *et al.* (2011). Pour ces auteurs cette variation a été relevée dans le cadre d'un système à perméation. Cependant, dans notre cas, la taille des pores de la membrane utilisée est très supérieure à la taille d'une molécule de dioxine [Jager 2004]. La diffusion des dioxines se faisant alors plus dans le gaz inerte que dans la membrane à proprement parler. Néanmoins cette représentation permet de prévoir le taux de génération sur une gamme de température de 75 à 100 °C par la relation $\log q_D = 0,034 T - 17,7$.

Cette série d'expériences a permis de déterminer que la température de génération sera fixée à 95 °C. Cette température est un optimal entre une génération suffisamment rapide pour atteindre un régime stationnaire et suffisamment lente pour que la cellule de génération soit utilisable pendant plusieurs semaines. Toutes les expériences suivantes seront donc réalisées avec cette température.

3.2 Influence du débit de génération

Le débit de split est maintenu à 0 mL.min⁻¹. Le flux inerte de génération est de l'azote, fourni par un générateur d'air zéro et d'azote PEAK. Le débit de génération et de dilution varient tout en conservant la somme des deux flux égale à 200 mL.min⁻¹. Ainsi le débit de génération varie de 20 mL.min⁻¹ à 200 mL.min⁻¹.

Les taux de génération évalués pour chaque débit sont représentés sur la Figure 4-4.

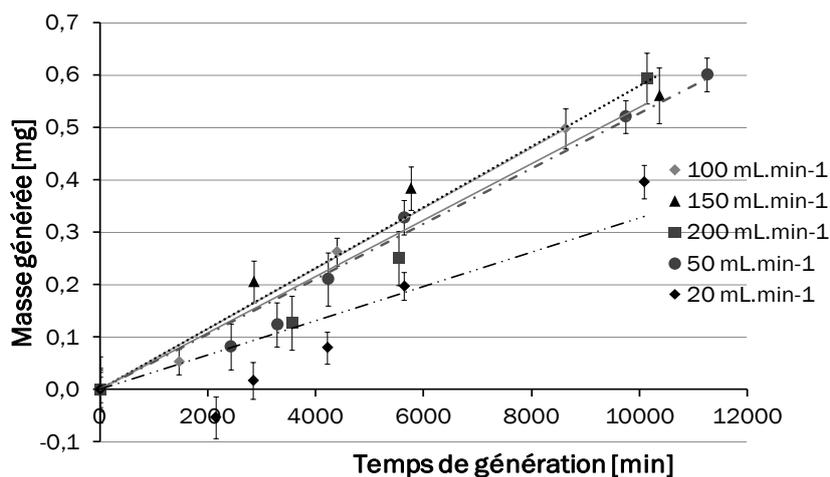


Figure 4-4 : Taux de génération de la 2,3-DCDD en fonction du débit de génération

Les taux de génération obtenus sont équivalents pour des débits de génération supérieurs à 50 mL.min⁻¹. Pour un débit de génération de 20 mL.min⁻¹, les résultats obtenus montrent un taux de génération non constant et plus faible que pour les autres débits. Cela peut être dû au manque de renouvellement du gaz vecteur dans l'enceinte de génération ; on peut supposer que le transport de la dioxine gazeuse dans l'enceinte n'est plus assez rapide pour considérer la pression partielle de 2,3-DCDD comme égale à zéro. La génération de la dioxine va alors être instable et ralentie.

Afin de garantir une génération stable et constante de dioxine, le débit de génération doit être au minimum de 50 mL.min⁻¹. Les concentrations sont alors calculées selon l'équation (46) et détaillées dans le Tableau 4-1.

Température = 95 °C Débit de sortie = 200 mL.min ⁻¹			
Débit de génération [mL.min ⁻¹]	Taux de génération [mg.min ⁻¹]	R ²	Concentration générée [µg.m ⁻³]
20	$y = (3,3 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5}) x$	0,7908	164 ± 30
50	$y = (5,3 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5}) x$	0,9869	261 ± 7
100	$y = (5,8 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5}) x$	0,9929	288 ± 10
150	$y = (5,8 \cdot 10^{-5} \pm 0,4 \cdot 10^{-5}) x$	0,9666	289 ± 18
200	$y = (5,4 \cdot 10^{-5} \pm 0,4 \cdot 10^{-5}) x$	0,9546	269 ± 22

 Tableau 4-1 : Calcul des concentrations obtenues pour un débit total de 200 mL.min⁻¹

Faire varier le débit de génération n'a pas d'influence sur la concentration en sortie dans la mesure où le débit final est constant. Cependant, si aucun débit de dilution n'est ajouté, le taux de génération q_D reste effectivement constant mais la concentration finale varie.

3.3 Influence de la pression du système

Jusqu'à présent, les expériences ont été réalisées avec la sortie du générateur connectée au dispositif d'adsorption en ligne. Du fait du faible diamètre des lignes de transfert (capillaire), la pression du système de génération est de l'ordre de 2 bars dans la plage de débit utilisée. L'influence de la pression dans le système de génération est estimée en faisant une première mesure dans les conditions précédemment énoncées puis en laissant la sortie du générateur à l'air libre. Donc la pression dans le système est donc égale à la pression atmosphérique.

Dans les deux expériences, $Q_{\text{génération}} = 50 \text{ mL.min}^{-1}$ et $Q_{\text{split}} = Q_{\text{dilution}} = 0 \text{ mL.min}^{-1}$.

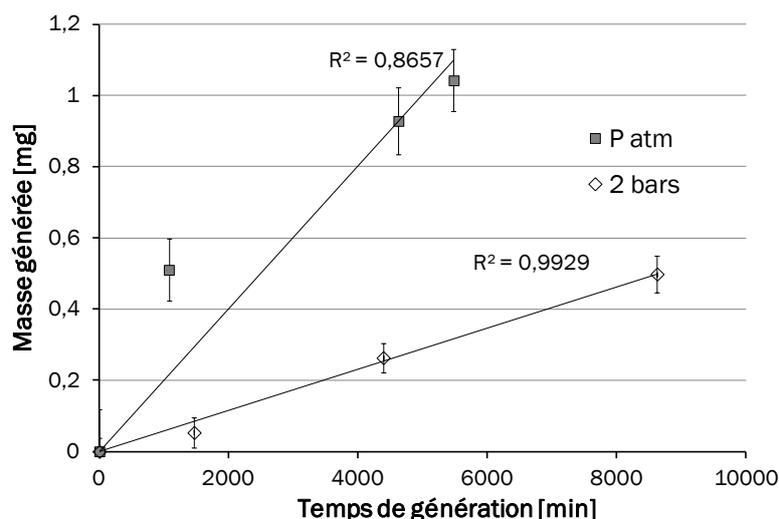


Figure 4-5 : Génération de 2,3-DCDD en fonction de la pression

Les résultats expérimentaux obtenus sont portés dans la Figure 4-5. Les taux de génération déterminés par régression linéaire sont de $2,007 \cdot 10^{-4} \pm 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la génération à P_{atm} et de $5,22 \cdot 10^{-5} \pm 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la génération à 2 bars.

Entre les deux taux de génération, il y a un facteur 3,8. Cette variation peut être expliquée par la différence de pression ; la pression intervenant directement sur la diffusivité dans le vial. (cf. équation (50), présentée au paragraphe 4.3.). Plus la pression est élevée, plus la diffusion de la dioxine sera difficile, alors qu'une pression plus basse permet une diffusion plus facile et plus rapide. Ce rapport est à comparer au rapport entre les deux pressions égal à 2. Les rapports sont dans le bon sens ; leur différence peut être attribuée à deux phénomènes :

Lors des expériences où la sortie du générateur est déconnectée du système de ligne de transfert, le système de génération est alors dépendant des conditions ambiantes. Les variations de pression, température et conditions climatiques peuvent avoir un impact sur le taux de génération.

La pression de vapeur saturante est directement reliée à la température d'ébullition du composé par la relation de Clausius Clapeyron. Cependant, cette température varie en fonction de la pression générale du système. Une augmentation de la pression du système va conduire à une augmentation de la température d'ébullition de la dioxine, qui va diminuer la pression de vapeur saturante de cette dernière. L'équilibre entre phase solide et phase gazeuse est alors déplacé, entraînant une sublimation plus lente et donc un taux de génération plus faible que celui estimé. Ainsi, le rapport des taux de génération n'est pas égal au rapport des pressions, mais supérieur.

3.4 Influence de la nature du gaz vecteur

Le gaz vecteur, un gaz inerte, testé ici est de l'hélium. Les expérimentations avec ce nouveau gaz sont toujours menées à 95 °C, avec $Q_{\text{génération}} = 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et $Q_{\text{split}} = Q_{\text{dilution}} = 0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le taux de génération obtenu est comparé à celui obtenu pour les mêmes conditions, avec du diazote.

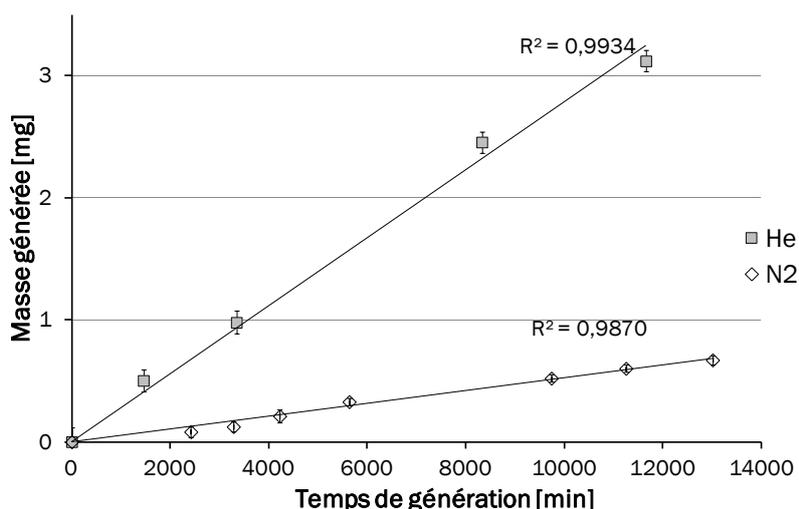


Figure 4-6 : Génération de 2,3-DCDD en fonction de la nature du gaz vecteur

Le taux de génération obtenu avec l'hélium est de $2,782 \cdot 10^{-4} \pm 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ et celui obtenu avec le diazote est de $5,22 \cdot 10^{-5} \pm 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$. Ces résultats sont représentés en Figure 4-6. Avec l'hélium, le taux de génération est 5,3 fois plus important qu'avec du diazote. La nature du gaz joue aussi sur le coefficient de diffusion de la dioxine. Ainsi la diffusion de la 2,3-DCDD dans l'hélium semble facilitée.

3.5 Répétabilité du taux de génération

La répétabilité du taux de génération pour les paramètres majoritairement utilisés est estimée. Le gaz inerte utilisé est le diazote, avec une pression de 2 bars et l'enceinte thermostatée est maintenue à 95 °C. Neuf taux de génération, obtenus pour des générations indépendantes sont présentés dans le Tableau 4-2.

Génération	q_D expérimental [$\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$]
1	$3,54 \cdot 10^{-5}$
2	$5,72 \cdot 10^{-5}$
3	$4,49 \cdot 10^{-5}$
4	$6,12 \cdot 10^{-5}$
5	$8,75 \cdot 10^{-5}$
6	$6,50 \cdot 10^{-5}$
7	$4,92 \cdot 10^{-5}$
8	$6,08 \cdot 10^{-5}$
9	$6,91 \cdot 10^{-5}$
Moyenne	$5,89 \cdot 10^{-5}$
Ecart type	$1,51 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de variation (%)	25

Tableau 4-2: Estimation de la répétabilité du taux de génération

La répétabilité du système reste faible. Le taux de génération varie jusqu'à 25 %, pour les mêmes conditions expérimentales. Lors de ces répétitions, la cellule de génération a été renouvelée et une nouvelle membrane poreuse est mise en place. Bien qu'étant toutes de la même référence, une membrane peut ne pas avoir exactement les mêmes caractéristiques que la précédente, ce qui va influencer sur le taux de génération. La masse initiale de dioxine ainsi que son arrangement dans la cellule peuvent aussi avoir une influence sur le taux de génération. Cependant, même si la variation entre chaque génération est importante, elle n'est pas comparable à la variation obtenue lors d'un changement de température, de pression ou de gaz inerte.

L'influence des différents paramètres sur le taux de génération a été déterminée. Le système de génération n'est pas conventionnel, son principe de fonctionnement est détaillé.

4 Principe de fonctionnement

Le système de génération présenté et utilisé n'est pas décrit dans la littérature. Cette partie propose un principe de fonctionnement, avec détermination des pressions partielles de dioxines en différents points du dispositif.

4.1 Fonctionnement général

Le principe de fonctionnement proposé est basé sur trois phénomènes :

- sublimation de la dioxine,
- diffusion binaire de la dioxine dans l'azote, suivant la loi de Fick,
- diffusion à travers les pores, suivant la loi de Hagen Poiseuille.

Ces différents phénomènes sont détaillés sur la Figure 4-7.

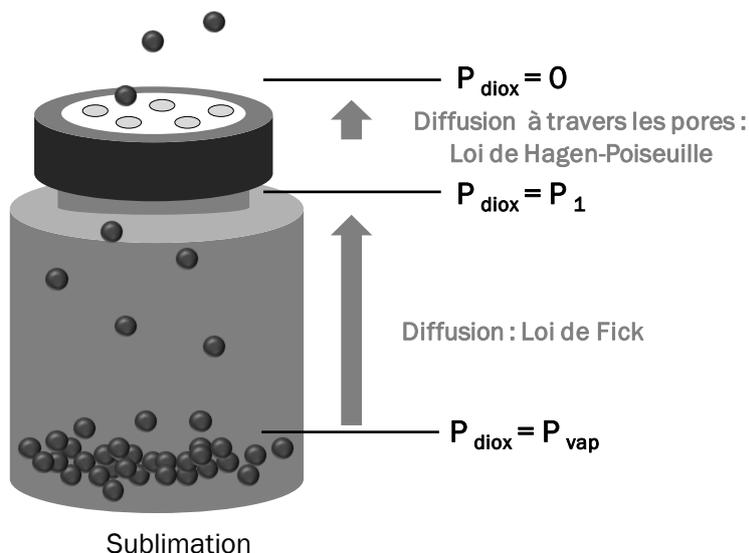


Figure 4-7 : Fonctionnement général du système de génération

4.2 Sublimation de la dioxine

La sublimation de dioxine est directement reliée à la température. Lors de cette étape, la dioxine en phase vapeur est à l'équilibre avec la phase solide. Ainsi, juste au dessus de la dioxine solide, la dioxine gazeuse a une pression partielle égale à la pression de vapeur saturante.

Le taux de génération est lié à la pression de vapeur saturante de la dioxine (2,3-DCDD). Elle varie en fonction de la température. Les différentes valeurs de pression saturante peuvent être déterminées par l'équation d'Antoine :

$$\ln(p_{\text{vap}}) = A - \frac{1000 \times B}{T} \quad (48)$$

Avec p_{vap} la pression de vapeur saturante à la température donnée [Pa], T la température absolue [K], A et B les paramètres d'Antoine.

Les paramètres d'Antoine sont déterminés pour un composé sur une certaine plage de température, et par conséquent doivent être utilisés pour cette même plage.

Ces paramètres ont été déterminés pour différentes dioxines, soit par la méthode du tube à diffusion [Ryan 2005] soit par la méthode du tube de Knudsen [Li 2004].

Ainsi, pour la 2,3-DCDD les paramètres ont été déterminés par Rordorf (1986) et plus récemment par Li [Li 2004], pour une plage de température de 338 à 378 K. Les coefficients sont égaux à $A = 35,096$ et $B = 12,804$. Des valeurs de pression partielle saturante sont présentées dans le Tableau 4-3.

T [°C]	T [K]	ln p _{vap}	p _{vap} [Pa]
75	348	-1,70	1,83.10 ⁻¹
85	358	-6,69.10 ⁻¹	5,12.10 ⁻¹
95	368	3,03.10 ⁻¹	1,35
105	378	1,22	3,40
115	388	2,10	8,13
125	398	2,93	1,86.10 ¹

Tableau 4-3 : Pression de vapeur saturante de la 2,3-DCDD à différentes températures

La pression de vapeur saturante augmente avec la température favorisant un fort taux de génération.

4.3 Diffusion dans la cellule de génération

La cellule de génération est remplie de gaz vecteur, qui a pénétré par le biais de la membrane poreuse. Cette membrane, si elle laisse passer le gaz vecteur, réduit les phénomènes de turbulence à l'intérieur de la cellule, le gaz peut être considéré comme statique.

Il y a un gradient de concentration entre la surface des cristaux de dioxine et la partie supérieure de la cellule. Les vapeurs de 2,3-DCDD vont donc diffuser du bas de la cellule vers le haut, suivant la loi de Fick.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = -D \frac{M}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial x} \quad (49)$$

Avec J le flux de composé [kg.m⁻².s⁻¹], D le coefficient de diffusion [m².s⁻¹], $\frac{\partial c}{\partial x}$ le gradient de concentration le long de la cellule [kg.m⁻⁴], M la masse molaire [kg.mol⁻¹], R la constante des gaz parfait [J.mol⁻¹.K⁻¹], T la température absolue [K] et $\frac{\partial P}{\partial x}$ le gradient de pression partielle le long de la cellule [Pa.m⁻¹].

Si la cellule était fermée hermétiquement, elle serait remplie de vapeur de dioxine avec une pression partielle égale à la pression de vapeur saturante en tout point du vial, comme dans le cas d'un espace de tête. Mais comme la membrane est poreuse, les vapeurs s'échappent, ce qui fait que l'équilibre n'est jamais atteint. Ainsi les vapeurs de dioxine continuent de diffuser du bas vers le haut. Il est alors considéré que la pression partielle de dioxine juste au dessus de la dioxine solide est égale à la pression de vapeur saturante et celle en haut de la cellule, au niveau de la membrane est P₁. Du fait, le gradient de pression $\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{P_{vap} - P_1}{L_{vial}}$.

La diffusivité d'un gaz dans un autre peut être approximée par la relation donnée par Fuller et al. [Fuller 1966, US EPA], basée sur celle de Gilliland [Gilliland 1934].

$$D_{\text{théo}} = 1.10^{-3} \frac{T^{1,75} M_r^{0,5}}{P \times \left(v_1^{1/3} + v_2^{1/3} \right)^2} \text{ avec } M_r = \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \quad (50)$$

Où $D_{\text{théo}}$ est le coefficient de diffusion du gaz 1 dans le gaz 2 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], T est la température [K], P est la pression totale du système [atm], v_1 et v_2 sont les volumes molaires des composés 1 et 2 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$], M_1 et M_2 sont les masses molaires des gaz 1 et 2 [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Le volume du diazote est de $17,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, celui de l'hélium est de $2,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Fuller 1966] et celui de la 2,3-DCDD est estimé à $172 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce volume a été calculé à partir de la masse volumique de la 2,3-DCDD à l'état solide. Cette relation permet d'estimer $D_{\text{théo}}$ pour différentes pressions, températures ou différents gaz vecteurs.

Une fois que la dioxine gazeuse a diffusé à travers le vial, elle va diffuser à travers la membrane poreuse.

4.4 Transfert à travers la membrane

Le transfert à travers la membrane poreuse peut être interprété de deux façons. Les membranes poreuses, de type céramique ou polymère comme ici sont généralement utilisées pour la séparation de composés. La membrane utilisée ici (Figure 4-8) présente les caractéristiques suivantes :

- PTFE,
- taille des pores : $10 \mu\text{m}$,
- épaisseur : $130 \mu\text{m}$,
- porosité : 0,60,
- surface : $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ (diamètre de $5,35 \text{ mm}$),
- surface des pores : $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.

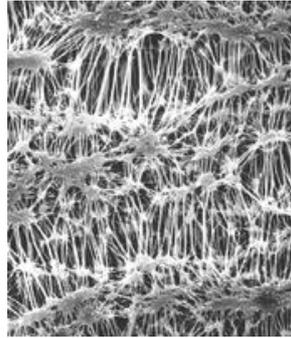


Figure 4-8 : Image MEB d'une membrane PTFE [millipore]

La taille des pores indique que cette membrane est destinée à la microfiltration, retenant les micro-organismes et particules tout en laissant passer les solvants et espèces dissoutes. La séparation dépend alors des effets stériques et des effets de charge électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire. La membrane utilisée est donc une membrane d'exclusion de taille, généralement utilisée dans le prétraitement de l'eau [Ramakrishna 2011]. Dans le cas de perméation de gaz à travers une membrane, les matériaux utilisés sont peu ou pas poreux. Le composé gazeux est alors dissout dans la phase polymère et transfère au travers de la membrane [Sun 2004].

La membrane utilisée ici a une porosité assez importante et une taille de pore conséquente par rapport à la taille d'une molécule de 2,3-DCDD ($1,29 \cdot 10^{-9}$ m) [Jager 2004]. Ainsi les molécules de dioxine vont préférentiellement passer par les pores de la membrane qu'à travers le polymère. Ainsi, il y a une diffusion de la dioxine à travers les pores de la membrane. Cependant, le régime d'écoulement dans les pores doit être déterminé. Pour cela, le nombre de Knudsen (Kn) est calculé.

4.4.1 Nombre de Knudsen

Ce nombre sans dimension permet de déterminer le type d'écoulement à travers les pores de la membrane.

$$Kn = \frac{k_B T}{2^{1/2} \pi \sigma^2 P r_p} \quad (51)$$

Avec k_B la constante de Boltzman [$1,38 \cdot 10^{-23}$ m².kg.s⁻².K⁻¹], T la température [K], σ le diamètre d'une molécule de dioxine [m], P la pression du système [Pa] et r_p le rayon de pore [m]. Pour un nombre de Knudsen très inférieur à 1, le régime d'écoulement est visqueux, la loi de Hagen-Poiseuille peut donc être appliquée. Si $Kn > 1$, le régime est dit moléculaire ; il a plus de chocs entre les molécules et la paroi qu'entre molécules.

Avec cette configuration, quelles que soient la température et la pression du système, les nombres de Knudsen obtenus sont toujours très inférieurs à 1 (de l'ordre de 1.10^{-4}). L'écoulement dans les pores est alors visqueux.

4.4.2 Loi de Hagen Poiseuille

La diffusion à travers les pores peut être exprimée grâce à l'équation de Hagen-Poiseuille [Wesselingh 2000, Lanteri 2009].

$$v = \frac{r_p^2}{8 \times \mu \times \frac{e}{\varepsilon}} \Delta P \quad (52)$$

Avec r_p le rayon des pores de la membrane [m], μ la viscosité dynamique du système [Pa.s], e l'épaisseur de la membrane [m], ε la porosité de la membrane [1] et ΔP la différence de pression entre les deux côtés de la membrane [Pa]. La pression partielle de dioxine à l'extérieur de la membrane est considérée comme nulle. ΔP est donc égal à $P_1 - P_{ext}$, soit $\Delta P = P_1 - 0$.

La vitesse v de passage de la dioxine à travers la membrane peut être déterminée par le taux de génération.

$$v = \frac{q_D}{\rho_{diox} S_{pore}} \quad (53)$$

Avec q_D le taux de génération [$kg.s^{-1}$], ρ_{diox} la masse volumique de la dioxine en phase gazeuse [$kg.m^{-3}$] et S_{pore} la surface des pores de la membrane [m^2].

La loi de Hagen Poiseuille relie la vitesse (soit le taux de génération) à la différence de pression partielle de dioxine entre les deux côtés de la membrane.

Cette relation ne dépend pas d'autres paramètres extérieurs. Ainsi, pour une même membrane, la vitesse dépend uniquement de P_1 . Comme cette dernière valeur est directement reliée à la diffusion, par le biais de la loi de Fick (49). Le taux de génération dépend alors majoritairement du phénomène de diffusion, ce qui permet d'assimiler ce système à un système de génération par diffusion.

4.5 Détermination des paramètres expérimentaux

Les paramètres P_1 et D_{exp} sont déterminés à partir des données expérimentales.

Le flux de dioxine est considéré comme constant. La quantité de dioxine par unité de surface et de temps est la même, que se soit à travers la membrane poreuse ou le long du vial de génération. Le flux émanant de la cellule est connu grâce à la quantification du taux de génération. Il est alors possible de remonter à la pression partielle de dioxine P_1 , par la relation de Hagen-Poiseuille (52). Une fois P_1 déterminé, le coefficient de diffusion est déterminé par le biais de la loi de Fick (49). Ces données sont calculées pour chaque série et la valeur du coefficient de diffusion est comparée à celle déterminée par calcul par la relation de Gilliland (50). Les résultats obtenus sont exposés dans le Tableau 4-4.

Nature du gaz	Pression [Pa]	Température [K]	q_D [mg.min ⁻¹]	P_1 [Pa]	D_{exp} [m ² .s ⁻¹]	$D_{théo}$ [m ² .s ⁻¹]
Diazote	2.10 ⁵	348	1,50.10 ⁻⁵	1,47.10 ⁻⁶	3,48.10 ⁻⁶	5,28.10 ⁻⁶
Diazote	2.10 ⁵	353	2,40.10 ⁻⁵	2,41.10 ⁻⁶	3,36.10 ⁻⁶	5,39.10 ⁻⁶
Diazote	2.10 ⁵	358	3,40.10 ⁻⁵	3,49.10 ⁻⁶	2,90.10 ⁻⁶	5,51.10 ⁻⁶
Diazote	2.10 ⁵	363	3,00.10 ⁻⁵	3,16.10 ⁻⁶	1,59.10 ⁻⁶	5,62.10 ⁻⁶
Diazote	2.10 ⁵	368	6,10.10 ⁻⁵	6,58.10 ⁻⁶	2,03.10 ⁻⁶	5,74.10 ⁻⁶
Diazote	2.10 ⁵	373	1,70.10 ⁻⁴	1,88.10 ⁻⁵	3,59.10 ⁻⁶	5,86.10 ⁻⁶
Diazote	1.10 ⁵	368	2,01.10 ⁻⁴	4,33.10 ⁻⁵	6,67.10 ⁻⁶	1,13.10 ⁻⁵
Hélium	2.10 ⁵	368	2,78.10 ⁻⁴	3,38.10 ⁻⁵	9,24.10 ⁻⁶	2,38.10 ⁻⁵

Tableau 4-4 : Détermination de P_1 et du coefficient de diffusion

Les coefficients de diffusion obtenus expérimentalement sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus à partir des caractéristiques physiques des gaz. L'écart entre ces deux valeurs est dû à l'estimation faite sur la géométrie du vial. En prenant la surface des pores de la membrane comme surface de transfert de la dioxine, la cellule de génération est réduite à un cylindre de la hauteur actuelle du vial mais d'un diamètre égal à la surface des pores, alors que la géométrie de la cellule est plus complexe. Ainsi, dans la suite des calculs, le coefficient de diffusion théorique sera utilisé.

4.6 Détermination du taux de génération théorique

Le système de génération mis en place est dépendant de différents paramètres. La température, la pression et la nature du gaz vecteur ont une influence sur le taux de génération. Le débit du gaz vecteur n'a pas d'influence sur le taux de génération dans la mesure où celui-ci permet de renouveler assez rapidement le gaz contenu dans l'enceinte en verre pour assurer une pression partielle de dioxine nulle. De plus, dans le paragraphe 4.4, il a été montré que le système de génération est basé sur la diffusion. Le modèle à diffusion, décrit dans le paragraphe 1.2.2 et par

l'équation (43) peut potentiellement prévoir le taux de génération de dioxine pour chaque combinaison de nature du gaz, pression et température. Les résultats du taux de génération calculés à partir des données expérimentales (q_D expérimental) sont comparés à ceux calculés à partir des données théoriques (q_D théorique) dans le Tableau 4-5, le Tableau 4-6 et le Tableau 4-7.

T [K]	q_D expérimental [mg.min ⁻¹]	q_D théorique [mg.min ⁻¹]
348	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$
353	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$
358	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$
363	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$8,49 \cdot 10^{-5}$
368	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$
373	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4-5 : Résultats de génération pour une variation de température (N₂, 2 bars)

P [bar]	q_D expérimental [mg.min ⁻¹]	q_D théorique [mg.min ⁻¹]
1	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$
2	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4-6 : Résultats de génération pour une variation de pression (N₂, 95 °C)

Gaz	q_D expérimental [mg.min ⁻¹]	q_D théorique [mg.min ⁻¹]
He	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-4}$
N ₂	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4-7 : Résultats de génération pour une variation de nature de gaz (2 bars, 95 °C)

Dans tous les cas, les taux de génération calculés et expérimentaux varient de la même façon, même si il y a jusqu'à un ordre 4 entre les deux valeurs. Ces mêmes écarts sont observés entre les valeurs de $D_{\text{héo}}$ et D_{exp} . Les causes de ces écarts ont été données dans le paragraphe précédent (paragraphe 4.5). Même si la relation d'un système à diffusion n'est pas la plus adaptée, elle permet d'avoir une première approximation lors d'un changement de paramètre et d'avoir une estimation du taux de génération.

5 Perspectives et amélioration du système de génération

Actuellement, le système mis en place permet de contrôler et d'anticiper la concentration de 2,3-DCDD en phase gazeuse, ainsi que d'obtenir un taux de génération stable. Cependant, le système de split composé d'une vanne à pointeau n'est pas le plus optimal. En effet, ce système n'est pas stable. C'est pourquoi cette vanne vient d'être remplacée par un débitmètre équipé d'une vanne ajustable. De plus, actuellement, le système de génération est dédié à la génération de 2,3-DCDD diluée dans l'azote. Lors des études suivantes, il est nécessaire de confirmer la

sélectivité d'adsorption de la FAU [NaX] et donc une source de 1,2,3,4-TCDD en phase gazeuse doit être mise en place. De plus, afin de s'approcher le plus possible des effluents gazeux en sortie d'usine d'incinération, la matrice gazeuse doit être complexifiée.

5.1 Contrôle de la concentration et du débit de sortie

Afin de faire varier un seul paramètre à la fois, l'utilisation des débits de split et de dilution s'avère nécessaire. En effet, si le taux de génération q_D reste constant même en cas de variation du débit de génération, la concentration va varier et il est important de pouvoir prévoir et contrôler le débit et la concentration. Les différents rapports de débit permettent alors soit d'obtenir un débit de sortie constant, tout en faisant varier la concentration de dioxine, soit d'avoir une même concentration de dioxine pour différents débits de sortie. La vanne à pointeau précédemment en place est remplacée par un débitmètre équipé d'une vanne de régulation Bronkhorst. Ce débitmètre permet de compenser les variations de débit ou de pression lors de l'utilisation des vannes qui permettent de diriger le flux en sortie de générateur. Cet ensemble est placé en dehors de l'enceinte thermostatée et est prévu pour minimiser les problèmes de condensation de la dioxine.

Les débits et concentrations qui pourront être obtenus sont détaillés dans le Tableau 4-8.

Débit de génération [mL.min ⁻¹]	Débit de split [mL.min ⁻¹]	Débit de dilution [mL.min ⁻¹]	Débit de sortie [mL.min ⁻¹]	Concentration en sortie [µg.m ⁻³]
Pour un débit de sortie constant				
200	0	0	200	277
200	40	40	200	222
200	80	80	200	166
200	120	120	200	111
200	140	140	200	83
200	160	160	200	55
200	180	180	200	28
200	200	200	200	0
Pour une concentration de dioxine constante				
200	100	100	200	139
175	98	98	175	139
150	93	93	150	140
100	75	75	100	139
75	61	61	75	138

Tableau 4-8 : Variation de débit / de concentration

Ainsi en jouant sur les différents débits, il est possible de couvrir une gamme de concentration de 1050 à 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour des débits de 50 à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ces concentrations et débits sont prévus pour la 2,3-DCDD, mais afin de pouvoir déterminer les effets de compétition d'adsorption, d'autres congénères de dioxine doivent être disponibles.

5.2 Génération en phase gazeuse de 1,2,3,4-TCDD

La 1,2,3,4-TCDD présente un point d'ébullition à 413 °C et une pression de vapeur saturante de $1,16\cdot 10^{-6}$ Torr à 25 °C [CAS].

Les essais de génération à 95 °C, sous flux d'azote ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à une pression de 2 bars ont donné des taux de génération beaucoup plus faibles que pour la 2,3-DCDD aux mêmes conditions (voir Figure 4-9).

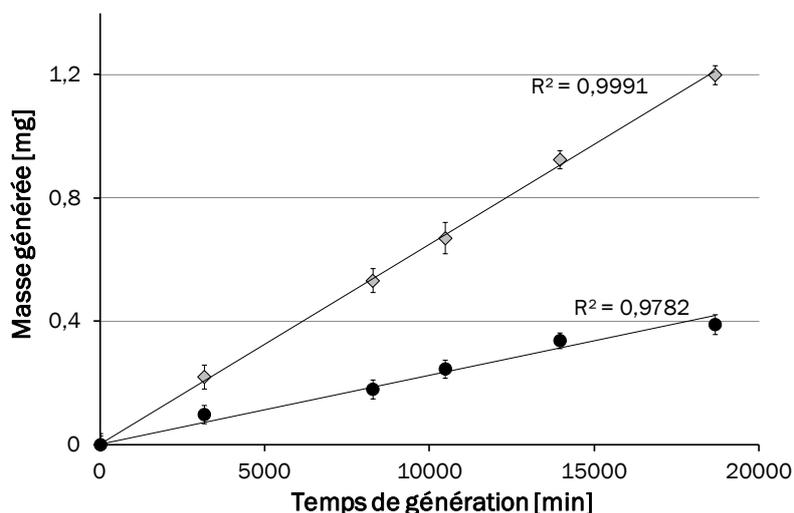


Figure 4-9 : Taux de génération de la 2,3-DCDD (triangles gris) et la 1,2,3,4-TCDD (cercles noirs) à 95 °C, 2 bars, $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote.

Le taux de génération obtenu est de $2,24\cdot 10^{-5} \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ($3,73\cdot 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$), pour un taux de $6,49\cdot 10^{-5} \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1,08\cdot 10^{-12} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$) pour la 2,3-DCDD (la génération a été réalisée simultanément, dans la même enceinte de génération avec une cellule pour chaque dioxine). Néanmoins, le taux de génération est linéaire et stable. Pour obtenir un taux de génération équivalent à celui de la 2,3-DCDD, il est nécessaire de jouer soit sur la température de génération, soit sur la nature du gaz vecteur. Ainsi, il a été déterminé qu'une température supérieure à 120 °C est nécessaire pour avoir un taux de génération de 1,2,3,4-TCDD du même ordre de grandeur que celui de la 2,3-DCDD. Si la génération est réalisée avec de l'hélium en gaz vecteur au lieu de l'azote, la température de l'enceinte devra être maintenue entre 115 et 120 °C.

Une deuxième enceinte thermostatée est nécessaire, comportant elle aussi deux enceintes (génération et dilution) pour permettre de réaliser des expériences de sélectivité. De plus, il est préférable de maintenir l'azote comme gaz vecteur. L'azote est moins onéreux que l'hélium, de plus, lors de la complexification de la matrice gazeuse il est préférable de garder un gaz majoritaire dans l'atmosphère.

5.3 Complexification de la matrice

En sortie d'incinération, les effluents ne sont pas composés uniquement d'azote. Ces effluents sont humides, contiennent de l'oxygène, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone ainsi que d'autres polluants tels que les métaux lourds, les NO_x, les gaz acides...

Dans un premier temps, au vu de l'hydrophilie de la FAU [NaX], il sera préférable de mener les études en air sec. De plus, dans un souci de facilité de manipulation seuls les composants majeurs de la matrice devront être ajoutés.

Les émissions font suite à une combustion, les gaz retrouvés sont alors principalement du N₂, de l'O₂ et du CO₂. Ainsi, il est préférable dans un premier temps d'ajouter uniquement ces deux gaz en sortie de génération, ainsi que de réchauffer les gaz avant de les mélanger au flux gazeux de dioxines afin d'éviter toute re-condensation due à l'écart de température. Pour contrôler le débit de ces gaz, des débitmètres de type EL-Flow, de la société Bronkhorst, spécialement calibré pour ces gaz devront être mis en place. Le taux d'oxygène peut être fixé à 11 %, car lors des calculs des normaux mètres cubes, la concentration est ramenée à ce taux.

La manipulation de ces gaz entraîne des contraintes dues à leur nature. Elle nécessite la mise en place d'un système de ventilation de la pièce ainsi que d'une mesure de l'atmosphère, afin de s'assurer que le taux d'O₂ reste compris entre 18 et 22 % [Air Liquide a, b].

Des études préliminaires peuvent être menées avec de l'air sec comprimé à la place du flux d'azote. Ainsi, l'influence d'un mélange N₂/O₂ pourra être estimée sur la génération des dioxines ainsi que sur l'adsorption sur les zéolithes.

6 Conclusion

Le système de génération mis en place permet d'obtenir un gaz pollué en dioxine gazeuse, avec une concentration stable, constante et ajustable. Il est basé sur un système à diffusion, et bien que le capillaire généralement en place soit remplacé par une membrane poreuse, le taux de génération obtenu peut être anticipé lors d'un changement de paramètre. La perte de masse de cette cellule, évaluée par gravimétrie, permet d'obtenir le taux de génération ainsi que la concentration avec précision. Bien qu'environ quatre heures soient nécessaires pour garantir un

taux de génération stable, une cellule de génération peut être utilisée jusqu'à trois semaines, ce qui permet d'effectuer une série de prélèvements en étant assuré que la génération se fasse façon constante. De plus, le système développé avec des différents débitmètres, permet d'avoir une gamme de concentration importante, de 1050 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, avec différents débits de sortie.

Ce système est évolutif ; ainsi d'autres gaz peuvent être ajoutés à l'azote afin de déterminer l'influence d'un mélange gazeux sur la génération et l'adsorption. L'ajout d'une deuxième étuve permettra de générer une deuxième dioxine pour mettre en lumière la sélectivité d'adsorption de la FAU [NaX] en phase gazeuse.

7 Références bibliographiques

Air Liquide a Air Liquide « Sécurité gaz » [En ligne] Consulté le 30/11/2012

http://www.airliquidesante.fr/file/otherement/pj/securite_gaz6556.pdf

Air Liquide b Air Liquide, Fiche de données de sécurité, 2011, 8 p [En ligne] Consulté le 30/11 :2012

<http://www.quickfds.com/out/16407-75615-16127-016802.pdf>

Barko 1998 Barko, G. and Hlavay, J. "Development of a calibration instrument for the dynamic generation of organic vapors," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* (360), 1998, pp. 119-121.

Baratt 1981 Barratt, R. "The preparation of standard gas mixtures – A review," *The Analyst* (106), 1981, pp. 817-849.

CAS Chemical Abstract Service, a division of the American Chemical Society. SciFinder [en ligne] <http://www.cas.org/products/scifindr/index.html?WT.mc_id=hometosf> Consulté le 30/11/2012

Cozic 2004 Cozic, R. "Développement d'un analyseur de gaz transportable :couplage thermodésorbteur / micro-chromatographe /spectromètre de masse (m-TD / m-CG / SM) – Application a l'analyse en ligne des composés organiques volatils à l'état de traces", 2004 ; Université Claude Bernard Lyon 1.

Denis 2012 Denis, I., Locoge, N. and Galoo, J.-C. "Etude de la mise au point de la mesure des COV oxygénés", Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement.

Desauziers 2004 Desauziers, V. "Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring," *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (23:3), 2004, pp. 252 - 260.

Fuller 1966 Fuller, E. N., Schettler, P. D. and Giddings, J. C. "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," *Industrial & Engineering Chemistry* (54), 1966, pp. 19-27.

Gautrois 1999 Gautrois, M. and Koppmann, R. "Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements," *Journal of Chromatography A* (848:1-2), 1999, pp. 239 - 249.

Gilliland 1934 Gilliland, E. "Diffusion coefficients in gaseous systems," *Industrial and engineering chemistry* (26), 1934, pp. 681-685.

Godin 1978 Godin, J. and Boudene, C. "Nouvelle méthode de préparation de tubes à permeation," *Analytica Chimica Acta* (96), 1978, pp. 221-223.

Gorlo 1997 Gorlo, D., Wolska, L., Zygmunt, B. and Namieśnik, J. "Calibration procedure for solid phase microextraction-gas chromatographic analysis of organic vapours in air," *Talanta* (44:9), 1997, pp. 1543 - 1550.

Helmig 2003 Helmig, D., Revermann, T., Pollmann, J., Kaltschmidt, O., Hernández, A. J., Bocquet, F. and David, D. "Calibration system and analytical considerations for quantitative sesquiterpene measurements in air," *Journal of Chromatography A* (1002:1-2), 2003, pp. 193 - 211.

Huang 2010 Huang, R.-J. and Hoffmann, T. "Diffusion technique for the generation of gaseous halogen standards," *Journal of Chromatography A* (1217:13), 2010, pp. 2065 - 2069.

ISO 6145-8:2005 "Analyse des gaz – Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques – Partie 8: Méthode par diffusion"(ISO 6145-8:2005), Organisation Internationale de Normalisation, Organisation Internationale de Normalisation, 2005.

ISO 6145-4:2004 "Analyse des gaz – Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques – Partie 4: Méthode continue par seringue

d'injection"(ISO 6145-4:2004), Organisation Internationale de Normalisation, Organisation Internationale de Normalisation, 2004.

ISO 6145-10:2002 "Analyse des gaz – Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques – Partie 10: Méthode par perméation"(ISO 6145-10:2002), Organisation Internationale de Normalisation, Organisation Internationale de Normalisation, 2002.

Jager 2004 Jager, R., Schneider, A. M., Behrens, P., Henkelmann, B., Schramm, K.-W. and Lenoir, D. "Selective Adsorption of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans by the Zeosils UTD-1, SSZ-24, and ITQ-4," *Chemistry - A European Journal* (10:1), 2004, pp. 247–256.

Koziel 2004 Koziel, J. A., Martos, P. A. and Pawliszyn, J. "System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices," *Journal of Chromatography A* (1025:1), 2004, pp. 3 - 9.

Lanteri 2009 Lanteri, Y. "Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques", 2009.

Li 2004 Li, X.-W., Shibata, E., Kasai, E. and Nakamura, T. "Vapor pressures and enthalpies of sublimation of 17 polychlorinated dibenzo-p-dioxins and five polychlorinated dibenzofurans," *Environmental Toxicology and Chemistry* (23), 2004, pp. 348-354.

Lucero 1971 Lucero, D. P. "Performance characteristics of permeation tubes," *Analytical Chemistry* (43), 1971, pp. 1744-1749.

Millipore Mitex Membrane Filter Product family information. [En ligne] Consulté le 19/11/2012
<http://www.millipore.com/catalogue/item/lcwp04700>

Martos 1997 Martos, P. A. and Pawliszyn, J. "Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating," *Analytical Chemistry* (69:2), 1997, pp. 206-215.

Mercury 2010 Mercury, M. "Etude de méthodes et moyens d'adsorption/désorption pour l'analyse en ligne de traces de dioxines/furannes à l'émission de sources fixes", 2010, Université de Provence.

Mermoud 2006 Mermoud, A., Cours de physique du sol : Aération du sol. (2006) École polytechnique fédérale de Lausanne. [En ligne] Consulté le 18/11/2011.

<http://echo.epfl.ch/files/content/sites/echo/files/shared/PDF/07->

[A%C3%A9ration%20du%20sol,%20R%C3%A9gime%20de%20l'eau%20au%20champ.pdf](http://echo.epfl.ch/files/content/sites/echo/files/shared/PDF/07-A%C3%A9ration%20du%20sol,%20R%C3%A9gime%20de%20l'eau%20au%20champ.pdf)

O'Keeffe 1966 O'Keeffe, A. E. and Ortman, G. C. "Primary standards for trace gas analysis," *Analytical Chemistry* (38), 1966, pp. 760-763.

Owlstone Nanotech Inc Boyle, B. "Generating calibration gas standards with OVG-4 and permeation tubes", Rapport Technique, Owlstone Nanotech Inc.

Possanzini 2000 Possanzini, M., Palo, V. D., Brancaleoni, E., Frattoni, M. and Ciccioli, P. "Dynamic system for the calibration of semi-volatile carbonyl compounds in air," *Journal of Chromatography A* (883:1-2), 2000, pp. 171 - 183.

Ramakrishna 2011 Ramakrishna, R., Ma, Z., Matsuura T. (2011) *Polymer Membranes in Biotechnology: Preparation, Functionalization and Application*, Imperial College Press.

Rordorf 1986 Rordorf, B. "Thermal properties of dioxines, furans and related compounds," *Chemosphere* (15), 1986, pp. 1352-1332.

Ryan 2005 Ryan, S. P., Gullett, B. K., Tabor, D., Oudejans, L. and Touati, A. "Determination of the vapor pressures of select polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans at 75-275 °C," *Chemical Engineering Science* (60:3), 2005, pp. 787 - 796.

Sun 2004 Sun, L-M., Thonnellier, J-Y., « Perméation gazeuse », *Techniques de l'Ingénieur* (j2810), 2004.

Susaya 2011 Susaya, J., Kim, K.-H., Cho, J. W. and Parker, D. "The use of permeation tube device and the development of empirical formula for accurate permeation rate," *Journal of Chromatography A* (1218:52), 2011, pp. 9328 - 9335.

Temime 2002 Temime, B., Francois, S., Monod, A. and Wortham, H. "An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder," *Environmental Pollution* (120:3), 2002, pp. 609 - 616.

Thorenz 2012 Thorenz, U. R., Kundel, M., Müller, L. and Hoffmann, T. "Generation of standard gas mixtures of halogenated, aliphatic, and aromatic compounds and prediction of the individual output rates based on molecular formula and boiling point" *Anal Bioanal Chem* (404), 2012, pp. 2177–2183.

Torres 1981 Torres, L., Mathieu, J., Frikha, M. and Namiesnik, J. "Stabilization of a standard gas mixture generator with diffusion tubes," *Chromatographia* (14), 1981, pp. 712-713.

Tumbiolo 2005 Tumbiolo, S., Vincent, L., Gal, J.-F. and Maria, P.-C. "Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis," *The Analyst* (130), 2005, pp. 1369-1374.

US EPA US EPA, Environment Protection Agency "EPA On-line Tools for Site Assessment Calculation" [En ligne] Consulté le 30/11/2012

<http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion.html>

Wang 2009 Wang, J., Tuduri, L., Mercury, M., Millet, M., Briand, O. and Montury, M. "Sampling atmospheric pesticides with SPME: Laboratory developments and field study," *Environmental Pollution* (157:2), 2009, pp. 365 - 370.

Wesselingh 2000 Wesselingh, J. and Krishna, R. *Mass transfer in multicomponent mixtures*, Delft University Press, 2000.

Sommaire du chapitre 5

1	Adsorption en laboratoire	183
1.1	Dispositif d'adsorption et d'analyse	183
1.1.1	Adsorption en ligne et thermo-désorption	183
1.1.2	Dispositif TD/GC/MS.....	183
1.2	Tubes adsorbants.....	185
1.2.1	Tube en acier inoxydable	185
1.2.2	Tube en verre	186
1.2.3	Préparation.....	187
1.2.4	Conditionnement et régénérations	188
1.3	Étalonnage.....	188
1.3.1	Choix de la méthode d'étalonnage.....	189
1.3.2	Solutions étalons.....	189
1.3.3	Introduction des solutions étalons	190
1.3.4	Obtention des courbes d'étalonnage	191
1.4	Adsorption des dioxines phase gazeuse.....	193
1.4.1	Protocole expérimental	193
1.4.2	Résultats.....	194
1.5	Caractérisation des matériaux utilisés.....	197
1.5.1	Manométrie d'adsorption d'azote et volume microporeux	198
1.5.2	Diffraction de rayons X.....	199
1.5.3	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	200
1.6	Vérification de l'adsorption par spectroscopie UV/VIS	202
1.6.1	Réflectance et relation de Kubelka-Munk	202
1.6.2	Préparation des échantillons et mesures	203
1.6.3	Résultats et discussion	204
1.6.3.1	Spectre de la 2,3-DCDD diluée dans de l'oxyde de magnésium.....	204
1.6.3.2	Adsorption en phase liquide	205
1.6.3.3	Adsorption en phase gazeuse.....	207
1.6.3.4	Quantité adsorbée de dioxine.....	209
1.7	Synthèse des résultats et perspectives	209
2	Adsorption du site : campagne de prélèvement.....	212
2.1	Choix de la méthode de prélèvement	212
2.2	Adaptation du système de prélèvement	213
2.3	Préparation du dispositif : verrerie et adsorbants.....	214
2.3.1	Première campagne de prélèvement.....	215
2.3.2	Seconde campagne de prélèvement	215
2.4	Extraction/purification et identification/quantification	215
2.4.1	Première campagne de prélèvement.....	216
2.4.2	Seconde campagne de prélèvement	216

2.5	Prélèvements sur site	217
2.5.1	Mesures complémentaires au prélèvement des dioxines	218
2.5.1.1	Mesure des composés gazeux.....	218
2.5.1.2	Mesure de l'humidité	218
2.5.1.3	Mesure du débit	219
2.5.2	Prélèvement des dioxines : première campagne de prélèvement	220
2.5.3	Prélèvement des dioxines : seconde campagne de prélèvement	221
2.6	Résultats	222
2.6.1	Première campagne de prélèvement.....	222
2.6.2	Seconde campagne de prélèvement	226
3	Conclusion	229
4	Références bibliographiques	229

Chapitre 5 –

Étude d'adsorption en laboratoire et sur site

1 Adsorption en laboratoire

1.1 Dispositif d'adsorption et d'analyse

Le système utilisé est décrit au Chapitre 2. Il comprend un dispositif d'adsorption en ligne et de thermo désorption mis en place par la société Antélia, en complément d'un noyau analytique TD/GC/MS. Il est alimenté par le générateur de flux de gaz pollué : un gaz vecteur de diazote avec de la dioxine en phase gaz à des concentrations choisies (voir Chapitre 4).

1.1.1 Adsorption en ligne et thermo-désorption

Dans la phase adsorption en ligne, le flux de gaz pollué issu du générateur est dirigé vers le tube adsorbant situé dans le four tubulaire (externe au TD/GC/MS) par les lignes de transfert L3 et L4 et à la vanne V1. Ce dispositif d'adsorption en ligne et de thermo désorption est adapté à la fois pour satisfaire le transport des flux gazeux contenant de la dioxine et pour thermodésorber la dioxine des zéolithes à des hautes températures au niveau du four externe. Afin de limiter la condensation de la dioxine, les lignes de transfert et la vanne sont maintenues à 250 °C. Différents adsorbants sont utilisés pour ces études.

1.1.2 Dispositif TD/GC/MS

Les désorptions ont lieu dans le thermo-désorbeur, d'une manière traditionnelle, même si le flux désorbé n'est pas directement injecté du TD au GC/MS ; la ligne de transfert initiale du TD (LP) est connectée à la vanne V3 reliée aussi à la ligne L6 qui conduira le flux désorbé au GC/MS. La longueur de capillaire en silice désactivée à traverser est doublée entraînant des pertes de charge plus importantes. La pression en sortie du TD doit être supérieure à celle du GC d'au moins 7 PSI (environ 0,5 bar) pour éviter toute rétrodiffusion.

Le four permettant de réaliser la désorption primaire inclus dans le TD n'est pas le plus adapté à la thermo-désorption des molécules piégées sur des zéolithes : la température de désorption est limitée à 400 °C. C'est cette température maximale qui est utilisée pour les tubes contenant les

adsorbants zéolithiques. Les tubes sont alors thermo-désorbés plusieurs fois, jusqu'à ce que l'aire du composé d'intérêt soit inférieure à 1% de celle obtenue lors de la première thermo-désorption. La température de désorption est directement reliée à l'enthalpie d'adsorption du couple adsorbant/adsorbat. Guan *et al.* [Guan 2005] ont montré que la désorption de dibenzo-*p*-dioxine adsorbée sur une zéolithe de type FAU [NaY] est réalisée à une température de 450 °C tandis que la même dioxine piégée dans une zéolithe modernite est relâchée pour 470 °C.

Xi *et al.* [Xi 2003] ont estimé les températures de désorption de dibenzofuranne pour différentes zéolithes. Les températures de désorption trouvées sont comprises entre 370 et 650 °C.

C'est pourquoi nous avons choisi de nous placer à la plus haute température possible, soit 400 °C.

Les tubes contenant du Tenax TA sont, quant à eux, désorbés à 300 °C, cet adsorbant ne pouvant pas être utilisé à des températures plus élevées. Ces tubes sont aussi désorbés plusieurs fois, avec les mêmes précautions que pour les tubes de zéolithe. Ces températures ont été choisies afin d'obtenir la meilleure désorption possible.

Les conditions expérimentales du TD/GC/MS sont décrites dans le Tableau 5-1.

Système	Élément	Température [°C]	Débit [mL.min ⁻¹]	Pression [PSI]	Temps [min]
TD	Désorption primaire	300 pour Tenax 400 pour zéolithe	35		30 pour Tenax 40 pour zéolithe
	Désorption secondaire	Focalisation :10 Désorption : 300 Rampe :40°C.s ₁	Focalisation : 35 Désorption : 62 inlet split : 0 outlet split : 27		5 [min]
	Vanne	250			
	Ligne de transfert	250	35	44	
GC	Injecteur	250	Rapport de split = 28		
	Colonne	60 20 °C.min ⁻¹ 300		18	10 10
MS	Ligne de transfert	250			
	Source EI	200			
Baie	Boîtier de vannes	250			
	L6	270	34		
	Lignes de transfert sauf L6 (quand utilisé)	250	variable		

Tableau 5-1 : Conditions opératoires du système analytique

1.2 Tubes adsorbants

L'influence de la nature du tube est évaluée puis la préparation des tubes est détaillée.

1.2.1 Tube en acier inoxydable

Les tubes généralement utilisés en thermo-désorption sont en acier inoxydable. Ces tubes présentent l'avantage de minimiser les interactions avec la plupart des adsorbats et sont faciles d'utilisation. En effet, ce type de tubes est résistant et ne se brise pas en cas de chute. Cependant, dans le cas de tubes pré-rempli, tout choc peut entraîner une dislocation de l'adsorbant et, de ce fait, créer des failles entraînant un chemin préférentiel pour le flux contenant l'adsorbat, perturbant l'adsorption. Ce type de tube peut être bouché par deux

bouchons à vis, l'étanchéité étant assurée par une ferrule en PTFE et le lit adsorbant peut être maintenu par des grilles.

Cependant, lors de tests préliminaires, il a été montré qu'une majeure partie de la dioxine s'adsorbait sur les parois du tube en inox plutôt que sur l'adsorbant. L'adsorption de dioxine en phase gazeuse a été réalisée avec un tube en inox rempli de 200 mg de d'extrudés de FAU [NaX], régénérés pendant 4 heures à 320 °C, maintenus par une grille en inox et avec un tube en inox vide équipé d'une grille. Ces deux tubes ont été placés en sortie de générateur, l'un après l'autre, pendant une minute. Le flux de dioxine présente une concentration de 437 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, la quantité de dioxine traversant les tubes est donc de 65,5 ng. Ces deux tubes ont ensuite été thermo-désorbés. Les aires de pic chromatographique correspondant à l'ion moléculaire de la 2,3-DCDD ont été relevées pour les deux cas (cf. Tableau 5-2).

Tube	Aire totale
Extrudés FAU [NaX] avec liant	1 110 199
Tube inox vide	1 814 080

Tableau 5-2: Comparaison d'adsorption de dioxine entre tube vide en inox et tube contenant des extrudés de zéolithe de FAU [NaX]

Les valeurs d'aires obtenues suite à l'analyse TD/GC/MS montrent une adsorption aussi efficace voire meilleure, pour le tube vide que pour le tube contenant des extrudés de zéolithe. L'inox n'est pas un matériau adapté pour l'adsorption de dioxine sur un adsorbant spécifique, puisque cette dernière semble s'adsorber préférentiellement sur la surface du tube. Cet effet a été montré par Gehrke et al. [Gehrke 2001]. Cet effet diminue lorsque le tube est chauffé (250 °C). Les tubes en acier inoxydable ne sont pas les seuls disponibles sur le marché. Aussi, des tubes dédiés à la thermo-désorption en verre sont utilisés pour les essais suivants.

1.2.2 Tube en verre

Les tubes en verre sont acquis vides (Perkin Elmer). Afin de maintenir le lit adsorbant, des tampons de laine de verre sont utilisés. Un tube est rempli avec 200 mg de billes de faujasite avec liant, maintenues avec deux tampons de laine de verre, et un autre est juste rempli de deux tampons de laine de verre. Les deux tubes sont placés en sortie du générateur de dioxine, l'un après l'autre, pendant 3 minutes, sous un débit de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une concentration de 576 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ainsi, la quantité de dioxine en phase gazeuse passée à travers chacun de ces tubes est de 173 ng.

Tube	Aire totale
Billes FAU [NaX] avec liant	4 381 772
Tube verre vide	514 657

Tableau 5-3: Comparaison d'adsorption de dioxine entre tube vide en verre et tube contenant des billes de zéolithe de FAU [NaX]

De la dioxine est piégée par le tube en verre vide, mais d'une manière moins importante que pour le tube rempli d'adsorbant zéolithique (moins de 15 % en aire). Les interactions entre dioxine et verre semblent moins importantes qu'entre dioxine et acier inoxydable. Le verre est d'ailleurs préféré à l'inox pour le préleveur sur site détaillé dans la norme NF EN 1948-1.

La laine de verre est considérée comme un adsorbant [Woolfenden 2010b], avec une surface spécifique inférieure à 5 m².g⁻¹. Sa force d'adsorption est estimée comme très faible (celle du Tenax TA est donnée comme faible), mais les tampons placés dans le tube vide peuvent aussi jouer le rôle d'adsorbant.

Les tubes en verre présentent un diamètre interne inférieur à celui des tubes en inox (4 mm au lieu de 5 mm) et sont fragiles, leur manipulation reste délicate. Par la suite, ces tubes pourront être remplacés par des tubes dédiés à l'adsorption en Silcosteel. Ces tubes, basés sur les tubes en acier inoxydable, présentent un diamètre interne de 5 mm et sont résistants. Leur surface interne est recouverte d'une couche de silice, permettant de rendre inerte la surface du tube en contact avec l'adsorbant [Woolfenden 2010a].

Les études d'adsorption présentées dans ce mémoire ont été menées avec des adsorbants conditionnés dans des tubes en verre, maintenus par deux tampons de laine de verre.

1.2.3 Préparation

Le remplissage des tubes doit se réaliser toujours de la même façon afin de garantir au maximum la répétabilité de l'adsorption.

Les adsorbants utilisés pour ces études sont des billes de FAU [NaX]. Ce choix de matériaux et de forme découle de l'affinité entre la faujasite NaX et la dioxine 2,3-DCDD et des études en écoulement de flux gazeux où l'importance d'une mise en forme régulière a été mise en lumière.

Nous utilisons deux sortes de billes :

- billes de FAU [NaX] sans liant, d'un diamètre de 1,2 mm, synthétisées par l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Université de Haute Alsace,
- billes de FAU [NaX] avec liant, d'un diamètre de 1,8 mm, disponibles chez Sigma Aldrich.

Les extrudés de FAU [NaX] avec liant n'ont pas été retenus, leur forme étant trop éloignée de la sphéricité, leur taille trop dispersée et trop importante par rapport au diamètre du tube. Afin de comparer les résultats obtenus avec ces adsorbants zéolithiques, les études d'adsorption sont aussi réalisées avec des tubes en verre remplis de Tenax TA (60-80 mesh) provenant de chez

Sigma Aldrich. Le Tenax TA est un adsorbant très largement utilisé en TD/GC/MS et plus particulièrement pour l'adsorption de composés à haut poids moléculaire (n-C7 à n-C26) [Woolfenden 2010b].

Dans un premier temps, tous les tubes en verre sont lavés avec du toluène. Une fois les tubes secs, un premier tampon de laine de verre est placé à l'extrémité du tube. L'adsorbant est pesé, la masse introduite doit être de 200 ± 15 mg. Il est ensuite placé dans le tube. Dans le cas d'adsorbant poudreux, tel que le Tenax TA, l'échantillon est introduit avec une attention particulière ; la masse totale n'est pas introduite en une seule fois. L'introduction est fractionnée en trois temps. Après chaque ajout, le tube est tapoté, passé au vortex et l'empilement compact est obtenu à l'aide d'un stylo vibrant appliqué sur les parois du tube. Ceci a pour but d'assurer une compacité constante du lit et d'éviter toutes fractures qui seraient à l'origine d'un chemin préférentiel pour le flux lors de l'adsorption. Ensuite le deuxième tampon est placé, de façon à maintenir un lit fixe.

1.2.4 Conditionnement et régénérations

Les adsorbants zéolithes utilisés sont tous à base de FAU [NaX] qui présente une nature hydrophile. L'eau potentiellement présente dans les micropores de la zéolithe doit être éliminée afin de ne pas limiter l'adsorption des dioxines. Pour cela, une fois remplis, les tubes sont conditionnés pendant 6 heures à 320 °C, sous flux de diazote (débit minimal de 40 mL.min⁻¹) dans un Régénérateur Thermique d'Adsorbant (RTA) fabriqué par Tera Environnement. Lors des régénérations de tube, les mêmes conditions sont appliquées. Les tubes contenant un adsorbant polymérique (Tenax TA) sont conditionnés lors de la première utilisation du tube à 320 °C pendant 15 min sous un flux de 40 mL.min⁻¹ minimum de diazote, puis à 300 °C pendant 4 heures toujours sous flux. Par la suite, ce type d'adsorbant sera régénéré à 300 °C pendant 4 heures.

1.3 Étalonnage

Pour déterminer la quantité de dioxine adsorbée lors des essais en adsorption gazeuse, le système analytique doit être étalonné. Un étalonnage de l'appareil par injection directe dans le couplage GC/MS n'est pas satisfaisant ; lors de la thermo-désorption des tubes adsorbants, l'injection se fait en phase gazeuse, après une première désorption, une re-focalisation sur le piège froid, suivi d'une nouvelle désorption thermique. Afin d'être au plus près des conditions en flux de gaz, l'analyse des étalons est réalisée avec le même système analytique TD/GC/MS.

1.3.1 Choix de la méthode d'étalonnage

La technique la plus simple consiste à déposer un volume connu de solution étalon à l'entrée du tube. Si cette technique convient aux adsorbants sous forme de poudre, et plus particulièrement aux tubes équipés de grilles de maintien de l'adsorbant, elle n'est pas optimale dans notre cas. En effet, les adsorbants utilisés sont sous forme de billes d'un diamètre relativement important (à part le Tenax TA), et sont maintenus par deux tampons de laine de verre. Le dépôt d'une solution liquide peut alors se répartir de différentes manières. La totalité du volume de solution étalon (généralement 1 μ L) est déposée soit sur une particule adsorbante, soit sur la paroi du tube, soit sur la laine de verre. Afin d'éviter ces différences de marquage, il est choisi de simuler une adsorption en flux gazeux. Les solutions étalons sont alors injectées à l'aide d'un système nommé « Calibration Solution Loading Rig » (dénomé par la suite CSLR) de la société Markes (cf. Figure 5-1).

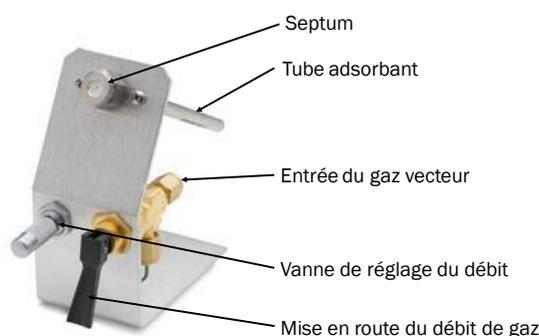


Figure 5-1 : Calibration Solution Loading Rig [Markes]

Le CSLR permet de vaporiser les solutions étalons afin de s'approcher d'une adsorption en phase gazeuse et d'entraîner les composés le long du tube de l'adsorbant grâce à un flux de gaz imposé en entrée du tube adsorbant. Ce dernier est fixé de manière étanche au CSLR par un raccord Swagelok de $\frac{1}{4}$ de pouce. Comme les tubes adsorbants utilisés sont en verre, ce raccord initialement prévu en acier inoxydable est remplacé par un raccord de même type en PTFE ; le risque de casse du tube étant trop important avec un raccord inox. Le gaz utilisé pour la série d'étalonnage est le diazote, provenant d'un générateur d'air/diazote de la marque PEAK. Cette technique d'étalonnage pour la mesure par thermo-désorption est recommandée par la norme US EPA TO-17 de l'Environmental Protection Agency des Etats Unis.

1.3.2 Solutions étalons

Pour obtenir des solutions étalons, de la 2,3-DCDD est dissoute dans de l'isooctane. Une solution mère de 2,3-DCDD est préparée en dissolvant 2,5 mg de dioxine dans 10 mL d'isooctane. Le volume de solvant est déterminé par pesée. Ensuite cinq solutions filles sont

préparées par dilution. La gamme de concentration est de 0,13 à 63 µg.mL⁻¹. Afin d'éviter toute évaporation du solvant entre deux séries d'étalonnage, chaque flacon est fermé de la façon la plus hermétique possible et est conservé à 4 °C. Avant toute utilisation des solutions étalons, les flacons sont agités pour homogénéiser les solutions, laissés 2 heures à température ambiante puis sont pesés afin de recalculer la concentration en dioxine en cas d'évaporation du solvant. La tension de vapeur de la dioxine est extrêmement faible, il n'est donc pas considéré d'évaporation de cette dernière. Les concentrations initiales en 2,3-DCDD sont détaillées dans le Tableau 5-4.

Solution	Concentration [µg.mL ⁻¹]
S 1	63,16
S 2	12,48
S 3	2,61
S 4	0,64
S 5	0,13

Tableau 5-4 : Détails des concentrations des solutions étalons

Une solution de dibenzo-p-dioxine (DD) dans l'isooctane est aussi préparée. Cette solution, d'une concentration de 33,59 µg.mL⁻¹, est utilisée comme étalon interne et sera déposée à la seringue afin de vérifier notre choix de méthode d'étalonnage.

1.3.3 Introduction des solutions étalons

Le tube adsorbant est placé à l'arrière du CSLR, maintenu à l'aide du raccord et d'une bague en téflon pour maintenir l'étanchéité. Le flux de diazote est appliqué et son débit est vérifié en sortie du tube à l'aide d'un débitmètre électronique. Le débit est alors ajusté à 100 mL.min⁻¹. Le débit de gaz est ensuite arrêté. Avec une seringue prévue pour l'injection en chromatographie en phase gazeuse d'un volume total de 10 µL, 5 µL de solution étalon est prélevée. La seringue est piquée à travers le septum. Le débit remis en route, le contenu de la seringue est injecté, et cette dernière est maintenue en place pendant 20 s puis retirée. Le débit est maintenu encore 3 min, afin que la solution diffuse dans tout le lit adsorbant. Tous les tubes sont placés de la même façon afin de repérer le sens d'introduction de la solution étalon.

Ensuite, 0,5 µL de solution de DD est déposée, cette fois à partir d'une seringue d'un volume total de 1 µL, sur le lit adsorbant en prenant soin de bien traverser le tampon de laine de verre.

1.3.4 Obtention des courbes d'étalonnage

Pour chaque adsorbant, la gamme complète de concentration est réalisée, et tous les adsorbants sont isolés de la lumière. Les tubes contenant des zéolithes subissent une désorption de 40 min à 400 °C tandis que ceux contenant du Tenax TA le sont pendant 30 min à 300 °C. Les températures et durées ont été choisies afin d'optimiser la désorption, c'est-à-dire de réduire au maximum le nombre de désorptions nécessaires en restant dans les gammes d'utilisation des adsorbants. Dans les deux cas, les tubes d'adsorbant sont rétro-balayés par 35 mL.min⁻¹ d'hélium. Les aires des ions moléculaires de chaque composé étalon (DD et 2,3-DCDD) sont relevées à partir de l'extraction d'ion à partir du TIC (Courant Ionique Total) cse qui permet d'obtenir les courbes d'étalonnage.

Les aires des pics des ions moléculaires ($\frac{m}{z}=184$ pour la DD et $\frac{m}{z}=252$ pour la 2,3-DCDD) sont relevées pour chaque concentration de solution étalon et pour chaque nature de lit adsorbant. Les tubes sont thermo-désorbés plusieurs fois, jusqu'à ce que l'aire du pic de la *é*nième désorption soit inférieure à 1 % de première désorption. Les résultats présentés ici reprennent l'aire totale (addition des aires obtenues pour chaque thermo-désorption) pour chaque solution étalon (2,3-DCDD et DD).

Dans un premier temps, les résultats en aire de l'étalon interne (DD) sont représentés sous forme barre pour chaque adsorbant (voir Figure 5-2), pour les différents tubes étalons. Comme la quantité de DD est toujours la même au sein d'une même série, l'aire des pics doit être constante.

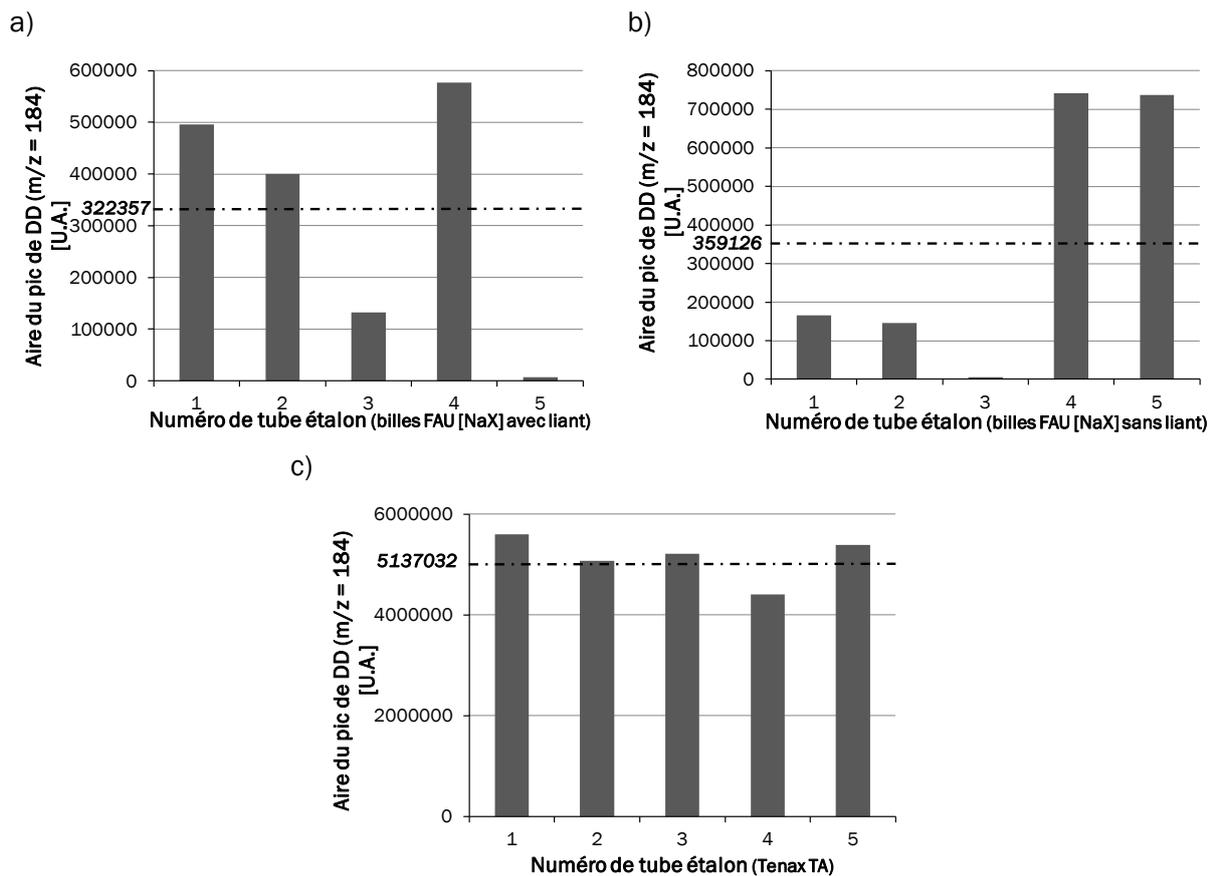


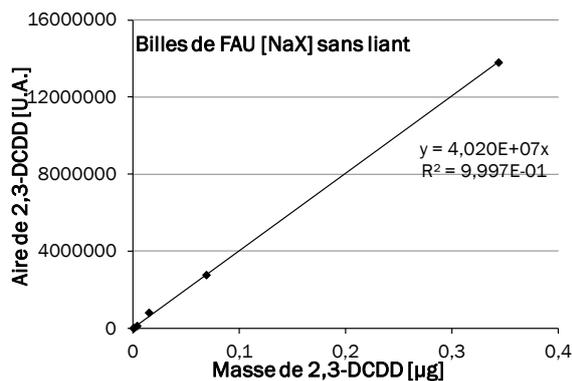
Figure 5-2 : Variation de l'aire obtenue pour l'étalon interne (DD) déposé sur l'adsorbant.

a) billes de **FAU** [NaX] avec liant, b) billes de **FAU** [NaX] sans liant, c) Tenax TA.

La droite en pointillés représente la valeur moyenne pour chaque série.

Pour les tubes étalons contenant du Tenax TA, l'aire des pics associée à la DD varie de $\pm 11\%$, ce qui permet de considérer les aires d'étalon interne comme répétable dans ce cas. Pour les tubes d'adsorbant zéolithiques, l'aire de l'étalon interne n'est pas stable d'un tube à l'autre ; les aires relevées varient de plus de 75 %. L'étalonnage interne par dépôt de la solution par seringue n'est donc pas recommandé pour les tubes contenant des lits adsorbant fait de particules de taille importante. Seul l'étalonnage externe, à partir des résultats obtenus à partir des solutions étalons de 2,3-DCDD sont utilisés.

Les courbes d'étalonnage sont présentées en Figure 5-3.



Nature du lit	Pente	R2
Tenax TA	$1,6 \cdot 10^7$	0,998
Billes FAU[NaX] sans liant	$4,0 \cdot 10^7$	0,997
Billes FAU[NaX] avec liant	$2,2 \cdot 10^7$	0,950

Figure 5-3 : Résultats des étalonnages externes pour les différents lits adsorbants

Les résultats ne présentent pas de barre d'erreur car les droites d'étalonnage ont été réalisées une seule fois. Ils sont par la suite utilisés pour déterminer la quantité de dioxine adsorbée sur les différents lits.

1.4 Adsorption des dioxines phase gazeuse

La concentration de dioxine et le débit du flux gazeux sont connus en sortie du générateur de dioxine. Le flux pollué est amené du générateur vers le tube adsorbant placé dans le four tubulaire externe par les lignes de transfert L4 et L3, et par la vanne V1, située dans la baie chauffée.

1.4.1 Protocole expérimental

Après avoir été régénéré à l'aide du four RTA, les tubes adsorbant sont une première fois analysés par le TD/GC/MS afin de s'assurer qu'ils sont absolument exempts de dioxine. Ces tubes sont ensuite fermés par des bouchons téflon étanche, la partie en verre est entourée de papier d'aluminium, stockés dans un sachet plastique, thermo-soudé de façon à pouvoir disposer des tubes de façon individuelle. Ce sachet est introduit dans un autre sachet, contenant un dessicant changeant de couleur au contact de l'eau. Ainsi, les tubes sont à l'abri de l'humidité.

Pour réaliser les études d'adsorption, les tubes sont extraits un à un. Le tube est placé au niveau du four externe, en sortie de la ligne L3, grâce à un raccord rapide (voir Figure 5-4). La vanne est au départ en position B ; le flux pollué provenant du générateur est dirigé vers l'évent. Puis elle est passée en positions A, le flux pollué traverse le tube adsorbant, pour un temps défini, ensuite la vanne est ramenée à sa position d'origine.

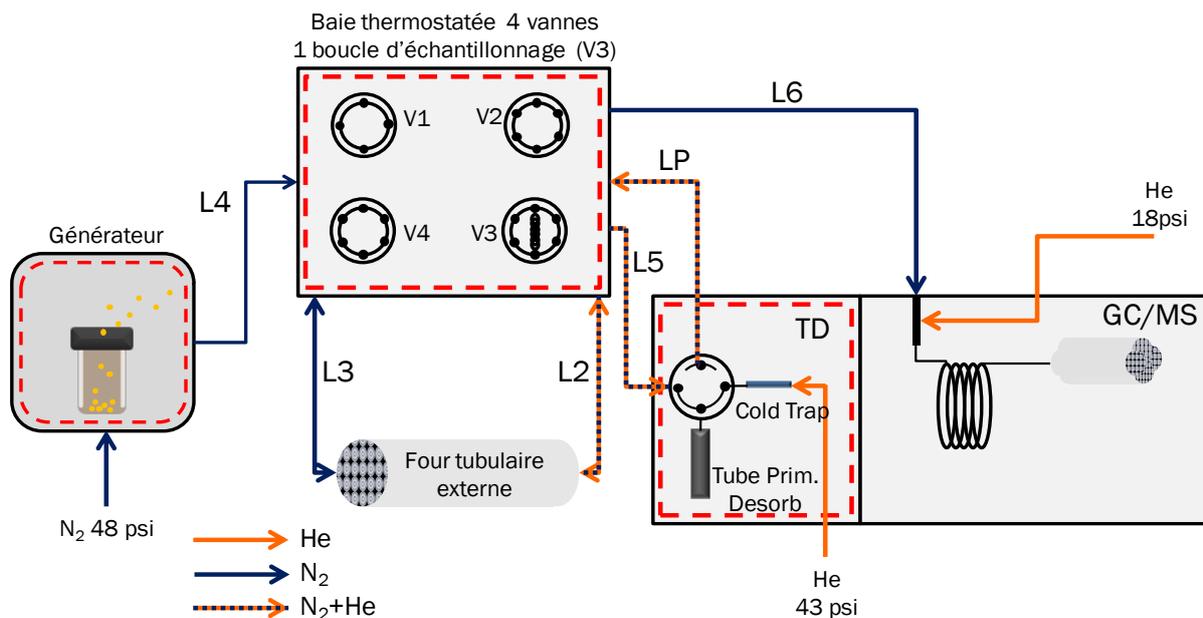


Figure 5-4 : Schéma du système analytique

Pendant le passage du flux pollué, le débit en sortie de tube est mesuré à l'aide d'un débitmètre électronique afin de s'assurer qu'il n'y a pas de fuite au niveau du système de génération. Pour les temps d'adsorption supérieur à 30 min, ce débit est relevé en début et en fin d'adsorption.

Entre la fin de l'adsorption et l'analyse, les tubes sont fermés par des bouchons en téflon et conditionnés de la même façon que les tubes après régénération. Le papier d'aluminium permet d'isoler le lit adsorbant de la lumière, la dioxine étant photosensible.

Les essais d'adsorption sur les différents adsorbants sont réalisés à température ambiante et le débit de dioxine en phase gazeuse est de 50 mL.min⁻¹. Le temps d'adsorption varie de 10 s à 45 min.

La quantité de 2,3-DCDD adsorbée est déterminée à partir de l'analyse TD/GC/MS et des étalonnages précédemment réalisés. La quantité adsorbée est alors déterminée, par adsorbant.

1.4.2 Résultats

Les résultats sont représentés en fonction du volume prélevé sur la Figure 5-5.

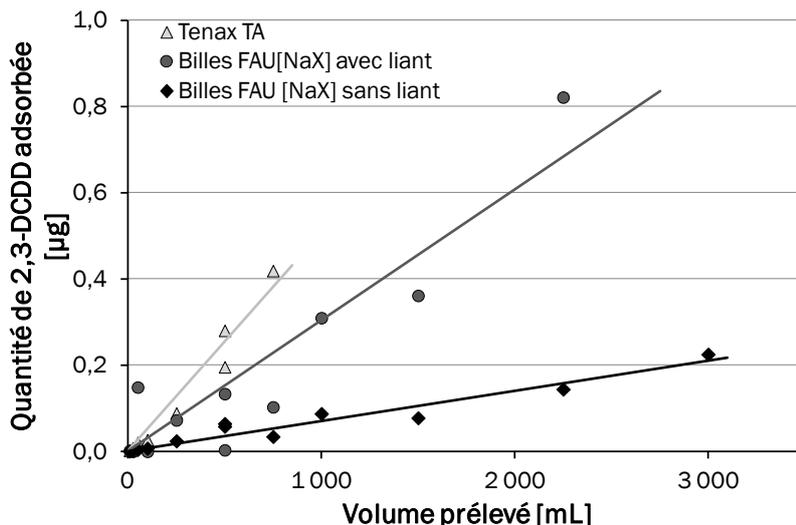


Figure 5-5 : Quantité de 2,3-DCDD piégée sur différents adsorbants en fonction du volume prélevé

Les prélèvements ont été réalisés à partir de deux séries de cellules de génération. Il a été montré dans le chapitre précédent que le renouvellement de la cellule entraînait une variation du taux de génération (Chapitre 4 .5 Répétabilité du taux de génération). Il est alors plus judicieux de représenter la quantité de dioxine adsorbée en fonction de la quantité qui a traversé le tube. La quantité est calculée pour chaque point à partir de la durée du prélèvement et du taux de génération correspondant. Ces résultats sont présentés en Figure 5-6.

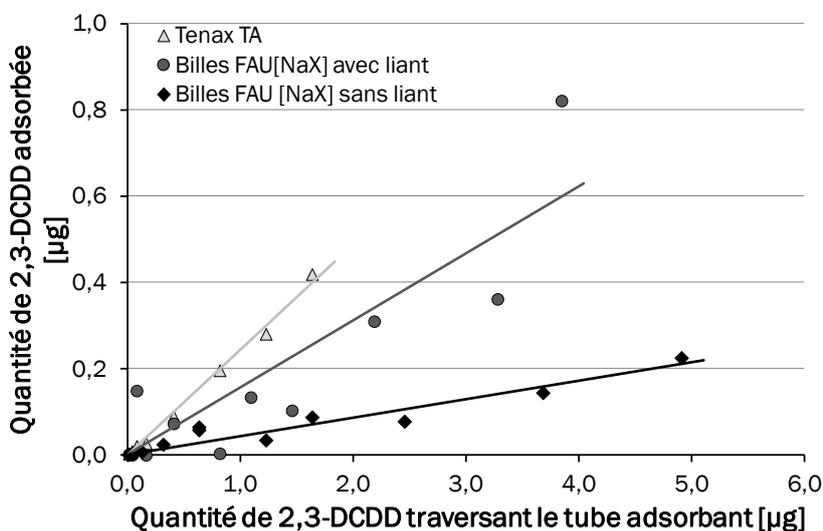


Figure 5-6 : Quantité de 2,3-DCDD piégée sur différents adsorbants en fonction de la quantité de dioxine ayant traversée le tube

Les résultats (pentes et coefficients de détermination) sont exposés dans le Tableau 5-5.

Adsorbant	Pente [$\mu\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}$]	R ² [1]
Tenax TA	0,2439	0,9936
Billes FAU [NaX] avec liant	0,1553	0,7965
Billes FAU [NaX] sans liant	0,0431	0,9148

Tableau 5-5 : Résultats des adsorptions sur différents lits

Les résultats exposés en Tableau 5-5 et en Figure 5-6 montrent que le Tenax TA a une meilleure efficacité d'adsorption de la 2,3-DCDD que les deux types de FAU [NaX], ce qui démontre une bonne affinité entre cet adsorbant polymérique et la dioxine. Ce résultat va à l'encontre de nos attentes ; l'affinité entre la dioxine et la faujasite [NaX] ayant été montrée comme très forte lors des expériences en adsorption liquide [Mercury 2010]. Cependant, ces expériences ont été menées en adsorption liquide à l'équilibre, avec des poudres de FAU [NaX]. Ici, l'adsorption est dynamique, et la matrice est différente. Ainsi, d'une étude à l'équilibre (équilibre obtenu après 24 heures de contact), où la dioxine est mise en solution, nous sommes passés à des expériences avec des dioxines en phase gazeuse, avec une adsorption cinétique. Le temps de contact entre la dioxine et l'adsorbant est beaucoup plus court (de l'ordre de la seconde) et donc moins favorable à l'adsorption. Cependant, sur site, le prélèvement est réalisé en phase gazeuse, avec un écoulement dans la cartouche. Il est donc important de déterminer comment favoriser l'adsorption dans ces conditions.

Dans ces expériences, les nombres de Reynolds rapportés au grain (pour les zéolithes) est du même ordre de grandeur (15) que celui obtenus lors des prélèvements sur site, avec un débit de 10 L.min⁻¹ (50).

Le Tableau 5-6 détaille les conditions opératoires mises en place lors des études d'adsorption en laboratoire et sur site. Au niveau des écoulements des fluides, le même ordre de grandeur est obtenu. Cela signifie que le transport de la dioxine dans le lit poreux se fait quasiment dans des conditions similaires.

	Adsorption en laboratoire	Adsorption sur site
Diamètre [mm]	5	30
d _p [mm]	1,2	1,8
Débit [L.min ⁻¹]	0,05	10
Vitesse [m.min ⁻¹]	2,5	14
ε [1]	0,49	0,40
$Re_{\text{grains}} = \frac{\rho v d_p}{\mu \epsilon}$	15	50

Tableau 5-6 : Comparaison des conditions d'écoulement lors de l'adsorption en laboratoire par rapport à l'adsorption sur site

Les bons résultats du Tenax TA peuvent être expliqués par plusieurs paramètres. Tout d'abord, cet adsorbant est sous forme de poudre, les grains sont fins, tandis que les particules de zéolithe sont de taille importante (cf. Figure 5-7).



Figure 5-7 : Tubes de TD. Billes de **FAU** [NaX] sans liant (en haut) et de Tenax TA (en bas)

Il y a plus de surface de contact entre le Tenax TA et le fluide qu'entre les zéolithes et le fluide. De plus, la taille des pores et le volume poreux du Tenax TA sont plus importants que pour les zéolithes, l'adsorption peut être favorisée par ces paramètres. Les tubes ont tous été remplis avec la même masse d'adsorbant, bien que leur masse volumique varie ; la longueur de lit du Tenax TA est plus importante que pour les billes de zéolithes ce qui amplifie encore la surface en contact avec le gaz pollué (le temps nécessaire à la traversée du lit adsorbant est doublé).

Les coefficients de détermination montrent que plus les particules sont fines, plus le taux adsorbé varie linéairement avec la quantité ayant traversée le tube. Cela peut provenir en partie de la taille des particules ; plus la taille des particules est importante par rapport au diamètre du tube en verre, plus les espaces vides entre les grains sont importants, engendrant ainsi un chemin préférentiel pour l'écoulement du fluide, desservant l'adsorption pour les billes de **FAU** [NaX]. Il est nécessaire de comparer les caractéristiques d'adsorption des différents lits en utilisant non pas des masses équivalentes mais plutôt une surface externe, en contact avec fluide, équivalente. Des grains plus fins de zéolithe favoriseraient la mise en contact de la dioxine contenue dans le flux avec les microporeux.

Si l'on compare les résultats entre les deux zéolithes, une différence est observée. La zéolithe avec liant adsorbe plus facilement la dioxine que la zéolithe sans liant. Afin de comprendre ce phénomène, les deux types de billes sont étudiés.

1.5 Caractérisation des matériaux utilisés

Cette différence d'adsorption peut provenir de la nature du liant. Les expériences en manométrie d'adsorption et en diffraction de rayon X sont réalisées pour connaître les propriétés de ce liant.

Afin d'avoir une comparaison au niveau du liant, les extrudés de FAU [NaX] sont aussi étudiés. Les deux types de mises en forme (bille et pellet) avec liant proviennent de chez Sigma Aldrich. La composition et la quantité de liant ne se sont pas données sur les certificats d'analyse et il n'a pas été possible d'obtenir d'information par la société commercialisant ces zéolithes.

1.5.1 Manométrie d'adsorption d'azote et volume microporeux

Pour déterminer l'influence de ce liant, le volume microporeux de chaque zéolithe est déterminé par manométrie d'adsorption d'azote (voir Annexe 1).

Dans un premier temps, les isothermes d'adsorption sont obtenues et sont présentées en Figure 5-8.

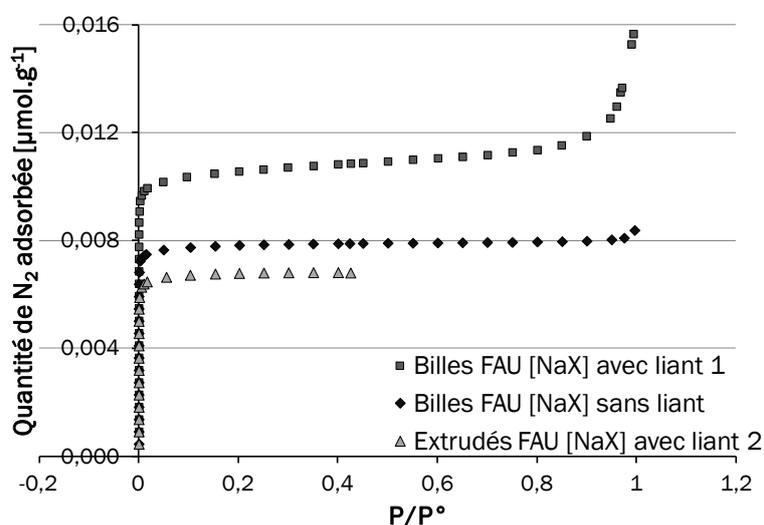


Figure 5-8 : Isotherme d'adsorption pour les différents types de FAU [NaX], avec et sans liant, partie adsorption

Les isothermes sont obtenues en adsorption, et semblent être toutes de type I. Ces isothermes sont obtenues pour des adsorbants microporeux, les pores de faibles tailles se remplissent à basse pression, d'où la rapide augmentation de la quantité de diazote adsorbée entre 0 et 0,01 $\frac{P}{P^o}$.

Avec ces résultats, la surface BET (surface spécifique) ainsi que le volume microporeux peuvent être déterminés grâce aux méthodes BET et t, détaillées en Annexe 1.

Zéolithe	Volume microporeux [cm ³ .g ⁻¹]	Surface BET [m ² .g ⁻¹]
Billes FAU [NaX] sans liant	0,27	723
Billes FAU [NaX] avec liant 1	0,35	960
Extrudés FAU [NaX] avec liant 2	0,22	623

Tableau 5-7 : Caractéristiques des billes de FAU [NaX]

Le volume microporeux est plus important pour les billes uniquement composées de faujasite que pour les extrudés avec liant. Le liant utilisé ne présente pas de microporosité, diminuant la capacité d'adsorption de la zéolithe et sa quantité peut être estimée à environ 18 %. Les billes sans liant ont un volume microporeux de $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, alors que le volume microporeux d'une FAU [NaX] pure et en poudre est de $0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Le conditionnement en bille empêche l'accès à une partie de la microporosité, à l'intérieur de la bille. Les billes avec liant présentent un volume microporeux supérieur à celui des billes sans liant et même supérieur au volume microporeux d'une faujasite de type NaX en poudre.

Les liants généralement utilisés pour la mise en forme des zéolithes peuvent être de deux types : type alumine, qui est inerte, et n'apporte pas une microporosité supplémentaire (la microporosité du grain mis en forme va diminuer par rapport à une zéolithe pure).

type argile, principalement des attapulgites qui présentent une microporosité qui leur est propre. Par exemple, la sépiolite présente des pores sous forme de longs canaux, d'une taille de $13,4 \times 7,6 \text{ \AA}$ [Grillet 1988]. L'ajout de composés de ce type va jouer sur les capacités d'adsorption.

Les extrudés doivent contenir un liant de type alumine et les billes provenant de Sigma-Aldrich un liant différent, qui peut être de type argile.

Afin de déterminer la nature de ce liant des analyses en diffraction de rayon X (DRX) sont menées pour chaque type de mise en forme.

1.5.2 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur la nature des phases cristallisées, ainsi que sur leur structure. Avant analyse les échantillons sont finement broyés et pressés dans un porte échantillon. Les diffractogrammes sont enregistrés avec un diffractomètre D5000 de Siemens. Cet appareil utilise une configuration de type Bragg-Brentano. Les rayons X proviennent de la radiation Cu K α à une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$ émise par l'anticathode en cuivre, excitée par une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Le goniomètre est équipé d'une fente d'une largeur de 0,6 mm. Les diffractogrammes sont enregistrés dans un domaine angulaire 2θ variant de 4 à 60 °, avec une vitesse de $0,1 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

Les billes de FAU [NaX] avec et sans liant ainsi que les extrudés avec liant sont réduits en poudre et les diffractogrammes obtenus sont superposés (voir Figure 5-9).

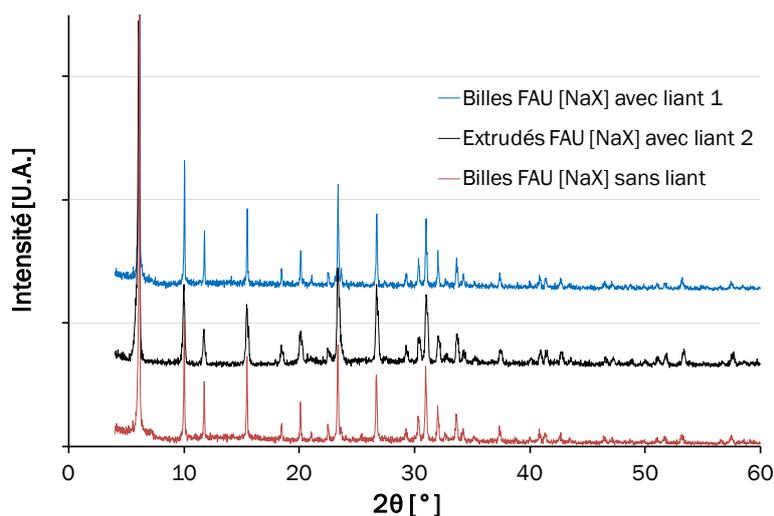


Figure 5-9: Diffractogramme des différentes zéolithes de type **FAU** [NaX]

Les diffractogrammes obtenus pour les trois sortes de **FAU** [NaX] sont similaires. Toutes les raies de diffraction sont attribuées à la **FAU** [NaX] (voir Annexe 3 : Fiche PDF). L'intensité des raies est légèrement plus faible dans le cas des extrudés avec liant, en comparaison avec les billes sans liant. Entre les billes avec et sans liant, la différence d'intensité n'est pas significative. Aucun additif cristallisé n'est détecté dans les billes de **FAU** [NaX] avec liant.

1.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique d'analyse permet de mesurer les pertes de masse que subit un échantillon soumis à une rampe de température. L'ATG est réalisée sous air ou sous gaz inerte et permet de quantifier les composés occlus dans les micropores d'une zéolithe (eau) ainsi que de déterminer si une dégradation des échantillons apparaît à haute température [Daudon 2001].

Ces analyses ont été effectuées avec un modèle TGA Q500 de TA instruments sous débit d'air à 60 mL.min⁻¹. Une rampe de température de 10 °C.min⁻¹, de la température ambiante à 900 °C est appliquée. Entre 35 et 45 mg d'échantillon sont utilisés.

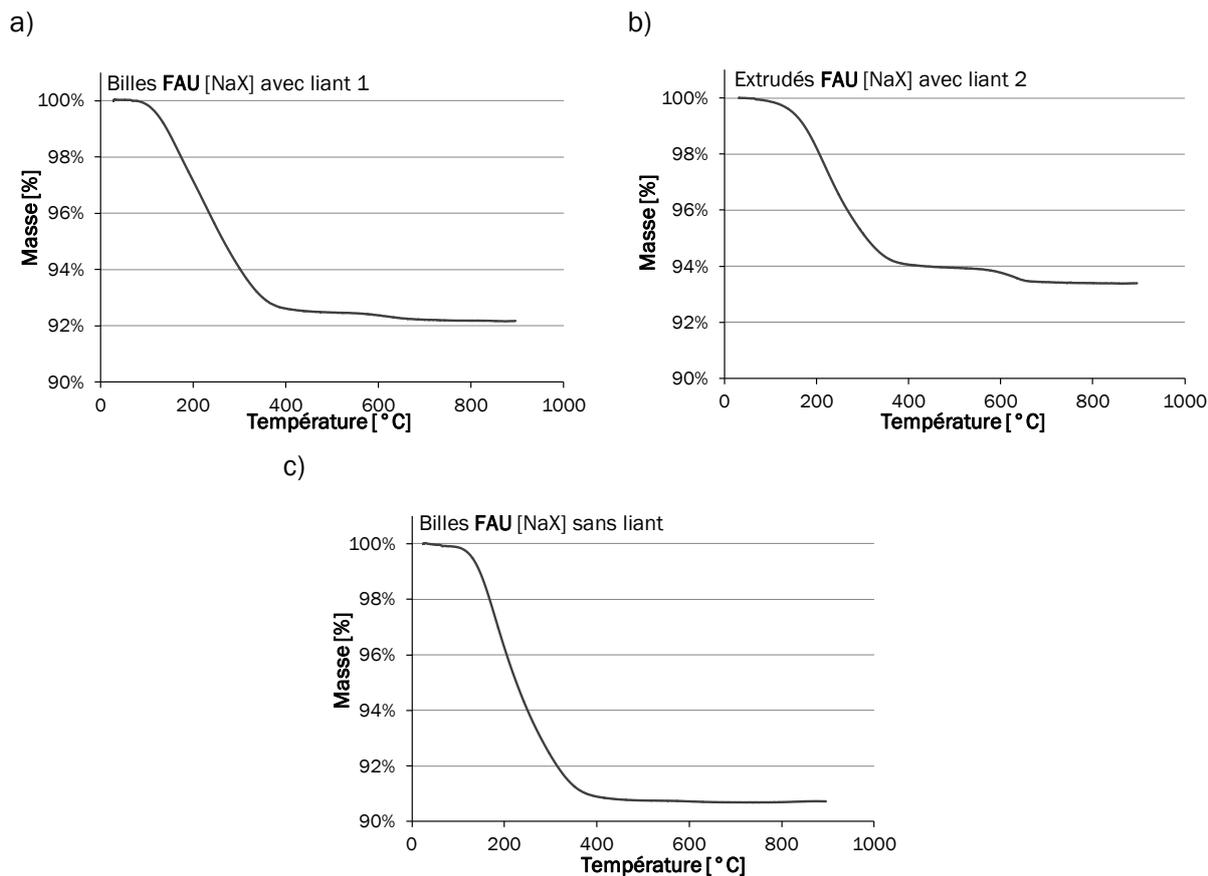


Figure 5-10 : Analyse thermogravimétrique

a) billes de FAU [NaX] avec liant 1, b) extrudés de FAU [NaX] avec liant 2, c) billes de FAU [NaX] sans liant

La Figure 5-10 montre que pour les trois mises en forme de la FAU [NaX], une forte perte de masse est obtenue entre 100 et 400 °C. Cette chute représente la déshydratation de la zéolithe ; l'eau contenue dans les pores est supprimée. Pour les billes sans liant, aucune autre perte de masse n'est relevée, tandis que pour les deux mises en forme contenant du liant (billes et extrudés), une seconde perte de masse est détectée pour des températures entre 560 et 800 °C : 0,05 % pour les billes sans liant, 0,25 % pour les billes avec liant 1 et 0,49 % pour les extrudés contenant le liant 2. Cette perte, plus importante dans le cas des extrudés, peut correspondre au départ du liant : à la fin de l'analyse, les extrudés et les billes présentent une longueur et/ou un diamètre plus faible que lors de leur introduction. Cette analyse montre bien la présence d'un liant, qui se désintègre à une température d'environ 600 °C pour les deux types de mise en forme. Cependant, cette analyse ne permet pas de déterminer la nature des liants.

Une analyse en ATG/MS (Analyse Thermo Gravimétrique/ Spectrométrie de Masse) permettrait de déterminer la nature du composé dégradé ou volatilisé à 600 °C. La présence de ce liant limite le domaine d'utilisation des zéolithes. Là où la zéolithe sans liant supporte des températures jusqu'à 900 C, les zéolithes avec liant ne peuvent être utilisées au-delà de 550 °C. Dans notre système expérimental, il est prévu de désorber les tubes adsorbants dans le four

externe, pouvant atteindre une température de 700 °C pour permettre une désorption rapide et totale des dioxines. Les zéolithes provenant de chez Sigma Aldrich ne pourront pas être utilisées avec ce dispositif.

1.6 Vérification de l'adsorption par spectroscopie UV/VIS

La spectroscopie en UV/VIS en réflexion diffuse a été utilisée afin de détecter rapidement la présence de dioxine dans la zéolithe ainsi que de la doser. Le spectrophotomètre utilisé est le modèle 300 de la marque Varian, associé à une sphère d'intégration DRA-CA-301 de la même marque. La réflectance de l'échantillon est mesurée. Elle correspond à la réflexion diffuse de la radiation incidente par les grains de l'échantillon. Le pourcentage de réflexion est comparé à celui d'une référence, ici le Spectralon qui est une résine thermoplastique présentant une réflectance proche de 1 dans le domaine UV/VIS (voir Figure 5-11). La réflectance est enregistrée pour chaque longueur d'onde de 800 nm jusqu'à 200 nm.

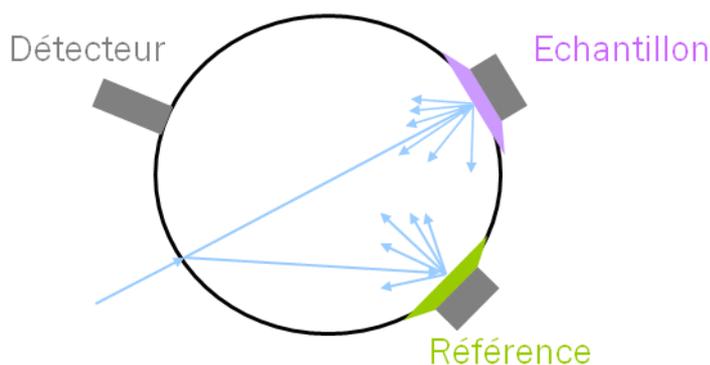


Figure 5-11 : Schéma de principe d'une sphère d'intégration comme utilisée dans le spectrophotomètre

1.6.1 Réflectance et relation de Kubelka-Munk

Comme les échantillons que nous étudions sont des poudres opaques, nous mesurons leur réflectance $R = \frac{I}{I_0}$ (intensité lumineuse réfléchie sur l'intensité lumineuse incidente).

Les résultats donnés par le spectrophotomètre sont donc en réflectance, qui correspond au rapport de l'intensité lumineuse réfléchie sur l'intensité lumineuse incidente. Cette valeur, bien que reliée à l'absorbance, ne permet pas d'obtenir une information sur la quantité de dioxine adsorbée, puisque l'absorption réelle de l'échantillon dépend de la taille des particules, du coefficient d'absorption, de la profondeur de pénétration et de la longueur d'onde.

Ainsi, afin de pouvoir relier la valeur de la réflectance d'une substance à sa concentration, il est nécessaire de travailler dans le formalisme du modèle de Kubelka-Munk

Ce modèle est soumis aux hypothèses suivantes [Bergé-Lefranc 2008] :

- le rayonnement est monochromatique,
- la réflexion est purement diffusivo (non spéculaire),
- la couche étudiée est bidimensionnelle et de dimension infinie.

Si ces conditions sont satisfaites, la relation de Kubelka-Munk peut être appliquée :

$$F(R_r) = \frac{(1-R_r)^2}{2 \times R_r} \quad (54)$$

Avec R_r le rapport des réflectances $\frac{R_{abs}}{R_{ref}}$, où R_{abs} est la réflectance de l'échantillon contenant le composé à détecter, dans ce cas, de la dioxine et R_{ref} la réflectance de l'échantillon de référence, ici, de la zéolithe exempte de dioxine.

$F(R_r)$ est égal à $\frac{k}{S}$ ou k et S sont respectivement les coefficients d'absorption et de réflexion. En l'absence d'interaction intermoléculaire ou si celles-ci sont indépendantes de la concentration, on a : $k = \epsilon \times C$ ou ϵ est le coefficient d'extinction molaire et C la concentration molaire [Dzimberg-Malcic 2011]. Ce qui donne :

$$F(R_r) = \frac{(1-R_r)^2}{2 \times R_r} = \frac{\epsilon \times C}{S} \quad (55)$$

Finalement, utiliser la relation de Kubelka-Munk permet de transformer le spectre en réflectance en un autre, similaire au spectre d'absorbance conventionnel obtenu en transmission. La forme de cette relation n'est pas sans rappeler la loi de Beer-Lambert, utilisée pour les échantillons liquides en absorbance.

$$A = \epsilon \times L \times C \quad (56)$$

Avec A l'absorbance, ϵ coefficient d'extinction molaire, L la longueur de la cuve contenant l'échantillon et C la concentration du composé dans la solution.

1.6.2 Préparation des échantillons et mesures

Pour pouvoir réaliser le spectre de réflectance en UV/VIS d'un échantillon solide, celui-ci doit être broyé afin d'obtenir une poudre fine et régulière. La poudre obtenue est placée dans le porte échantillon en téflon et lissé à l'aide d'une lame en verre. Il est important de veiller à utiliser des

masses d'échantillon du même ordre de grandeur pour que les épaisseurs des couches soient très proches, afin de pouvoir comparer les résultats entre eux. La surface de l'échantillon doit être la plus lisse possible afin que les irrégularités de surface puissent être négligées.

Afin d'appliquer la relation de Kubelka-Munk, il est nécessaire d'avoir les spectres en réflectance dits de référence correspondants aux matériaux poreux utilisés seuls, c'est-à-dire avant de réaliser l'adsorption des dioxines. Les mesures de matériaux de référence ont été répétées plusieurs fois, à partir de nouveaux échantillons afin de s'assurer de l'homogénéité du matériau et de la reproductibilité des mesures et la répétabilité des mesures pour des zéolithes contenant de la dioxine a été vérifiée.

1.6.3 Résultats et discussion

Afin de pouvoir mettre en évidence la présence de la 2,3-DCDD dans un matériau poreux, il est nécessaire de déterminer son spectre en réflectance dans le domaine UV/VIS.

1.6.3.1 Spectre de la 2,3-DCDD diluée dans de l'oxyde de magnésium

Le spectre de la 2,3-DCDD diluée dans du MgO (composé considéré comme invisible en spectrophotométrie UV/VIS), afin de ne pas saturer le détecteur du spectrophotomètre et d'utiliser peu de dioxine, est réalisée.

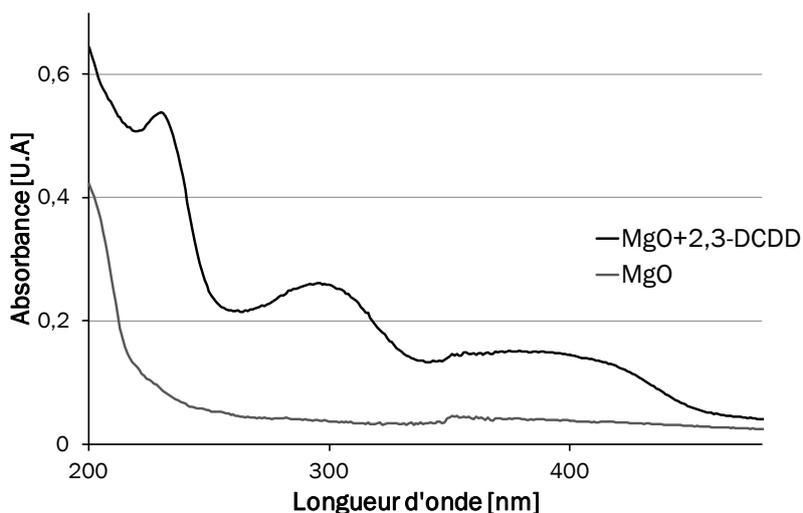


Figure 5-12 : Spectre d'absorption UV de la 2,3-DCDD solide dans MgO et spectre obtenu pour MgO seul

La 2,3-DCDD présente une bande d'absorption autour de 230 nm ainsi que deux autres à 297 et 395 nm (voir Figure 5-12).

Ce spectre est transformé par la relation de Kubelka-Munk en prenant pour R_{ref} le spectre en réflectance de MgO seul.

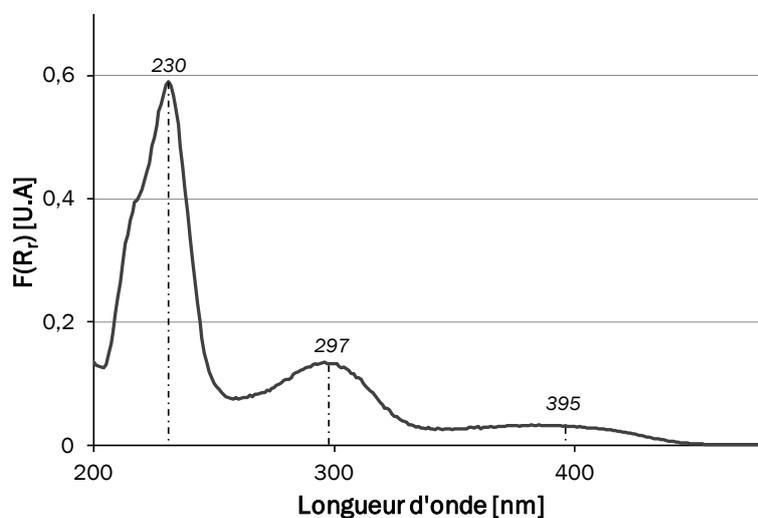


Figure 5-13 : Représentation de Kubelka-Munk de la 2,3-DCDD dans MgO

Les bandes d'adsorption de la 2,3-DCDD (230, 297 et 395 nm) sont mises en valeurs avec la représentation de Kubelka-Munk, comme présenté en Figure 5-13.

À notre connaissance, dans la littérature, aucune étude de l'adsorption en phase gazeuse de dioxine dans des milieux poreux n'a été effectuée par spectrophotométrie UV/VIS en phase solide. Lors de sa thèse de doctorat, M. Mercury a mis en évidence, par cette technique, la présence de 2,3-DCDD dans de la FAU [NaX], après avoir réalisé une adsorption en phase liquide. Ses principaux résultats sont maintenant présentés.

1.6.3.2 Adsorption en phase liquide

Lors de ces expériences, la zéolithe de type FAU [NaX] en poudre est mise en contact avec la dioxine en solution dans l'isooctane. Comme le montre l'isotherme d'adsorption présentée en Figure 5-14, un plateau est atteint pour des quantités voisines de 110 mg.g⁻¹.

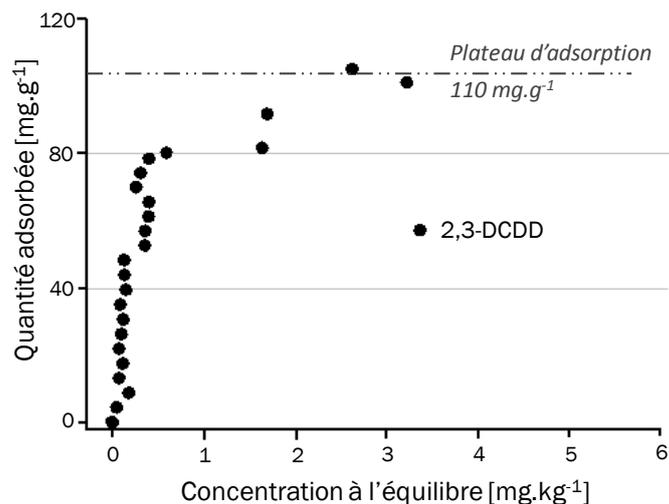


Figure 5-14 : Isotherme d'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD sur de la FAU [NaX] en poudre (réalisée par M. Mercury)

La zéolithe est ensuite séchée, puis analysée par spectrophométrie UV/VIS. L'échantillon de référence est la même zéolithe, mise en contact avec l'isooctane, puis séchée.

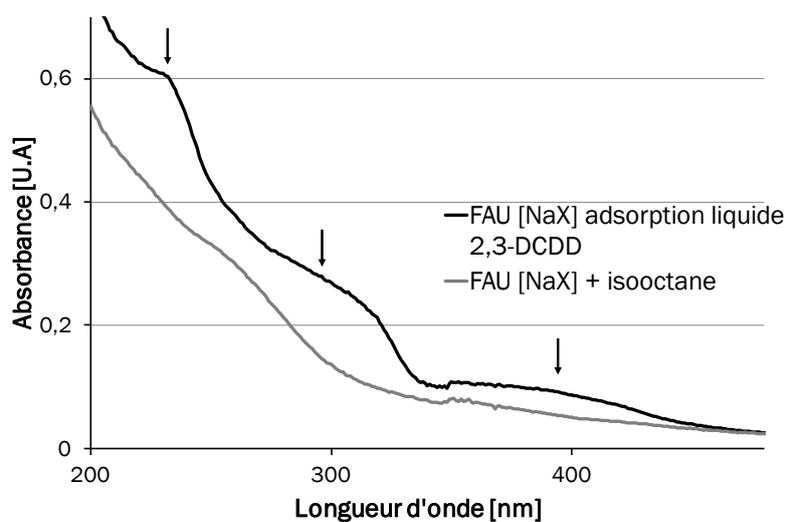


Figure 5-15 : Absorbances obtenues pour la FAU [NaX] en poudre après contact avec l'isooctane et pour une adsorption en phase liquide de 2,3-DCDD (expériences réalisées par M. Mercury)

Comme le montre la Figure 5-15, la référence (FAU [NaX] + isooctane) possède son propre spectre d'adsorption et les bandes caractéristiques de la 2,3-DCDD sont peu visibles. Elles le sont beaucoup plus en utilisant le formalisme de Kubelka-Munk (Figure 5-16).

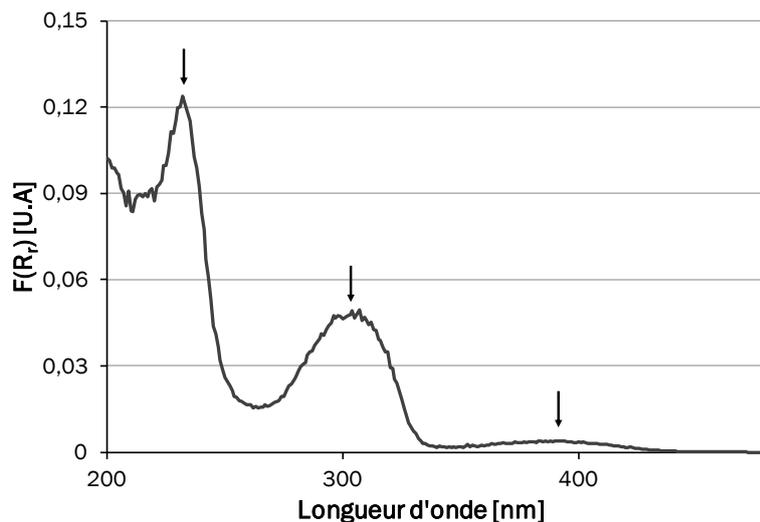


Figure 5-16 : Représentation de Kubelka-Munk de la 2,3-DCDD adsorbée par la FAU [NaX] en poudre, adsorption en phase liquide dans l'isooctane (expériences réalisées par M. Mercury)

La dioxine adsorbée dans un milieu poreux par voie liquide est donc bien visible en spectrophotométrie UV/VIS.

Ces résultats vont être maintenant comparés à ceux obtenus en phase gazeuse.

1.6.3.3 Adsorption en phase gazeuse

Un tube en verre, prévu initialement pour les études en thermo-désorption est rempli de 200 mg de FAU [NaX] en bille, sans liant, maintenu par deux tampons de laine de verre. Ce tube est placé à température ambiante, en sortie de générateur (le flux de dioxine dans le diazote passe par les lignes de transfert L3 et L4 et par la vanne V1), pendant une durée totale de 37 175 min soit quasiment 26 jours. La quantité totale de dioxine passée à travers ce tube est de 2,7 mg.

Les billes sont alors mélangées et broyées, et une partie est analysée en spectrophotométrie. Des billes qui n'ont pas adsorbé de 2,3-DCDD sont utilisées comme échantillon de référence.

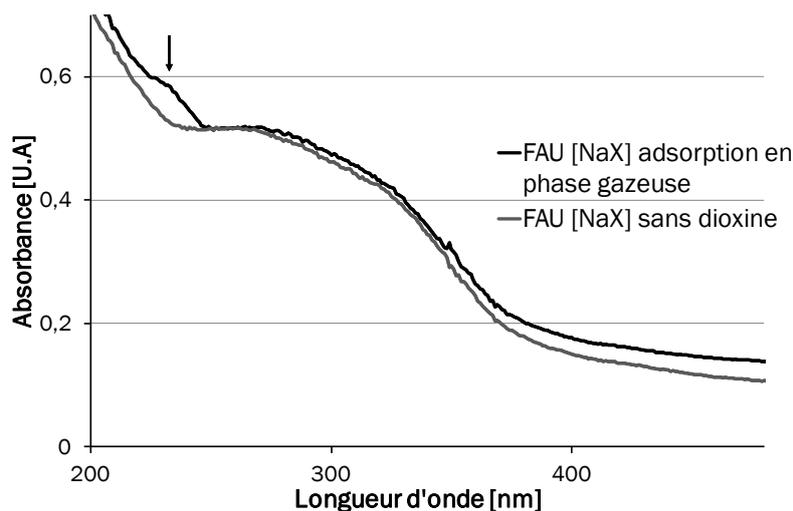


Figure 5-17 : Absorbances obtenues pour la FAU [NaX] en billes sans liant sans et avec adsorption en phase gazeuse de 2,3-DCDD)

La Figure 5-17 représente les absorbances obtenues pour les billes de faujasite après adsorption en phase gazeuse de dioxine et pour celles exemptes de dioxine. Une bande d'absorption est légèrement visible à 230 nm.

Ces résultats sont représentés dans le formalisme de Kubelka-Munk (Figure 5-18).

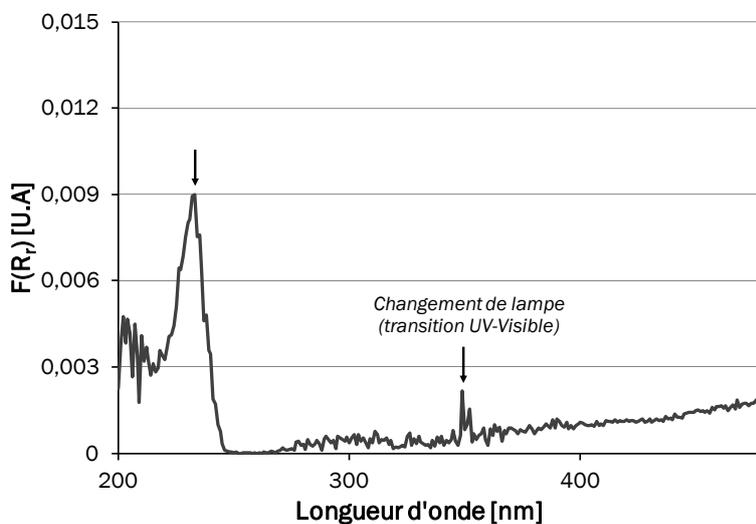


Figure 5-18 : Représentation de Kubelka-Munk de la 2,3-DCDD adsorbée par la FAU [NaX] en bille, adsorption en phase gazeuse

Cette représentation met en valeur la raie d'absorption à 230 nm, les autres raies, d'intensités plus faibles ne sont pas détectables. Cependant, cette unique raie permet de remonter à une estimation de la quantité adsorbée, puisque la valeur de $F(R_{\infty})$ est proportionnelle à la concentration.

1.6.3.4 Quantité adsorbée de dioxine

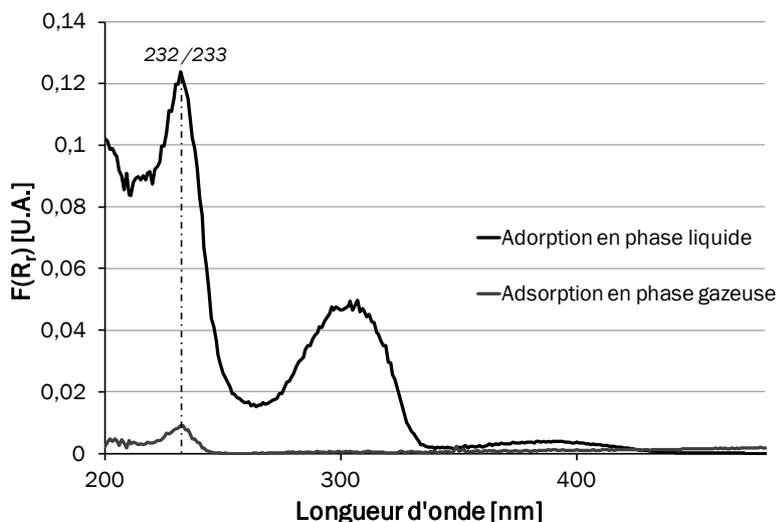


Figure 5-19 : Représentation de Kubelka-Munk pour les adsorptions en phase liquide et en phase gazeuse

La concentration de 2,3-DCDD dans les billes de zéolithes après une adsorption en phase gazeuse peut donc être calculée (cf. Tableau 5-8) à partir des résultats obtenus en phase gazeuse et en phase liquide.

Echantillon	λ_{\max} [nm]	Intensité de Kubelka-Munk	Quantité adsorbée [mg.g ⁻¹]
Adsorption en phase liquide	232	0,124	110
Adsorption en phase gazeuse	233	0,009	8

Tableau 5-8 : Détermination de la concentration de 2,3-DCDD dans les billes de FAU [NaX]

Ainsi, la quantité de dioxine présente dans les billes FAU [NaX] est estimée à 8 mg.g⁻¹, soit une quantité totale adsorbée de 1,6 mg sur l'ensemble du tube. La quantité totale de dioxine passée à travers le tube est de 2,7 mg. Les billes de zéolithes dans le tube ont donc adsorbé 60 % de la quantité de dioxine générée et qui a traversé le lit adsorbant.

1.7 Synthèse des résultats et perspectives

La comparaison des résultats obtenus en phase liquide et gazeuse montre que même après 26 jours de prélèvement, avec un flux de dioxine présentant une concentration largement supérieure à celle présente dans les émissions d'UIOM (usine d'incinération des ordures ménagères), la capacité maximale d'adsorption de la zéolithe n'est pas atteinte (8 mg.g⁻¹ pour 110 mg.g⁻¹). Ils montrent aussi que lors d'expérience d'adsorption réalisée en phase gazeuse dynamique toute la

quantité de dioxine n'est pas adsorbée par la zéolithe. Pour une durée d'adsorption de 26 jours 60 % de la quantité totale de dioxine est piégée par les billes de faujasite sans liant. Rappelons que ces mêmes billes adsorbent environ 4 % de la quantité totale de dioxine lors des expériences d'adsorption d'une durée maximale de 45 min suivies d'une désorption thermique. Il est donc difficile de comparer ces résultats. Cependant, même si la spectroscopie UV-Visible est moins sensible que la méthode par TD/GC/MS elle permet une analyse rapide. Après un étalonnage rigoureux, elle pourra être utilisée pour une détermination quantitative de la quantité de dioxine adsorbée lors d'adsorption de grandes quantités, où la sensibilité du spectromètre de masse et l'étape de re-concentration du thermo-désorbeur ne sont pas nécessaires.

Les billes provenant de Sigma-Aldrich ne semblent pas être composées du même liant que les extrudés acquis chez le même fournisseur, comme le montre les résultats obtenus en manométrie d'adsorption d'azote. Ces billes ont un volume microporeux supérieur à celui des billes de **FAU** [NaX] sans liant, ce qui montre que le liant utilisé doit être composé de micropores. La nature de ce liant n'a pas pu être déterminée. Ce liant a une influence sur les résultats obtenus pour les expériences d'adsorption, augmentant la quantité de dioxine adsorbée. Cependant, comme la taille des pores de ce liant n'est pas connue, il est possible que l'utilisation de ces billes limite la sélectivité d'adsorption basée sur l'accord entre la taille des dioxines et le diamètre des micropores.

Lors de ces expériences, le Tenax TA a montré un plus grand rendement d'adsorption que les billes de **FAU** [NaX]. Ceci peut être dû à la taille des pores de cet adsorbant mais aussi à la surface de contact entre l'adsorbant et le flux de dioxine. L'utilisation de grains fins augmente cette surface de contact et permet une adsorption plus forte mais aussi plus régulière. Le Tenax TA ne permet pas d'obtenir une adsorption sélective. Ces études doivent être poursuivies, cette fois-ci avec des billes de zéolithe de taille plus faible, de l'ordre de grandeur des grains de Tenax TA (0,2 mm) afin de pouvoir comparer les performances de ces deux adsorbants lors de l'adsorption dans un flux gazeux.

L'influence de la température d'adsorption doit aussi être évaluée. Si dans le cas d'adsorption à l'équilibre, il est préférable d'avoir la température d'adsorption la plus basse possible, Pantiño-Iglesias *et al.* [Pantiño-Iglesias 2004] ont montré que dans le cas d'une adsorption dynamique, une augmentation de la température permettait d'augmenter la quantité adsorbée. Plus le temps de contact est faible, plus le taux adsorbé est faible, mais l'augmentation de la température permet de favoriser l'adsorption. De même, Gupta *et al.* [Gupta 2004] ont montré, lors de l'adsorption de SO₂ sur des zéolithes que le volume de percée passe par un maximum pour une température de 80 °C. Des expériences d'adsorption avec un chauffage préalable de

l'adsorbant à l'aide du four externe devront être menées afin de déterminer la température optimale d'adsorption. La combinaison d'expériences en adsorption en phase gazeuse à l'équilibre ainsi que la définition des courbes de percée permet de déterminer les différents coefficients de transfert donnés par la LDF [Brosillon 2001], permettant de dimensionner les cartouches de zéolithes lors d'un changement de conditions opératoires dans le système (débit, température, concentration). Les résultats obtenus donnent des rendements d'adsorption inférieurs à 100 %, ce qui montre que le stade de percée de l'adsorbant a été dépassé.

Un composé perce lorsqu'il ne s'adsorbe pas/plus sur l'adsorbant ou lorsque le volume de gaz traversant la cartouche fait migrer le composé à travers l'adsorbant comme sur une colonne chromatographique jusqu'à l'éluer hors de la cartouche. Le volume minimum entraînant la perte du composé s'appelle le volume de percée. Ce volume est déterminé par le volume d'échantillon entraînant une perte d'au moins 5 %.

Le volume de percée dépend de plusieurs paramètres, les conditions qui peuvent augmenter le volume de percée sont [Harper 1993] :

- un diamètre interne de la cartouche étroit,
- une hauteur de lit importante dans la cartouche,
- une faible concentration de l'échantillon,
- un débit de prélèvement de l'échantillon compris entre 20 et 200 mL/min, pour les tubes utilisés en thermo-désorption.

Pour 300 mg de Tenax TA, le volume de percée pour huit COV (n-propanol, n-hexane, dichlorométhane, trichloréthylène, méthylisobutylcétone, toluène, acétate de butyle et éthylbenzène) à une concentration de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ est d'environ 10 L [Beghi 2007].

Les courbes de percée permettent de calculer le coefficient de transfert de masse k_D , il est donc nécessaire de les déterminer. Pour cela, la concentration de dioxine doit être diminuée, ou la quantité en masse d'adsorbant doit être augmentée. La première solution est à préférer, afin que l'extraction par désorption thermique soit toujours possible (depuis le TD ou depuis le four externe). Pour ces essais, la concentration a été fixée à une valeur beaucoup trop haute. Les prochaines expériences devront être réalisées en utilisant la fonction split du générateur de dioxine pour obtenir une concentration de $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'absence de percée peut être vérifiée en plaçant un tube de garde en sortie du premier tube adsorbant. Cette méthode peut aussi permettre d'obtenir les courbes de percée en analysant uniquement le tube de garde. Le principe de cartouche de garde a été utilisé lors des prélèvements sur site, détaillés au paragraphe suivant.

2 Adsorption du site : campagne de prélèvement

Lors de la réalisation de cette thèse, deux campagnes de prélèvement (CP) ont été menées. Ces campagnes ont pour but de comparer les performances des zéolithes **FAU** [NaX] par rapport à la résine XAD-2, en conditions réelles. Lors de la première CP, les extrudés de **FAU** [NaX] sont utilisés alors que lors de la seconde, les billes provenant de chez Sigma Aldrich (avec liant) sont choisies. Ces CP sont réalisées sur un site Novergie (groupe à Sita France). L'UIOM est composée de deux fours à rouleaux (12 tonnes.h⁻¹), deux chaudières de récupération de vapeur et un turboalternateur. Le traitement des fumées est réalisé par un électrofiltre pour capter les poussières, un laveur acide à pulvérisation de lait de chaux et à injection d'eau carbonneuse pour capter les métaux lourds et les particules acides, un laveur basique pour piéger les oxydes de soufre et un réacteur catalytique pour capter les dioxines et réduire les oxydes d'azote après injection d'eau ammoniacale. Un accord de secret signé par les partenaires de ce projet ne permet pas de citer l'UIOM concernée. Les prélèvements sur site sont encadrés par le CETIAT (Villeurbanne) et les analyses sont réalisées par le groupe CARSO-LSEHL (Lyon).

2.1 Choix de la méthode de prélèvement

Le prélèvement comparatif XAD-2/zéolithe est basé sur une technique de prélèvement détaillée dans la norme NF EN 1948-1. Les zéolithes de type **FAU** [NaX] sont extrêmement hydrophiles, la méthode de prélèvement utilisée doit éliminer un maximum d'eau avant le passage du flux prélevé dans la cartouche d'adsorbant afin de ne pas saturer la porosité. La méthode la plus adaptée est celle à filtre et condenseur avec division de flux (voir Chapitre 1, paragraphe 5.1.1.3.). Cette méthode est la plus largement utilisée, sa prise en main est donc facilitée. De plus, la division du flux s'accompagne d'un double dispositif de pompage qui permet d'assurer un débit de gaz constant au niveau de la cartouche d'adsorbant même lorsque le filtre à particule se remplit au cours du prélèvement. Cependant, le train de prélèvement décrit dans la norme ne comprend qu'une cartouche de prélèvement. Il doit donc être adapté afin de pouvoir accueillir deux lignes de cartouches adsorbantes. Les cartouches seront aussi doublées, afin de s'assurer qu'il n'y a pas de percée de l'adsorbant (cartouche de garde). Ainsi, un train de prélèvement comprendra quatre cartouches réparties en deux lignes au lieu d'une seule et donc un dispositif de pompage du gaz pour chaque ligne.

2.2 Adaptation du système de prélèvement

Le système n'est pas modifié dans sa totalité, seule la partie située après le condenseur est adaptée. Le ballon récupérant les condensats est à l'origine bicol (un col pour fixer le condenseur et un pour fixer la cartouche de prélèvement) et est modifié pour obtenir un ballon tricol. Deux coudes permettant de relier le ballon aux deux lignes de cartouches sont nécessaires ainsi que deux raccords. Finalement, un SP sera composé de :

- une canne de prélèvement,
- un porte-filtre,
- un raccord entre porte-filtre et condenseur,
- un condenseur,
- un ballon tricol,
- deux coudes de raccordement,
- quatre cartouches,
- deux raccords inter-cartouches.

Le SP est présenté en Figure 5-20.

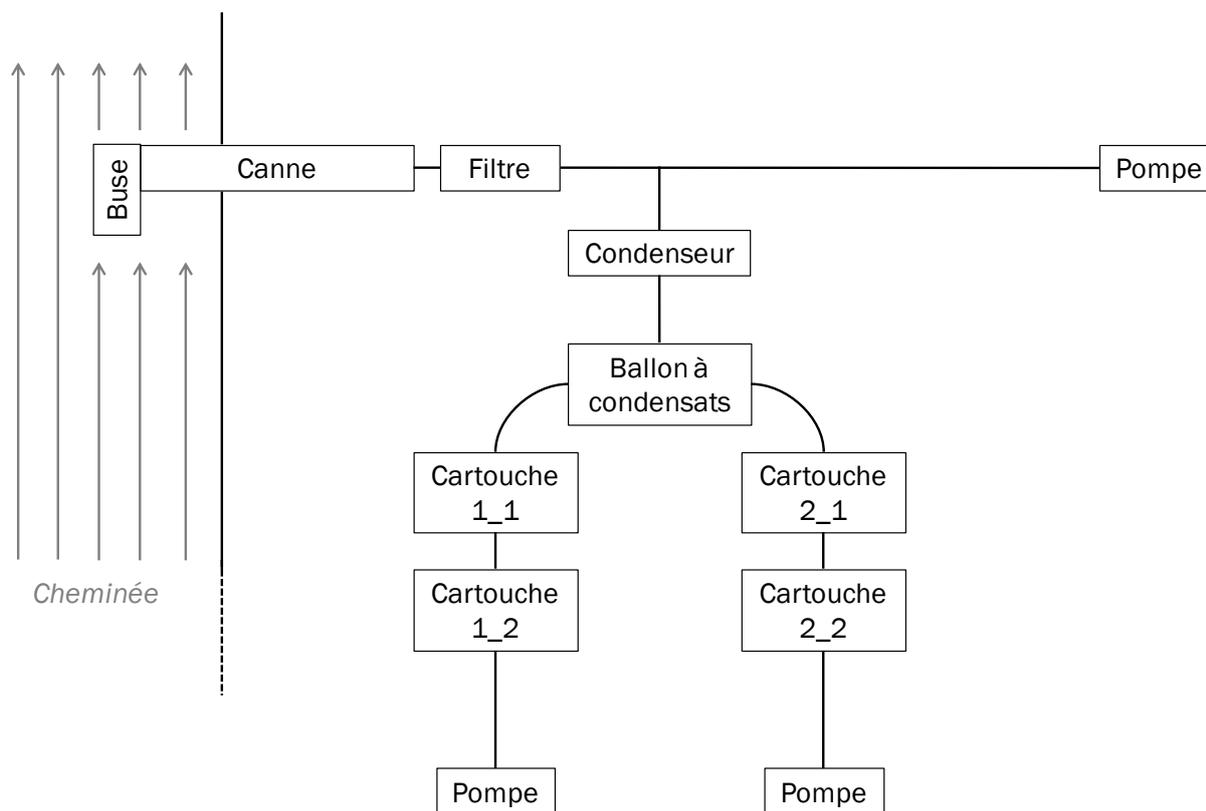


Figure 5-20 : Train de prélèvement utilisé pour les campagnes sur site

Finalement pour une campagne de prélèvement de trois jours, il faut compter trois systèmes totaux de verrerie plus un quatrième afin de réaliser le blanc analytique. Finalement, 4 cannes, 4 portes-filtre, 4 raccords entre porte-filtre et condenseur, 4 condenseurs, 4 ballons tricol, 8 coudes de raccordement, 8 raccords inter-cartouches et 16 cartouches sont nécessaires.

Toute la verrerie est nettoyée et conditionnée par le groupe CARSO. Seule la préparation des cartouches est adaptée.

2.3 Préparation du dispositif : verrerie et adsorbants

Deux types d'adsorbants sont utilisés lors des CP. La résine Amberlite XAD-2 est conditionnée par le groupe CARSO. Après nettoyage et séchage, 30 g de résine sont placés dans une cartouche entre deux tampons de laine de verre. Les cartouches sont ensuite fermées par deux bouchons et placées dans les valises de transports.

Dans le cas des cartouches de zéolithes, les cartouches nous sont expédiées vides et propres par le groupe CARSO, ainsi que la laine de verre lavée. Chaque cartouche est remplie de la même manière que celle de résine XAD-2, c'est-à-dire qu'un tampon de laine de verre est placé sur le fritté de la cartouche, puis 30 g de zéolithe sont transvasées dans la cartouche. Le lit adsorbant est maintenu par un deuxième tampon de laine de verre. Comme il a été vu précédemment, la zéolithe doit être régénérée, c'est-à-dire que l'eau potentiellement contenue dans ses pores doit être supprimée afin d'avoir accès à la totalité de la porosité pour favoriser l'adsorption des composés d'intérêt. Une fois que les zéolithes sont mises en place dans la cartouche, celle-ci est placée dans une étuve chauffée à 300 °C, avec un flux d'azote la balayant (débit supérieur à 700 mL.min⁻¹) pendant huit heures. D'après les résultats donnés en ATG, cette température permet de s'affranchir de l'eau contenue dans les pores de la zéolithe. La cartouche est raccordée à la ligne transportant l'azote par un raccord en verre, de type « raccord inter-cartouche » (comme lors des CP) et la connexion est maintenue étanche par un raccord droit Swagelok en téflon, de taille ¼ de pouce. Comme la sortie du raccord inter-cartouche est de 8 mm, le raccord en téflon a été modifié afin de convenir à ce diamètre. Après les huit heures de régénération, la cartouche est laissée à refroidir sous flux pendant 20 min. Puis, elle est fermée hermétiquement à l'aide des mêmes bouchons que ceux utilisés pour les cartouches de XAD-2. Cependant, les bouchons pour la partie large de la cartouche sont percés et un septum est placé dans chaque bouchon.

Après cette régénération, les cartouches sont marquées avec la solution fournie par le groupe CARSO. Cette solution, qui a pour but de déterminer le taux de réapparition lors de l'analyse, est composée de trois marqueurs : ¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PeCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDF, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF. Ils sont en solution dans 1 mL de toluène, à hauteur de 400 pg chacun. La solution est prélevée à l'aide d'une seringue en verre, équipée d'une longue aiguille. Elle est ensuite déposée en plusieurs points du lit. Le vial contenant la solution est ensuite rincé deux fois avec du toluène, la solution de rinçage est aussi déposée dans le lit adsorbant.

Chaque cartouche est entourée de papier aluminium, afin de protéger les marqueurs de l'exposition à la lumière. Chaque cartouche a une position attribuée pour le prélèvement qui est notée sur la cartouche et sur le papier aluminium. Ensuite, les cartouches sont placées individuellement dans un sac thermosoudé, lui-même placé dans un autre sac thermosoudé contenant un dessiccant changeant de couleur au contact de l'humidité.

2.3.1 Première campagne de prélèvement

Deux types de zéolithes sont utilisés pour cette CP. En plus des cartouches de **FAU** [NaX], deux cartouches MS3A (molecular sieve 3A) sont préparées. Cette zéolithe de type A présente une ouverture de pore de 3 Å ; elle est généralement utilisée pour le séchage de gaz ainsi que pour la déshydratation de l'air contenu dans les doubles vitrages [Sircar 2003]. La première est prévue pour réaliser le blanc analytique et la seconde est utilisée en amont d'une cartouche de **FAU** [NaX] afin de supprimer l'eau résiduelle après le ballon de condensation. Au vu de la taille des pores de la MS3A, la dioxine ne peut pas s'adsorber dans les micropores de cette zéolithe.

Ces deux types de zéolithe (**FAU** [NaX] et MS3A) sont utilisés sous forme d'extrudés, contenant un liant. Cette mise en forme a été sélectionnée car elle est facile à manipuler et engendre peu de perte de charge. Les deux types ont été acquis chez Sigma-Aldrich.

Toutes les cartouches ont été marquées avec les solutions standards.

2.3.2 Seconde campagne de prélèvement

Pour cette campagne, uniquement de la **FAU** [NaX] a été utilisée. Cette fois-ci, la zéolithe est conditionnée en billes de 1,8 mm de diamètre avec un liant. Elle provient de chez Sigma-Aldrich.

Lors de cette seconde CP, un marqueur non prévu dans la norme est ajouté. Il s'agit de ³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD. Cette molécule, marquée au chlore 37, est ajoutée afin d'avoir un marqueur possédant une taille adéquate pour être adsorbée dans les micropores de la faujasite et ainsi pouvoir quantifier les molécules de types 2,3 DCDD et 2,3,7,8-TCDD.

2.4 Extraction/purification et identification/quantification

Lors de ces CP, l'extraction du train de prélèvement et l'analyse sont réalisées comme prévu par la norme NF EN 1948 parties 2 et 3. Ces actions sont réalisées au sein du laboratoire CARSO LSEHL. L'analyse est réalisée par HRGC/HRMS, avec un volume d'échantillon injecté de 1 à 3 µL. La colonne chromatographique utilisée est une colonne apolaire DB-5MS en routine. En cas de problème au niveau de la séparation, une colonne polaire est utilisée.

Le spectromètre de masse Autospec ULTIMA (Waters) est un secteur magnétique avec une résolution à 10000 à 5% de vallée équipé d'une source d'ionisation à impact électronique. Généralement, un contrôle a lieu à chaque début de séquence sur la 2,3,7,8-TCDD (avec une solution test de Monsanto) pour tester la séparation chromatographique.

Pour la première CP, ces étapes n'ont pas subi de modification. Elles ont ensuite été adaptées pour la seconde CP.

2.4.1 Première campagne de prélèvement

Les cartouches de zéolithe ont été extraites de la même manière que les cartouches de résine XAD-2. Deux extractions Soxhlet de 20 heures chacune, avec du toluène ont été effectuées. Comme traditionnellement, le solvant ayant servi au rinçage de la verrerie (condenseur, canne, différents raccords) a été ajouté au solvant extrait de la cartouche. Cependant, dans notre cas, ce solvant a pu être ajouté à l'extrait de l'une des quatre cartouches. Comme cette cartouche n'a pas été repérée, il devient difficile de comparer les résultats entre cartouche.

2.4.2 Seconde campagne de prélèvement

En amont de cette seconde CP, des essais d'extraction par Soxhlet ont été effectués avec différents solvants. Le Soxhlet permet une extraction continue d'un composé contenu dans un solide par solvant. Pour ces essais, trois cartouches de zéolithe de type FAU [NaX] en bille de Sigma Aldrich, sont régénérées et marquées comme détaillées au paragraphe 2.3. Trois types d'extraction sont effectués :

- double extraction toluène/éthanol (70/30), 20 heures pour chaque extraction,
- double extraction au toluène, 20 heures pour chaque extraction (technique prescrite par la norme NF EN 1948,
- première extraction de 20 heures avec du dichlorométhane et seconde extraction de 20 heures avec du toluène.

Les résultats d'extraction sont donnés dans le Tableau 5-9.

	Essai 1		Essai 2		Essai 3		
	1 : Toluène/éthanol 2 : Toluène/éthanol		1 : Toluène 2 : Toluène		1 : DCM 2 : Toluène		
	1 ^{ère} extraction	1 ^{ère} et 2 ^{nde} extraction	1 ^{ère} extraction	1 ^{ère} et 2 ^{nde} extraction	1 ^{ère} extraction	1 ^{ère} et 2 ^{nde} extraction	
	20H	20H/20H	20H	20H/20H	20H	20H/20H	
Taux de récupération	12378- PeCDF	56	59	84	84	48	53
	23789- HxCDF	57	60	72	73	45	51
	1234789- HpCDF	61	63	73	76	53	57

Tableau 5-9: Rendement d'extraction pour différentes méthodes Soxhlet

Les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus pour la méthode standard (double extraction au toluène). Cette méthode est conservée pour cette seconde CP.

Afin de pouvoir quantifier la 2,3-DCDD prélevée, de la ¹³C₁₂-2,3-DCDD est ajoutée aux cartouches d'adsorbant ainsi qu'au filtre avant l'extraction.

Le solvant de rinçage des différentes parties en verre n'est pas ajouté à l'extrait de l'une des cartouches mais à celui des condensats. La comparaison entre les cartouches est ainsi réalisable. Finalement, la méthode d'analyse par HRGC/HRMS a été adaptée afin de rechercher la 2,3-DCDD adsorbée lors du prélèvement.

2.5 Prélèvements sur site

Une semaine est prévue par campagne de prélèvement et nous sommes accompagnés de deux techniciens du CETIAT. Sur cette semaine, le premier jour est dédié à l'accueil sécurité ainsi qu'à la mise en place du matériel et à la réalisation du blanc analytique. Les trois jours suivants sont consacrés aux prélèvements effectifs et le dernier est prévu pour le rangement du matériel. Le point de prélèvement n'est pas, comme prévu dans la norme, au niveau de l'émission à la source. Il a été choisi de se placer en aval du SCR (système de réduction catalytique) car la plateforme au niveau de la cheminée pouvait difficilement accueillir trois personnes. Bien que cela ait augmenté la quantité de dioxines prélevée, le piquage n'a pas été réalisé en amont du SCR dans la mesure où les gaz présentent une forte concentration en humidité et en poussière. De plus, cela entraînerait une complexification de la matrice, rendant plus difficile les parties séparatives et analytiques. Une trop forte concentration en humidité peut entraîner l'arrêt prématuré du prélèvement. En effet, lorsque le ballon recueillant les condensats est plein, la

phase liquide risque de passer dans les cartouches adsorbantes puis dans les pompes. Prélever un flux gazeux trop chargé en poussière risque de causer un colmatage du filtre ; le prélèvement doit alors être interrompu afin de changer le filtre.

2.5.1 Mesures complémentaires au prélèvement des dioxines

Afin de pouvoir rapporter la concentration en dioxines en normaux mètres cubes et adapter le débit de prélèvement, différentes mesures doivent être réalisées en parallèle.

2.5.1.1 Mesure des composés gazeux

Les teneurs en O₂, CO, CO₂ et NO_x sont déterminées à l'aide d'analyseurs automatiques après élimination par condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'effluent gazeux. L'effluent gazeux est prélevé au moyen d'une canne en acier inoxydable et est filtré. La vapeur d'eau est éliminée à l'aide d'un serpentin en verre immergé dans un bac rempli d'eau refroidie. Les gaz secs sont transférés vers les analyseurs grâce à une pompe et une ligne en PTFE. La mesure est réalisée par un analyseur Horiba (PG 250), qui présente plusieurs techniques de mesure [Horiba] :

- infrarouge pour le CO et le CO₂,
- chimiluminescence pour les NO_x,
- paramagnétisme pour l'O₂.

2.5.1.2 Mesure de l'humidité

L'humidité des gaz est déterminée par une méthode manuelle extractive associant la condensation et le piégeage sur un agent desséchant. Le gaz prélevé passe à travers trois impacteurs, maintenus dans de l'eau refroidie, puis finalement dans une cartouche de gel de silice. Le volume de gaz, une fois sec, est déterminé par un compteur. Les impacteurs ainsi que la cartouche de gel de silice sont pesés ; la quantité d'eau de vapeur d'eau est déterminée à partir de ses masses et des conditions au compteur (valeurs de la pression atmosphérique et de la température). Ensuite, le pourcentage d'humidité dans le flux prélevé est calculé par :

$$C_{H_2O} = 100 \times \frac{V_{\text{vapeur}}}{V_{\text{vapeur}} + V_{\text{sec}}} \quad (57)$$

Avec C_{H₂O} la teneur en eau, en pourcentage sur le gaz humide, V_{vapeur} le volume de vapeur d'eau contenue dans les gaz prélevés [m³] et V_{sec} le volume d'air sec [m³].

Ces deux systèmes de prélèvement et d'analyse sont placés sur une écoutille différente de celle où est réalisé le prélèvement des dioxines. Une sonde de température est ajoutée à ces deux systèmes pour connaître la température du gaz dans la conduite.

2.5.1.3 Mesure du débit

Lors des prélèvements, avant de mettre en place le train de prélèvement, la vitesse du flux au sein de la ligne de gaz à prélever est mesurée à l'aide d'un tube de Pitot de type S. Ce type de tube permet de déterminer la vitesse, à l'aide de la mesure de pression différentielle (existant entre la pression totale et la pression statique) (voir Figure 5-21) et de la masse volumique du fluide.

La masse volumique de l'effluent dépend de ses principales caractéristiques physiques. L'écart par rapport au gaz parfait est négligé, ainsi, la masse volumique [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] dépend de la température, de la pression totale et de la masse molaire du gaz qui est directement reliée à sa composition (quantités d' O_2 , N_2 , CO_2 et H_2O , principalement, teneurs exprimées par rapport au gaz humide).

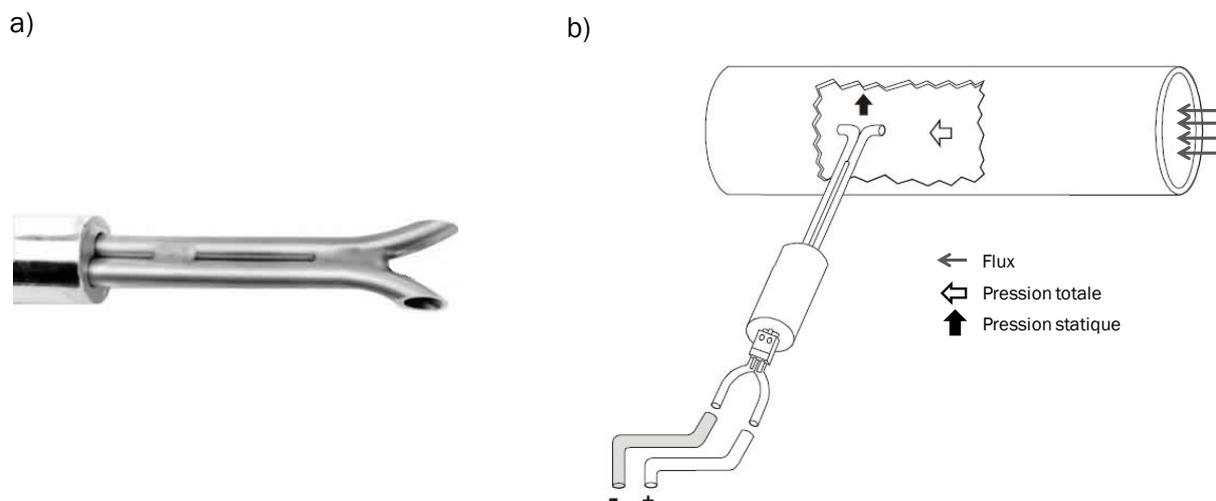


Figure 5-21 : Tube de Pitot S a) embout du tube de Pitot, b) schéma de principe

Une fois la vitesse déterminée, le débit volumique peut être calculé à partir de la taille de la conduite. Ce débit sera considéré comme étant le débit de gaz humide.

Calcul du débit de gaz sec dans les conditions normales de température et de pression

Le débit volumique peut s'exprimer dans les conditions normales de température et de pression (0 °C et 101 325 Pa) et sur gaz sec par la relation :

$$Q_{\text{sec, TPN}} = Q_{\text{mesuré}} \times \frac{273}{T_{\text{mesurée}}} \frac{P_{\text{mesurée}}}{101\,325} \frac{100 - \%H_2O}{100} \quad (58)$$

Avec $P_{\text{mesurée}}$ et $T_{\text{mesurée}}$ la pression et la température relevées lors du prélèvement, respectivement en pascal et kelvin, et %H₂O le pourcentage d'humidité précédemment déterminé. Déterminer ce débit permet de régler le débit de prélèvement de la ligne principale lors du prélèvement de dioxine afin d'être isocinétique.

- Calcul du débit à 11% d'O₂

Afin de pouvoir comparer les différents résultats entre eux, le débit est ramené à 11% de dioxygène par la relation :

$$Q_{\text{sec, TPN, 11\%O}_2} = Q_{\text{sec, TPN}} \times \frac{20,9 - \%O_2}{20,9 - 11} \quad (59)$$

C'est ce volume qui est utilisé pour rendre les résultats d'analyse en Nm³.

2.5.2 Prélèvement des dioxines : première campagne de prélèvement

La première CP s'est déroulée du 25 au 29 juillet 2011. Le premier jour, les différents instruments et matériels sont mis en place, la verrerie prévue pour la durée totale de la CP est isolée de la lumière avec du papier aluminium et le blanc analytique est réalisé. Pour cela, le train de prélèvement, composé de la verrerie et des cartouches adsorbantes, est mis en place. La canne de prélèvement n'est pas introduite dans la cheminée. Un contrôle d'étanchéité est effectué, puis le système est démonté. Ce contrôle a pour but de s'assurer que la verrerie et les cartouches adsorbantes n'ont pas été contaminés lors du transport, ce qui fausserait le résultat. Les cartouches utilisées sont deux cartouches de XAD-2 sur la première ligne et une cartouche de MS3A suivit d'une cartouche de FAU [NaX] en deuxième position sur la seconde ligne.

Pour les trois jours, la durée de prélèvement a été de cinq heures au lieu des six heures demandées par la norme. Les prélèvements ont dus être arrêtés prématurément car une quantité trop importante de condensat a été obtenue, risquant un débordement du ballon.

Le 26 juillet, le système de prélèvement mis en place comprend deux cartouches de XAD-2 et deux cartouches de FAU [NaX]. Leur positionnement est détaillé en Figure 5-22.

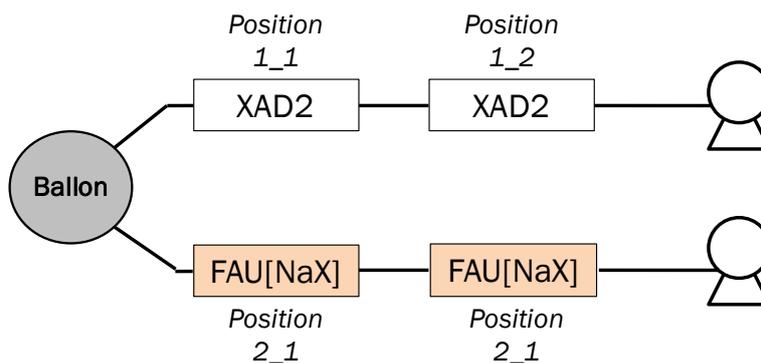


Figure 5-22 : Positionnement des cartouches pour les 26 et 27 juillet 2011

Le système de prélèvement est alors soigneusement démonté, les différentes parties sont bouchées et rangées dans la valise de transport.

Le 27 juillet, au moment où le prélèvement allait débuter, l'unité de valorisation énergétique a été arrêtée. Elle a été relancée une heure plus tard. Les cartouches ont été disposées comme en Figure 5-22. Ce prélèvement peut permettre de voir l'influence du redémarrage de l'IUOM sur la quantité de dioxines prélevées.

Pour le dernier jour de prélèvement, la configuration des cartouches a été modifiée. Au lieu d'une cartouche de FAU [NaX], en position 2_1 est placée une cartouche de MS3A. Cette dernière est utilisée pour supprimer les traces d'eau résiduelles dans le gaz après son passage dans le condenseur.

Le 29 juillet, les systèmes de mesure ont été démontés.

Toutes les parties ayant servi aux prélèvements sont déposées au laboratoire CARSO LSEHL. Les résultats de cette CP sont présentés dans le paragraphe 2.6.

2.5.3 Prélèvement des dioxines : seconde campagne de prélèvement

La CP sur site a eu lieu du 23 au 27 juillet 2012. Pour cette seconde CP, seules des cartouches de XAD-2 et FAU [NaX] ont été utilisées. La FAU [NaX] a été choisie sous forme de billes, car cette mise en forme permet d'obtenir un lit adsorbant plus homogène. Cette campagne a pour but de déterminer si les lignes de prélèvement 1 et 2 sont équivalentes ainsi que de rechercher la présence de 2,3-DCDD. Le perçage des cartouches est toujours vérifié avec deux cartouches en série contenant le même adsorbant.

Les configurations de cartouches sont deux lignes de deux cartouches de XAD-2 pour le premier jour, deux lignes de deux cartouches de FAU [NaX] pour le deuxième jour. Le dernier jour de prélèvement, une ligne est réalisée avec deux cartouches de XAD-2 et la seconde avec deux

cartouches de FAU [NaX]. Le blanc analytique a été réalisé avec une ligne de résine XAD-2 et une ligne de zéolithe.

Comme pour la première CP, tous les prélèvements ont pris fin après cinq heures pour éviter un débordement de la phase liquide. Le ballon recueillant les condensats n'a pas été redimensionné entre les deux CP. Ce ballon est prévu pour une ligne de prélèvement. Dans notre cas, le fait d'avoir deux lignes d'adsorbant engendre un flux doublé passant par le ballon donc deux fois plus de condensats que lors d'un prélèvement standard.

Pendant cette CP, la température extérieure était beaucoup plus élevée que pendant la CP précédente. Cela a entraîné des problèmes de refroidissement du système à eau. Le condenseur ainsi que les cartouches doivent être refroidis par un système à eau qui les maintient à moins de 20 °C. À la fin du premier jour de prélèvement, la température de l'eau était de 24 °C, entraînant une légère condensation dans les cartouches de résine XAD-2. Afin d'éviter que ce problème se reproduise, des pains de glace ont été ajoutés aux bains refroidissant l'eau, afin de toujours rester en dessous de la température demandée par la norme. Les autres prélèvements se sont déroulés normalement.

Les différents trains de prélèvement sont ensuite déposés au laboratoire CARSO LSEHL en vue de réaliser les analyses.

2.6 Résultats

Pour l'ensemble des prélèvements des deux CP, la somme des concentrations des congénères de dioxines est restée en dessous du taux de 0,1 ng TEQ.Nm⁻³ imposé par la directive 2000/76/CE. Les résultats présentés utilisent les valeurs de TEF données par l'OMS. La valeur de « lower bound » de la concentration TEQ est présentée ici. Cette dernière considère que la quantité de congénères non détectés est égale à zéro. La valeur « medium bound » estime la valeur de ces composés comme égale à la moitié de la LOD (Limit Of Detection/Limite de détection) tandis que la valeur « upper bound » l'estime égale à la valeur de la LOD.

2.6.1 Première campagne de prélèvement

Les résultats exposés ci-dessous se focalisent principalement sur les comparaisons inter-cartouches.

Ligne #	Position cartouche	Nature adsorbant	ng TEQ.Nm ⁻³	Somme ng TEQ.Nm ⁻³
Ligne 1	Cartouche 1	XAD2	0,0101	0,014
	Cartouche 2	XAD2]	0,0000	
Ligne 2	Cartouche 1	FAU [NaX]	0,0115	
	Cartouche 2	FAU [NaX]	0,0004	
Rinçage canne + filtre			0,00035	
Condensats			0,0064	

Tableau 5-10 : Résultats obtenus le 26 juillet 2011

Ligne #	Position cartouche	Nature adsorbant	ng TEQ.Nm ⁻³	Somme ng TEQ.Nm ⁻³
Ligne 1	Cartouche 1	XAD2	0,0366	0,043
	Cartouche 2	XAD2]	0,0011	
Ligne 2	Cartouche 1	FAU [NaX]	0,0331	
	Cartouche 2	FAU [NaX]	0,096	
Rinçage canne + filtre			0,0000	
Condensats			0,0032	

Tableau 5-11 : Résultats obtenus le 27 juillet 2011

Ligne #	Position cartouche	Nature adsorbant	ng TEQ.Nm ⁻³	Somme ng TEQ.Nm ⁻³
Ligne 1	Cartouche 1	XAD2	0,0196	0,016
	Cartouche 2	XAD2]	0,0001	
Ligne 2	Cartouche 1	MS3A	0,0091	
	Cartouche 2	FAU [NaX]	0,0003	
Rinçage canne + filtre			0,0000	
Condensats			0,0032	

Tableau 5-12 : Résultats obtenus le 28 juillet 2011

Pour les deux premiers jours de prélèvement, les quantités adsorbées sur les premières cartouches de chaque ligne sont comparables (voir Tableaux Tableau 5-10 et Tableau 5-11). Les quantités totales adsorbées par les premières cartouches de FAU [NaX] par rapport aux premières de XAD-2 sont de 114 % pour le premier jour et 91% pour le deuxième. Ces différences

cette cartouche. Néanmoins, les coefficients TEF de ces congénères est faible ; leur concentration influe peu sur le résultat en ng TEQ.Nm⁻³ final.

Les concentrations en ng TEQ.Nm⁻³ obtenues pour ces jours de prélèvement (26 et 27 juillet 2011) présentent une importante variation. En effet, la concentration est trois fois plus importante pour le deuxième jour (cf. Tableau 5-10, Tableau 5-11 et Tableau 5-12). Il est intéressant de noter que le 27 juillet 2011, l'UIOM a été arrêtée pendant une heure, avant le début du prélèvement. Cette augmentation subite du taux de dioxine peut être reliée au redémarrage de l'unité [Tejima 2007].

La cartouche de garde de FAU [NaX] pour le prélèvement du 27 juillet 2011 présente une quantité importante de dioxine ; le rapport des quantités piégées entre cette cartouche et la première cartouche est d'environ 30 %. En comparaison, un perçage de 3 % est obtenu pour la ligne de XAD-2 le même jour.

Leurs profils de concentration sont comparés en Figure 5-24.

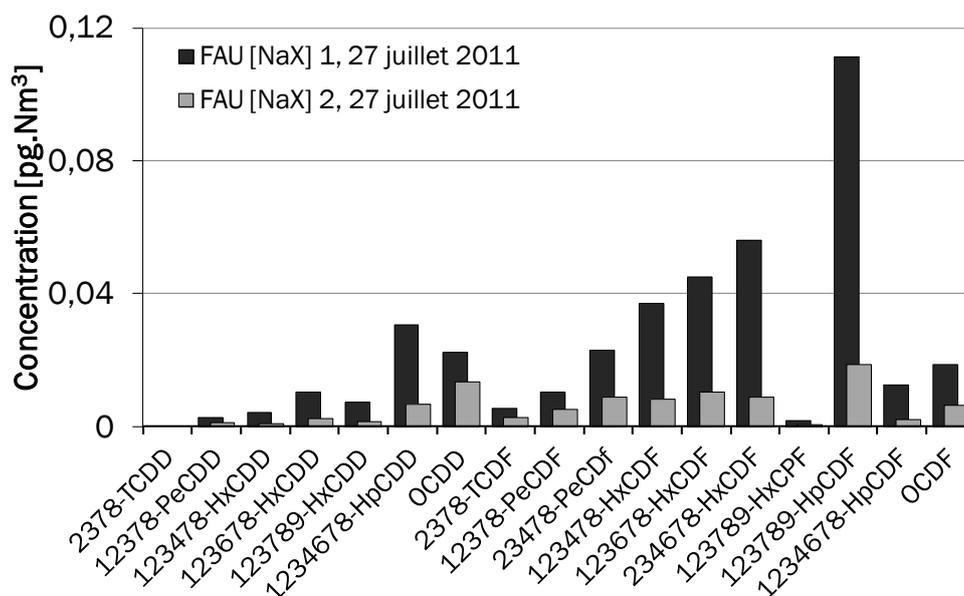


Figure 5-24 : Profils de concentration pour les cartouches de la ligne de prélèvement FAU [NaX], 27 juillet 2011

Ces profils sont proches : tous les congénères présents dans la cartouche dédiée au prélèvement se retrouvent dans la cartouche de garde. Il est alors possible que la cartouche initiale de prélèvement ait percé. Cela peut provenir d'une quantité de dioxines trop importante pour la cartouche ou de la présence d'humidité (vapeur d'eau), non condensée au préalable par le système refroidi. La FAU [NaX] étant très hydrophile, on peut supposer que l'eau ait été adsorbée, limitant l'accès aux pores pour les dioxines. Si le système est maintenu à 20 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau est d'environ 23 mbar ; jusqu'à 30 g d'eau peut passer à travers la cartouche et être adsorbée par la zéolithe. La gestion de l'humidité reste un problème pour

l'utilisation des zéolithes. C'est pourquoi, pour le dernier jour de prélèvement une cartouche d'un autre type de zéolithe est utilisée comme « filtre à eau ».

Le prélèvement du 28 juillet 2011 montre que des dioxines ont été piégées sur la cartouche de MS3A, prévue non pas pour le captage des polluants mais pour faire office de piège à eau. Si les premières cartouches de chaque ligne (MS3A et XAD-2) sont comparées, il est observé que la cartouche de résine présente deux fois plus de dioxines que celle de MS3A. De plus, si la quantité totale de dioxines est comparée par ligne (cartouche d'adsorption et cartouche de garde) une différence importante est relevée en faveur de la ligne de XAD-2 (deux fois plus de PCDD/F piégés). Le solvant de rinçage a pu être ajouté à l'extrait de cette cartouche (forte quantité d'OCDD). La présence de dioxines sur la cartouche de MS3A provient d'une adsorption en surface des extrudés.

- Synthèse des résultats

Les résultats avec les cartouches de **FAU [NaX]** montrent un piégeage des 17 congénères toxiques, avec une efficacité équivalente à celle de la résine XAD-2. Cependant, mis à part les 2,3,7,8-TCDD et 2,3,7,8-TCDF, tous les congénères ont une taille supérieure au diamètre des pores de la **FAU [NaX]**. Le piégeage n'est pas réalisé par une adsorption dans les micropores, la sélectivité d'adsorption n'est donc pas obtenue. Cela peut provenir du refroidissement des cartouches. La tension de vapeur saturante des différents congénères est si faible que la dioxine va condenser sur l'adsorbant. De même, les PCDD/F peuvent être adsorbées en surface des zéolithes.

2.6.2 Seconde campagne de prélèvement

Comme précédemment, les résultats présentent les concentrations en « lower bound » avec les valeurs de TEF données par l'OMS.

Ligne #	Position cartouche	Nature adsorbant	ng TEQ.Nm ⁻³	Somme ng TEQ.Nm ⁻³
Ligne 1	Cartouche 1	XAD-2	0,036	0,0392
	Cartouche 2	XAD-2	0,00000	
Ligne 2	Cartouche 1	XAD-2	0,036	
	Cartouche 2	XAD-2	0,00000	
Rinçage canne + filtre			0,0010	
Rinçage verrerie + condensat			0,0022	

Tableau 5-13 : Résultats du prélèvement du 24 juillet 2012

Ligne #	Position cartouche	Nature adsorbant	ng TEQ.Nm ⁻³	Somme ng TEQ.Nm ⁻³
Ligne 1	Cartouche 1	FAU [NaX]	0,0028	0,0094
	Cartouche 2	FAU [NaX]	0,00008	
Ligne 2	Cartouche 1	FAU [NaX]	0,0028	
	Cartouche 2	FAU [NaX]	0,00007	
Rinçage canne + filtre			0,00035	
Rinçage verrerie + condensat			0,0064	

Tableau 5-14 : Résultats du prélèvement du 25 juillet 2012

Ligne #	Position cartouche	Nature adsorbant	ng TEQ.Nm ⁻³	Somme ng TEQ.Nm ⁻³
Ligne 1	Cartouche 1	XAD-2	0,0029	0,0070
	Cartouche 2	XAD-2	0,00000	
Ligne 2	Cartouche 1	FAU [NaX]	0,0022	
	Cartouche 2	FAU [NaX]	0,00000	
Rinçage canne + filtre			0,00001	
Rinçage verrerie + condensat			0,0045	

Tableau 5-15 : Résultats du prélèvement du 26 juillet 2012

Les données présentées dans les Tableaux Tableau 5-13 et Tableau 5-14 montrent que les résultats entre deux lignes de prélèvements sont équivalents, quel que soit l'adsorbant utilisé. Les résultats obtenus lors du 26 juillet, avec deux lignes différentes sont donc comparables. Le perçage obtenu sur les cartouches de FAU [NaX] lors du 25 juillet 2012 concerne un seul composé, avec une concentration proche de la LOD. L'incertitude sur la mesure augmente lorsque l'on approche de cette limite ; il sera alors considéré qu'il n'y a aucun perçage.

Les quantités totales de PCDD/F varient selon le jour de prélèvement. Si ce niveau est faible pour les 25 et 26 juillet 2012, il est quatre fois plus important lors du prélèvement du 24 juillet. Le niveau de ce dernier jour est proche de celui obtenu lors de la première CP, lors de l'arrêt de l'UIOM (27 juillet 2011), alors qu'aucun événement particulier (arrêt ou problème de l'UIOM) n'a été relevé.

Pour les 25 et 26 juillet 2012, aucune PCDD n'est détectée sur les cartouches adsorbantes. Seuls les PCDD les plus chlorées (hepta et octa chlorées) sont présentes lors de l'analyse du filtre et des condensats.

La quantité de dioxines adsorbées sur la ligne des cartouches de zéolithe est très légèrement inférieure à celle adsorbée sur les cartouches de XAD-2. Cependant, comme l'incertitude sur ces mesures est de plus ou moins 15 %, on peut considérer que les deux adsorbants présentent la

même efficacité. De plus, ce dernier prélèvement a été effectué pour un taux final de dioxine faible, le plus faible de ces trois prélèvements.

Lors de cette CP, la 2,3-DCDD a été recherchée. Cette dioxine a une taille équivalente à celle de la 2,3,7,8-TCDD qui lui permet de s'adsorber dans les micropores de la **FAU** [NaX]. Malheureusement, elle n'a pas été détectée que ce soit sur la zéolithe, la résine XAD-2 ou le filtre. De plus, les taux de réapparition de la 13C-2,3-DCDD sont faibles. Ils sont compris entre 54 et 61 % pour les cartouches de XAD-2 et entre 35 et 54 % pour celles de **FAU** [NaX]. La réapparition pour le filtre descend jusqu'à 12 %. La méthode d'extraction Soxhlet ne semble pas suffisamment efficace pour ce congénère et plus particulièrement quand il est piégé sur la zéolithe, plus particulièrement dans les micropores de la zéolithe, même après double extraction au toluène pendant 20+20 h.

- Synthèse des résultats

Cette CP a montré que le système mis en place permettait un prélèvement équivalent quelle que soit la ligne. Cependant, il n'a pas été possible de quantifier ou de mettre en évidence l'adsorption de la 2,3-DCDD. Cela peut provenir du faible taux de PCDD émis lors de cette CP mais aussi de la méthode d'extraction, peu adaptée à ce congénère. D'après les travaux d'Aurell [Aurell 2008] la quantité de DCDD produite en fonctionnement normal d'une UIOM est proche de celle de HpCDD (0,2 ng.m⁻³). Cependant, le nombre de congénères (2) pour une dioxine dichlorées est supérieur à celui pour une dioxine hepta chlorées (10). Bien que la 2,3-DCDD soit (avec la 2,8-DCDD) le congénère majoritaire pour les DCDD, la probabilité d'obtenir une quantité suffisante de 2,3-DCDD pour être détectée est donc faible.

Afin de pallier les faibles quantités de PCDD/F obtenues (et de 2,3-DCDD), des prélèvements plus longs (10 heures) sont à envisager. Pour cela, un redimensionnement du ballon récupérant les condensats est nécessaire. Les faibles quantités de PCDD obtenues lors des 25 et 26 juillet par rapport aux quantités de PCDF sont en accord avec les résultats d'Everaert et Baeyens [Everaert 2002] où $\frac{[PCDF]}{[PCDD]} = 1,7$. Comme lors de la première CP, la **FAU** [NaX] et la résine XAD-2 donnent des mêmes résultats. Ces PCDD/F sont alors adsorbés en surface ou ont condensé. Une adaptation du système où la cartouche adsorbante ne serait pas refroidie doit être envisagée. Il faut envisager de ne plus refroidir la cartouche adsorbante voire même la réchauffer par une circulation d'eau maintenue à une température plus haute que dans la norme.

3 Conclusion

Les résultats des campagnes de prélèvement montrent que l'optimisation de l'adsorption en phase gazeuse dynamique des dioxines par un lit fixe de zéolithe est nécessaire. Cette optimisation passe une étude poussée en laboratoire.

Les expériences menées au laboratoire n'ont pas été effectuées dans des conditions favorables. Une fois que des billes de FAU [Nax] d'une taille proche de celle du Tenax TA seront disponibles par des synthèses réalisées à l'échelle du laboratoire, il est impératif de déterminer les courbes de percée de cet adsorbant pour différentes conditions opératoires. Dans un premier temps l'influence de la température d'adsorption devra être estimée, suivie de l'influence du débit pour une concentration constante. Malheureusement, l'appareil de laboratoire a été immobilisé pendant 8 mois. Malgré nos précautions, le *cold trap*, en Tenax TA s'est dégradé, entraînant une forte pollution du système analytique. Plusieurs lignes de transfert et vannes ont dû être remplacées.

Le dispositif de prélèvement décrit dans la norme NF EN 1948 n'est pas encore tout à fait adapté quant à une application directe aux zéolithes de même que la méthode d'extraction qui a montré quelques limites. Par exemple, la température des cartouches d'adsorbant entraîne une condensation et donc une adsorption de surface sur les zéolithes, empêchant ainsi la sélectivité de l'adsorption. Il faut continuer à les adapter.

Le fait que ces campagnes se déroulent sur trois jours consécutifs a permis de montrer que la quantité émise de dioxines par une UIOM varie fortement d'un jour à l'autre. Cela démontre l'importance d'un appareil permettant le suivi en temps réel des émissions de dioxine.

4 Références bibliographiques

Aurell 2008 Aurell, J. "Effects of varying combustion conditions on PCDD/F formation," 2008, Umea Universitet.

Bergé-Lefranc 2008 Bergé-Lefranc, D. "Élimination de toxines urémiques par adsorption sur des matériaux zéolithiques," 2008, Université de Provence.

Beghi 2007 Beghi, S., "Analyse de composés organiques volatils prélevés en milieu humide : développement d'une méthode d'élimination de l'humidité des échantillons gazeux," 2007, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

Brossillon 2001 Brossillon, S., Manero, M.H. et Foussard, J.N. "Mass transfer in VOC adsorption on Zeolite: Experimental and theoretical breakthrough Curves," *Environ. Sci. Technol.* (35), 2001, pp 3571–3575.

Daudon 2001 Daudon, J.L., "Thermogravimétrie, traité analyse et caractérisation" *Techniques de l'ingénieur* (P1260), 2001.

Dzimbeg-Malcic 2011 Džimbeg-Malčić, V., Barbarić-Mikočević, Ž. et Itrić, K. " Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper," *Technical Gazette* (18), 2011, pp. 117-124.

Everaert 2002 Everaert, K. et Baeyens, J. "The formation and emission of dioxins in large scale thermal process," *Chemosphere* (46), 2002, pp. 439–448.

Gehrke 2001 Gehrke, M., Kapila, S., Nam, P. et Flanigan, V. "A high efficiency all glass sampling and concentration device for adsorptive semivolatile organics," *Chemosphere* (43: 4-7), 2001, pp 479–483.

Grillet 1989 Grillet, Y., Cases, J.M., Francois, M., Rouquerol, J. et Poirier, J.E. "Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment," *Clays and Clay Minerals* (36), 1989, pp 233–242.

Gupta 2004 Gupta, A., Gaur, V. et Verma, N. "Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (43:1), 2004, pp. 9–22.

Harper 1993 Harper, M., "Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volumes studies," *Ann.occup.Hyg.*, (37: 1), 1993, pp. 66–88.

Markes Sampling Accessories: Calibration Solution Loading Rig, For the introduction of gas or liquid calibration standards to sorbent tubes. Markes. [En ligne] Consulté le /03/2013. <http://www.markes.com/Sampling-Accessories/Calibration-Solution-Loading-Rig.aspx>

Mercury 2010 Mercury, M. "Etude de méthodes et moyens d'adsorption/désorption pour l'analyse en ligne de traces de dioxines/furannes à l'émission de sources fixes", 2010, Université de Provence.

Pantiño-Iglesias 2004 Pantiño-Iglesias, M.E., Aguilar-Armenta, G., Jiménez-López, A. et Rodriguez-Castellón, E. "Kinetics of the total and reversible adsorption of propylene and propane on zeolite 4A (CECA) at different temperatures," *Colloids and Surface* (237), 2004, pp 73–77.

Tejima 2007 Tejima, H., Nishigaki, M., Fujita, Y., Matsumoto, A., Takeda, N. et Takaoka, M. "Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators," *Chemosphere* (66:6), 2007, pp. 1123 - 1130.

US EPA TO 17 Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, 1999 [En ligne] Consulté le 03/03/2013 <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>

Woolfenden 2010a Woolfenden, E. "Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 1: Sorbent-based air monitoring options," *Journal of Chromatography A* (1217:16), 2010, pp. 2674–2684.

Woolfenden 2010b Woolfenden, E. "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* (1217:16), 2010, pp. 2685–2694.

Conclusion générale

Les incinérateurs de déchets ultimes sont une des principales sources d'émission de dioxines. Afin de protéger le public vis-à-vis de ces émissions, la réglementation s'est adaptée : le taux d'émission en sortie d'UIOM (Usine d'Incinération des Ordures Ménagères) est actuellement fixé à 0,1 ng TEQ.Nm⁻³. Dans un souci de transparence de la part des exploitants d'UIOM vis-à-vis des personnes résidant à proximité de chaque incinérateur, la mise en place de système de prélèvement en semi continu (4 à 6 semaines) est demandée. Certaines UIOM en sont déjà équipées, les résultats étant communiqués publiquement. Néanmoins, une surveillance plus fréquente, donnant un résultat d'analyse quotidien permettrait de détecter très rapidement toute émission d'une valeur supérieure aux seuils réglementaires et de mettre en place des actions correctives dans un délai court et en accord avec les enjeux de santé publique.

Pour cela, une piste consistant à utiliser les propriétés d'adsorption sélectives des zéolithes est proposée.

L'objectif de mes travaux de thèse est d'étudier et d'optimiser l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur des zéolithes de type FAU [NaX]. Dans un premier temps, le contexte général des dioxines a été exposé et, en particulier, leurs différentes sources d'émission, les systèmes d'abatement mis en place ainsi que les différents dispositifs de mesure. Ensuite, l'articulation générale du projet a été détaillée. L'objet final de ces études est une mesure en ligne par un préleveur/analyseur de terrain s'inspirant des trois parties de la norme NF EN 1948. Ainsi, le prélèvement doit rester isocinétique. Nous proposons (i) l'adsorption des dioxines réalisée sur un lit poreux constitué de particule de zéolithe dans le but d'une pré-concentration sélective ; (ii) l'extraction par thermo-désorption, qui rend une installation sur site plus facile puisqu'elle ne nécessite aucun solvant. Puis (iii) l'analyse par GC/MS permet l'identification et la quantification des composés piégés au préalable.

Mais avant de réaliser un préleveur/analyseur de terrain, des études en laboratoire sont nécessaires. Tout d'abord, la nature de l'écoulement a une influence sur le transport de la dioxine dans le lit poreux, et donc sur les phénomènes d'adsorption. La mise en forme de l'adsorbant doit permettre un lit régulier. Pour cela, il est préférable d'utiliser des billes de taille constante. Il sera alors possible de s'appuyer sur des modèles. Nous avons aussi montré que les effets de compressibilité du gaz traversant le lit adsorbant restaient faibles. Le banc de test utilisé lors de ces études en écoulement de gaz sans dioxine a aussi permis de déterminer un facteur de forme (prenant en compte la sphéricité et la rugosité des particules ainsi que la tortuosité du lit) dans le cas de grains non réguliers. Grâce à cette caractérisation, il est possible de prévoir les chutes de pression pour cet adsorbant dans la cartouche de prélèvement sur site

(diamètre de 3 cm) à partir des résultats obtenus avec le banc de test, utilisant des cellules d'un diamètre de 5 mm, en laboratoire. Ainsi, pour ces études d'écoulement, moins d'un gramme d'adsorbant est nécessaire au lieu d'environ 30 grammes pour remplir une cartouche.

Les billes de zéolithe (avec ou sans liant) ont montré que leurs diamètres sont trop importants pour être utilisées dans un tube d'un diamètre de 5 mm ou moins comme c'est le cas pour les études au laboratoire. Les effets de bord sont importants, entraînant des chemins préférentiels pour le fluide. Des chemins préférentiels importants (inter-grains) sont aussi obtenus entre les grains. Ce résultat a été mis en évidence lors des études d'adsorption au laboratoire.

En effet, plus le rapport du diamètre d'une particule sur le diamètre du tube est important, moins l'adsorption est régulière. C'est pourquoi les fluctuations de la quantité adsorbée sont moins importantes pour les tubes remplis de Tenax TA que pour ceux remplis de de zéolithe (billes sans liant de 1,2 mm de diamètre et billes avec liant de 1,8 mm de diamètre), et plus particulièrement pour les billes commercialisées contenant du liant.

Les billes commercialisées, plus grosses, présentent l'avantage d'être rapidement disponibles en grande quantité et sont facilement manipulables. Néanmoins, la présence du liant joue une influence sur l'adsorption et sa nature, non communiquée par le fabricant, n'a pas pu être déterminée par les techniques de caractérisation. De plus, ce liant se dégrade à partir d'une température de 560 °C, interdisant des désorptions à haute température et peut limiter la sélectivité de l'adsorption.

Si des billes d'un diamètre de l'ordre du millimètre conviendraient à la cartouche de prélèvement utilisée sur site (diamètre de 3 cm), les études d'adsorption et d'écoulement en laboratoire, effectuées avec des tubes de faibles diamètres, ont montré, en plus de l'importance d'une mise en forme régulière et sans liant, celle d'avoir des particules de faible taille. Des billes de **FAU** [NaX] de petite taille (0,2 mm) permettraient de comparer les performances d'adsorption avec le Tenax TA. Cependant, la synthèse et la mise en forme de ces billes sans liant de faible taille sont difficiles à mettre en place et ne peuvent l'être qu'à l'échelle du laboratoire

Néanmoins l'adsorption de la 2,3-DCDD (dioxine non toxique, utilisée pour les essais en laboratoire) a été mise en lumière par spectrométrie UV/Visible d'échantillon solide. Cette technique peut être utilisée pour quantifier l'adsorption de grande quantité de dioxine. Cependant, il serait intéressant d'évaluer la possibilité d'une analyse RMN du solide (Résonance Magnétique Nucléaire) permettant de confirmer que l'adsorption a bien lieu dans les micropores.

Les phénomènes physiques qui régissent le fonctionnement du générateur de dioxine ont été détaillés. Ainsi il est possible d'anticiper la connaissance de la concentration en dioxine générée dans un flux de gaz actuellement limité à du diazote. Ce générateur produit une concentration de

dioxine qui a été qualifiée comme stable sur une durée de presque un mois. Par exemple, à partir d'un échantillon solide de 2,3-DCDD chauffé à 95 °C nous obtenons une concentration moyenne de 300 µg.m⁻³ pour un débit de 200 mL.min⁻¹ de diazote.

Les premières études d'adsorption en laboratoire n'ont pas permis de dresser des courbes de percée de l'adsorbant car la percée a lieu dans les premiers instants de passage du flux pollué dans l'adsorbant. Ceci est dû, à la fois, aux conditions opératoires (débit du flux de gaz, température d'adsorption, concentration en dioxine, ...) et à la taille des billes. La concentration est trop élevée et le diamètre moyen des billes trop important.

De nombreuses expériences en laboratoire restent à mener afin d'avoir une adsorption optimale. Celles-ci demandent des approfondissements tant dans le domaine des écoulements dans les milieux poreux et les phénomènes de transfert de masse (expériences et modélisation) que dans la partie génération et études de l'adsorption dans un lit fixe d'adsorbant.

Il sera donc nécessaire de mettre en fonction le dispositif de dilution du générateur afin d'obtenir une concentration de l'ordre de 30 µg.m⁻³. De plus, des billes de zéolithe pure de plus petit diamètre devront être synthétisées afin de pouvoir travailler dans des conditions optimales.

Les courbes de percée pourront alors être obtenues par l'utilisation, soit du mode prévu dans le dispositif expérimental de laboratoire par contrôle en ligne de la concentration par boucle d'échantillonnage et GC/MS, soit d'une cartouche de garde qui sera ensuite analysée manuellement dans le TD/GC/MS. Le premier système est à privilégier car cela permettrait un suivi quasiment en temps réel (toutes les 10 à 15 min).

De plus, afin d'obtenir les différents coefficients de transfert de masse de la dioxine aux micropores de la zéolithe, la tortuosité du lit adsorbant devra aussi être déterminée. Ensuite, la matrice gazeuse contenant la dioxine devra être complexifiée pour se rapprocher des conditions réelles, par l'ajout de composés tels que le dioxygène mais aussi de la vapeur d'eau.

La gestion de l'eau lors du prélèvement doit être étudiée afin d'éviter une captation trop importante sur la zéolithe empêchant une adsorption des dioxines dans les micropores. Un dispositif permettant de supprimer l'eau lors de la première désorption doit aussi être mis en place, afin de préserver le système analytique (TD/GC/MS).

Enfin, il est aussi important de déterminer la température d'adsorption optimale. Lors de l'adsorption dynamique, une augmentation de la température favorise généralement les taux d'adsorption. Au cours d'expérience d'adsorption en phase liquide, couplée à la micro-calorimétrie, les enthalpies d'adsorption pourront être déterminées. De même, la température de désorption de la dioxine, adsorbée sur la zéolithe pourra être obtenue par ATG (Analyse Thermo Gravimétrique), si la quantité adsorbée est suffisante pour être détectée.

Les différentes campagnes de prélèvement ont montré l'importance d'un suivi quotidien ; en effet, une variation importante (d'un rapport de 4) a été remarquée entre deux jours consécutifs de prélèvement. Pour les prochaines campagnes, maintenant que l'équivalence des deux lignes de prélèvement est assurée pour des adsorbant identiques, on peut envisager de garder une ligne de résine XAD-2 avec la seconde ligne de FAU [NaX] légèrement chauffée au lieu d'être refroidie comme préconisé dans la norme NF EN 1948-1. Ce chauffage permettrait de limiter les effets d'adsorption de surface et de condensation. Au niveau de l'analyse, il serait intéressant de séparer l'adsorbant et le solvant de rinçage de la cartouche le contenant, afin de vérifier que les dioxines s'adsorbent bien sur l'adsorbant (zéolithe ou XAD-2) plutôt que sur le verre de la cartouche.

Ces études se sont focalisées sur l'adsorption de la 2,3-DCDD, qui a la même taille que la 2,3,7,8-TCDD (dioxine de Seveso) sur une zéolithe avec des pores de taille adaptée. Afin de pouvoir adsorber les différents congénères toxiques, il sera impératif de mettre en place des cartouches de prélèvement contenant plusieurs lits de zéolithes, de tailles de pores différentes. Au niveau de la conception de cet ensemble de terrain préleveur/analyseur, on peut imaginer un système comportant trois cartouches. Pendant que l'une adsorbe, la deuxième est désorbée avec l'échantillon dirigé vers l'analyseur ou vers un autre adsorbant pour une seconde étape de concentration. La troisième cartouche est alors chauffée sous flux de gaz sec en vue d'être régénérée. Si la désorption est assez rapide, deux cartouches peuvent être suffisantes. Ce système permettrait une ou plusieurs analyses par jour, sans intervention extérieure.

Ces travaux de thèses ont permis de saisir l'importance de se placer au plus près des conditions sur site lors d'études au laboratoire. Lors d'une précédente thèse des résultats d'adsorption en phase liquide à l'équilibre ont été obtenus. Ces résultats ne sont pas transposables à ceux réalisés dans ce manuscrit. Tout d'abord, le changement de phase entraîne une différence de diffusivité de la dioxine ; de plus, l'ajout d'un débit au niveau du fluide complexifie l'étude de l'adsorption, l'équilibre n'étant pas atteint. Les différents modes de transfert de la dioxine en flux gazeux dans un lit de zéolithes restent à déterminer, par un couplage entre les études d'écoulement en flux inerte avec les futures courbes de percées qui pourront être établies.

La pluridisciplinarité de ce projet a soulevé plusieurs points à éclaircir. Une nouvelle thèse a débuté, pour poursuivre ce travail, ce qui permettra de lever les différents verrous auxquels nous avons fait face.

Annexe 1 –

Détails des configurations 2 et 3 du dispositif expérimental pour la détermination des écoulements dans les milieux poreux

Cette annexe présente les configurations 2 et 3 utilisés dans le Chapitre 3.

1. Configuration 2

Cette configuration a pour but de déterminer la pression en plusieurs points du lit poreux. Elle est réalisée en plexiglas et cinq capteurs de pression. Le joint en pâte de silicone assurant l'étanchéité est bien visible en Figure A1-1.

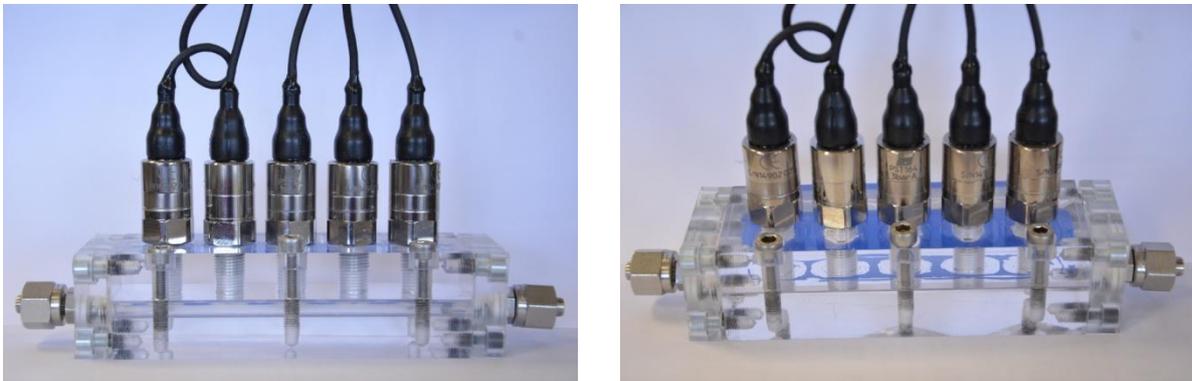


Figure A1-1 : Photographie de la cellule de mesure de la configuration 2

Le banc de test final est présenté en Figure A1-2. La cellule a été réalisée afin que ses dimensions s'adaptent au banc de test, sans modification de ce dernier.

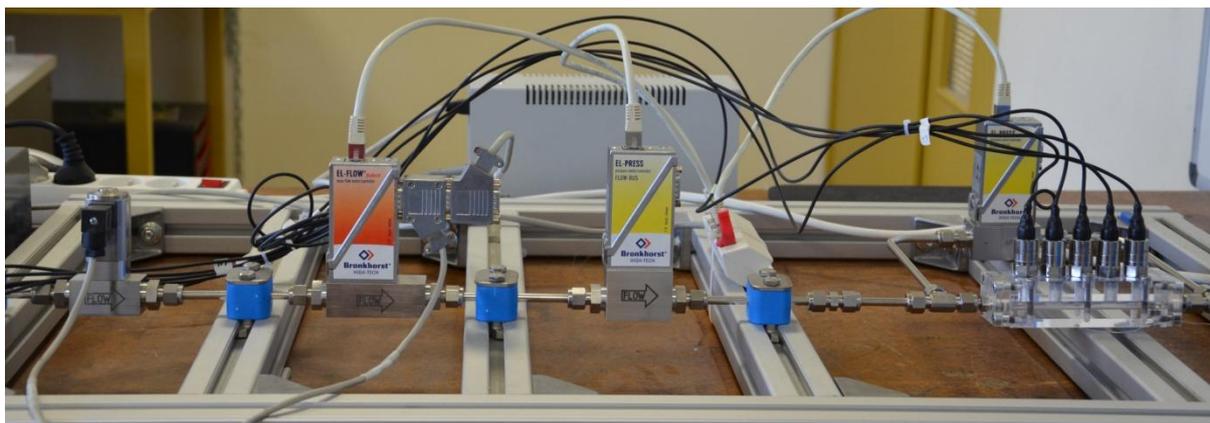


Figure A1-2 : Configuration 2 du banc de test

2. Configuration 3

Cette troisième configuration permet de déterminer les chutes de pression pour les différents adsorbants dans la cartouche utilisée lors du prélèvement sur site. Elle est présentée dans sa totalité en Figure A1-3. La cartouche en verre est maintenue à l'aide d'un tripod et est raccordée à l'écoulement par des tubes PTFE.

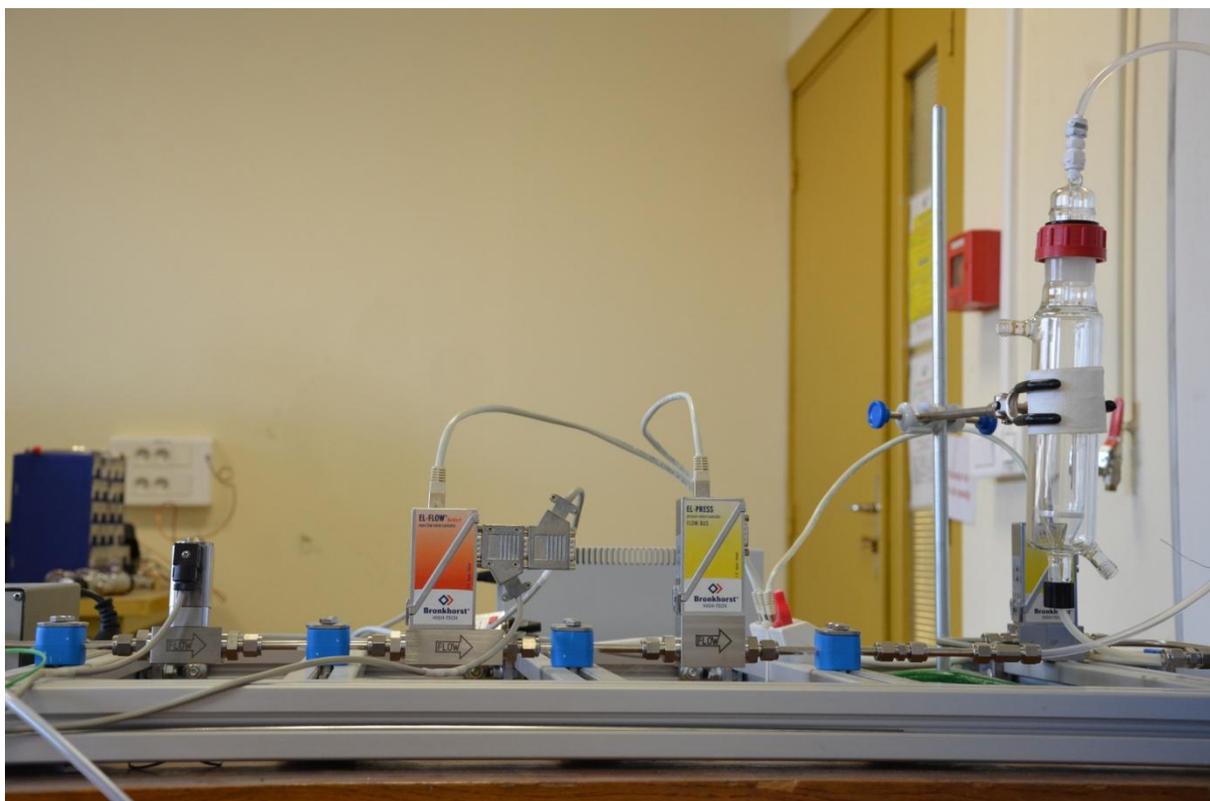


Figure A1-3 : Configuration 3 du banc de test

Annexe 2 – Techniques de caractérisation

Cette annexe présente comment les masses volumiques et donc les porosités des tubes ont été déterminées lors des études d'écoulement. Deux techniques sont utilisées : la pycnométrie à l'hélium et la manométrie d'adsorption d'azote.

1. Pycnométrie à l'hélium

L'analyse de densité par pycnométrie à l'hélium est utilisée pour mesurer la vraie densité des matériaux solides. Cette méthode consiste à injecter un fluide (hélium) dans une cellule contenant l'échantillon et à en mesurer le volume.

Les mesures sont réalisées avec l'Ultrapycnometer 1000 de la société Quantachrome. Avant toute mesure, le pycnomètre est étalonné avec des billes de calibration pour déterminer les volumes avec précision. Le schéma de principe est exposé en Figure A2-1.

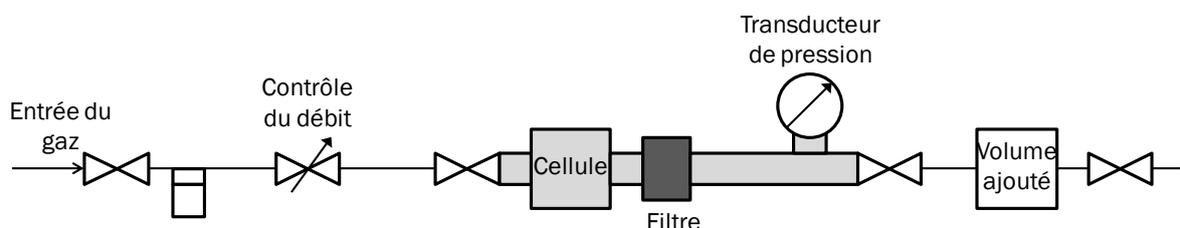


Figure A2-1 : Schéma de principe du pycnomètre [Quantachrome]

L'échantillon à analyser est pesé dans une cellule puis placé dans le pycnomètre. Le gaz est confiné (pression P_1) dans une cellule de volume connu (V_{cellule}). Il est ensuite détendu dans un deuxième volume (V_2) et une pression P_2 est mesurée. Le volume (V_e) de la masse connue d'échantillon (M) est déterminé selon la loi de Mariotte [GEMO 2005].

$$(P_1 - P_{\text{atm}})V_1 = (P_2 - P_{\text{atm}})V_2 \quad (60)$$

Comme V_1 est égal à $V_{\text{cellule}} - V_{\text{échantillon}}$, on en déduit :

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{cellule}} - \left(\frac{(P_2 - P_{\text{atm}}) V_2}{(P_1 - P_{\text{atm}})} \right) \quad (61)$$

Ainsi, la masse volumique peut être déterminée à partir de la masse d'échantillon placée dans la cellule (préalablement pesée).

$$\rho = \frac{M}{V_{\text{échantillon}}} \quad (62)$$

Afin d'avoir une précision satisfaisante, l'échantillon doit remplir les deux tiers de la cellule de mesure. Ici, 25 mesures ont été réalisées et la masse volumique de l'échantillon est calculée en moyennant cinq mesures (calculée automatiquement par le pycnomètre).

Pour les Faujasites analysées les masses volumiques obtenues sont listées dans le tableau suivant :

Matériaux	Masse volumique [g.cm ⁻³]
FAU [NaX] A	2,16
FAU [NaX] B	2,34
FAU [NaX] extrudés avec liant	2,42
FAU [NaX] billes sans liant	2,34
FAU [NaX] billes avec liant	1,98

Tableau A2-1 : Masse volumique pour les différentes mises en forme de FAU [NaX]

La masse volumique varie donc avec la mise en forme (extrudés et billes avec liant), avec la présence ou non de liant, mais aussi avec le compactage et la fragmentation des poudres (grains de granulométrie A et B).

En effet, lorsque la poudre compactée est fragmentée, une variation de la masse volumique pour les grains de MFI [silicalite-1] a été observée. Les résultats sont rapportés dans le Tableau A2-2.

MFI [silicalite-1] granulométrie	Masse volumique [g.cm ⁻³]
A (1-2 mm)	2,29
B (0,5-1 mm)	2,25
C (0,25-0,5 mm)	2,18
D (0,1-0,25 mm)	2,17

Tableau A2-2 : Masse volumique pour les différentes granulométries de MFI [silicalite-1]

L'hélium est un gaz léger, qui s'insinue dans tous les pores en raison de son faible diamètre moléculaire (10^{-10} m). Comme l'hélium ne s'adsorbe pas, c'est la densité de squelette qui est obtenue ; c'est-à-dire que le volume du au pore n'est pas pris en compte dans la masse volumique obtenue. Les résultats montrés dans le Tableau mettent en lumière que la masse volumique obtenue pour la granulométrie la plus faible (E) est inférieure à celle obtenue pour la granulométrie la plus importante. Cela est dû au fait que plus les grains ont un diamètre important, plus il y a de porosité accessible à l'hélium.

Ainsi, la masse volumique ne permet pas de déterminer le volume « extérieur » occupé par les particules par pesée lors de la réalisation de tube pour les expériences d'écoulement.

Pour obtenir cette masse volumique ρ' , il est nécessaire de connaître le volume de pore afin de corriger la masse volumique ρ donnée par le pycnomètre. Ce volume peut être déterminé par manométrie d'adsorption d'azote.

2. Manométrie d'adsorption d'azote

Cette technique permet de déterminer les aires spécifiques ainsi que les volumes poreux d'un matériau en poudre ou non. Les mesures présentées ici ont été réalisées sur un appareil ASAP 2010 de la société Micromeretics. Il peut être schématisé de la façon suivante :

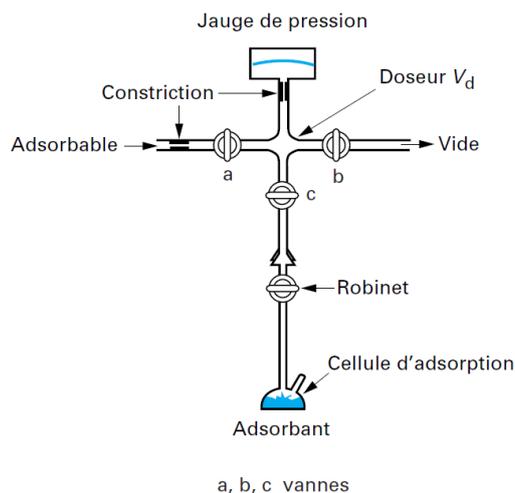


Figure A2-2 : Schéma de principe d'un appareil de manométrie d'adsorption [Rouquérol_2003]

Cet appareil est équipé d'un volume étalon (V_d) qui sert de doseur, une jauge de pression et d'une cellule d'adsorption où est placé le solide à caractériser. Le volume du doseur est mesuré et étalonné une seule fois, lors de la mise en place de l'appareil. Ce volume est caractéristique de l'appareil. Le gaz contenu dans le doseur est ensuite introduit dans la cellule d'adsorption (volume de la cellule moins le volume de l'échantillon). En plus de l'échantillon, un plongeur est placé dans cette cellule, afin de diminuer le volume mort. Quand l'équilibre est atteint, la pression se stabilise. La valeur de pression est alors relevée. Une nouvelle dose de gaz peut être introduite dans la cellule d'adsorption. La quantité de gaz adsorbée est alors déduite à partir de la pression initiale, la pression d'équilibre ainsi que le volume mort et la température. Les injections successives de gaz adsorbable permettent d'obtenir l'isotherme d'adsorption point par point.

2.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption mettent en lumière la quantité de matière adsorbée par un échantillon solide à une température constante en fonction de la pression ou de la concentration de la phase adsorbable. Elles révèlent les caractéristiques texturales du matériau étudié et donc les interactions susceptibles de se produire entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les isothermes peuvent être classées en six types distincts.

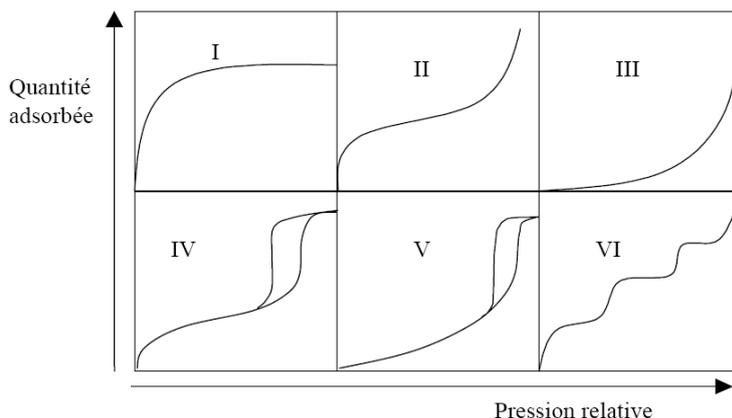


Figure A2-3 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (système gaz/solide) [Sing 1985]

Les isothermes du type I sont caractérisées par l'existence d'une augmentation importante de la quantité adsorbée à basse pression relative, suivie par l'existence d'une horizontale montrant une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. Ce type d'isotherme est obtenu pour des adsorbants ayant uniquement des micropores (zéolithes). Les micropores se remplissent à basse pression. Cette pression est d'autant plus basse que la largeur des pores est faible.

Les isothermes d'adsorption du type II sont caractérisées par une augmentation très lente et continue de la quantité de gaz adsorbée, ce qui montre une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. Cela est caractéristique des adsorbants non poreux ou macro poreux où la couche adsorbée à la surface augmente progressivement. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes d'adsorption du type IV ont le même profil que les isothermes d'adsorption du type II pour les pressions relatives basses (généralement inférieures à 0,42 dans le cas d'adsorption de N₂ à 77 K). Quand la pression augmente, elles se caractérisent par une brusque augmentation de la quantité adsorbée suivie par un pallier de saturation, plus au moins long, qui peut même être réduit à un point d'inflexion. Ces isothermes sont obtenues pour des adsorbants mésoporeux, pour lesquelles se produit une condensation capillaire. Ce phénomène n'étant pas réversible, on assiste généralement à une hystérisis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes des types III et V sont moins fréquentes. Elles diffèrent des isothermes d'adsorption des types II et IV pour des pressions faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption peut être expliqué par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, comme dans le cas d'adsorption d'eau par un matériau hydrophobe.

Les isothermes de type VI présentent des marches et sont observées dans le cas d'adsorption sur des surfaces énergétiquement stables, sur lesquelles les couches se forment les unes après les autres [Rouquerol 1999, Rouquerol 2003].

2.2. Méthode BET

La méthode BET permet de déterminer les aires spécifiques. Cette méthode est proposée par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 pour décrire de manière quantitative les isothermes d'adsorption du type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire. Basée sur la théorie de Langmuir relative à la chimisorption appliquée à chaque couche en considérant que cette dernière comporte les sites d'adsorption pour la couche suivante. Ce modèle permet de déterminer la pression d'équilibre pour laquelle une couche statistique monomoléculaire est obtenue sur la surface. Brunauer, Emmet et Teller se basent sur les hypothèses de Langmuir (un seul type d'adsorption indépendant et absence d'interaction entre les molécules adsorbées). Pour chaque pression d'équilibre P, la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte $\frac{S_0}{A}$ et la fraction de surface recouverte $\frac{S_1}{A}$, entre la fraction $\frac{S_1}{A}$, et $\frac{S_2}{A}$, ... Il est aussi supposé que à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption E2 est égale à l'énergie de liquéfaction E1. Ainsi une équation lie la quantité adsorbée n_a à la pression relative d'équilibre $x = \frac{p}{p_0}$. Selon une recommandation de l'IUPAC [Sing 1985], la mesure d'aire spécifique peut être réalisée par adsorption d'azote à 77 K. À cette température, la valeur préconisée d'encombrement de l'azote est de 0,162 nm².

Pour un nombre de couche adsorbé limité N, l'équation BET s'écrit sous la forme :

$$\frac{n^a}{n_m^a} \left(\frac{C x}{1-x} \right) \left(\frac{1-(N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1+(C-1)x - Cx^{N+1}} \right) \quad (63)$$

Avec x la pression relative $x = \frac{p}{p^0}$, nam la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire. C est la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_l , à la température T de l'adsorption et la constante molaire des gaz R suivant la relation suivante :

$$C \approx \exp \left[\frac{E_1 - E_l}{RT} \right] \quad (64)$$

Quand $N \rightarrow \infty$, l'équation se simplifie pour donner :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left(\frac{C x}{(1-x)(1-x+C x)} \right) \quad (65)$$

Mais elle est généralement utilisée sous sa forme linéaire, appelée « transformée BET » :

$$\frac{p/p^0}{n^a (1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (66)$$

Cette équation est appelée « transformée BET »

Afin de déterminer le domaine d'application de la relation BET, $\frac{p/p^0}{n^a (1 - p/p^0)}$ est tracé en fonction de la pression relative p/p^0 . La méthode BET pourra alors être appliquée sur le domaine de pression pour lequel la fonction tracée est croissante.

Lorsque le terme de gauche est tracé en fonction de la pression relative d'équilibre, une droite dans le domaine des pressions relatives d'équilibre compris entre 0,05 et 0,30 est observée. Dans le cas de solides microporeux, comme les zéolithes, le domaine d'application est situé dans

un domaine de pressions relatives plus bas. Dans ce cas, la surface réelle n'est pas égale à la surface BET car l'adsorption multimoléculaire ne peut pas se produire dans ces types de pore.

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite BET permettent de déterminer la capacité monomoléculaire ainsi que le paramètre C. Ces deux paramètres conduisent à la détermination de l'air spécifique. Pour être cohérente, la valeur de C déterminée doit être positive.

Si cette condition nécessaire est satisfaite, l'aire BET est déterminée par :

$$A_{\text{BET}} = n_m^a \times \sigma \times N_A \quad (67)$$

Où A_{BET} est l'aire BET, n_m le nombre de mole adsorbée et N_A le nombre d'Avogadro.

2.3. Méthode t

La méthode « t » de Lippens et de Boer permet de déterminer l'aire externe d'un adsorbant. L'épaisseur t (pour thickness) de la couche multimoléculaire formée sur l'adsorbant utilisé est comparée à celle formée sur un solide non poreux de même nature à une pression relative d'équilibre P/P_0 donnée. De Boer a constaté en traçant l'évolution de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative pour des solides non poreux que cette évolution est pratiquement la même pour beaucoup d'oxyde non poreux. Une courbe universelle $t = f(P/P_0)$ en a été déduite.

L'isotherme d'adsorption de l'adsorbant étudiée est alors retracée en utilisant de nouvelles coordonnées, avec la courbe universelle t.

Si sur la courbe de la transformée t il y a une partie linéaire, il est alors possible de calculer l'aire spécifique $a(t)$ à partir de la pente.

Pour des solides non poreux (isotherme d'adsorption de type II), la transformée t sera une droite dans tout le domaine des pressions relative P/P_0 et l'aire $a(t)$ sera égale à l'aire BET. Pour un adsorbant mésoporeux (isotherme d'adsorption de type IV), la courbe obtenue est une droite tant qu'il n'y a pas de condensation capillaire. Après une certaine pression relative, la quantité adsorbée est plus importante que celle nécessaire à la formation d'une couche multimoléculaire. Dans le cas d'un adsorbant microporeux (caractérisé par une isotherme d'adsorption du type I) la courbe transformée t n'est pas une droite tant que les micropores ne sont pas remplis. Lorsque ces derniers sont saturés, l'adsorption n'est plus possible et la transformée t devient une droite.

Dans le cas d'un adsorbant microporeux, on aura $A(\text{BET})-A(t) \neq 0$. Ainsi la différence de valeur entre ces deux aires met en lumière une microporosité. Cette différence permet d'estimer l'aire microporeuse alors que l'ordonnée à l'origine de la droite permet d'obtenir le volume microporeux.

Deux relations permettent de représenter analytiquement la variation de t en fonction de p/p^0 .

L'équation de Halsey (équation de Frenkel, Halsey, et Hill)

$$t[\text{nm}] = 0,354 \left(\frac{-5}{\ln(p/p^0)} \right)^{0,333} \quad (68)$$

L'équation de Harkins et Jura

$$t[\text{nm}] = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log(p/p^0)} \right)^{0,5} \quad (69)$$

Pour une pression relative inférieure à 0,8, les résultats obtenus avec l'équation de Harkins et Jura sont très proches des valeurs données par de Boer.

2.4. Résultats

Différentes mises en forme de **FAU** [NaX] ont été analysées afin de déterminer leurs caractéristiques texturales. Environ 30 mg de solide ont été placés dans la cellule d'adsorption. Avant de commencer à proprement dit les expériences d'adsorption, l'échantillon doit être dégazé, afin de le libérer de toutes les espèces retenues par adsorption physique. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, cette opération doit être effectuée avec soin. Tous les échantillons ont été dégazés sous vide, pendant une nuit à 300 °C.

Matériaux	Aire BET [m ² .g ⁻¹]	Aire T [m ² .g ⁻¹]	Volume microporeux [cm ³ .g ⁻¹]
FAU [NaX] B	713,1	4,7	0,27
FAU [NaX] extrudés avec liant	623,3	33,2	0,22
FAU [NaX] billes sans liant	723,1	7,1	0,27
FAU [NaX] billes avec liant	959,6	49,4	0,35

Tableau A2-3 : Détermination de la surface spécifique, de la surface externe et du volume microporeux des différentes particules de FAU [NaX]

3. Détermination de la masse volumique ρ'

À partir des masses volumiques de squelette et des volumes microporeux, les masses volumiques « externe » peuvent être calculées en prenant en compte le volume microporeux de l'échantillon. En effet, l'hélium pénétrant les pores, le volume « externe » des particules est sous estimé.

Pour la FAU [NaX] B, le volume microporeux retenu est égal à celui de la FAU [NaX] C, tandis que pour les différentes granulométries de MFI [silicalite-1], ce volume est considéré égal à 0,17 cm³.g⁻¹ [Llewellyn 1993].

Matériaux	ρ [g.cm ⁻³]	Volume par gramme [cm ³ .g ⁻¹]	Volume microporeux [cm ³ .g ⁻¹]	Somme des volumes [cm ³ .g ⁻¹]	ρ' [g.cm ⁻³]
MFI [silicalite-1] A	2,29	0,437	0,17	0,607	1,65
MFI [silicalite-1] B	2,25	0,444	0,17	0,614	1,63
MFI [silicalite-1] C	2,18	0,459	0,17	0,629	1,59
MFI [silicalite-1] C	2,17	0,461	0,17	0,631	1,59
FAU [NaX] A	2,16	0,463	0,27	0,729	1,37
FAU [NaX] B	2,34	0,427	0,27	0,694	1,44
FAU [NaX] extrudés avec liant	2,42	0,413	0,22	0,631	1,59
FAU [NaX] billes avec liant	2,34	0,427	0,35	0,773	1,29
FAU [NaX] billes sans liant	1,98	0,505	0,27	0,774	1,29

Tableau A2-4 : Masses volumiques recalculées, prenant en compte le volume microporeux

Les masses volumiques obtenues permettent de calculer la fraction de zéolithe dans un tube dans la mesure où la masse de zéolithe est connue. Ainsi la porosité intergranulaire peut être déterminée.

4. Bibliographie

GEMO 2005 Groupe d'Etudes des Modes opératoires « Masse volumique réelle au pycnomètre à Gaz » Rapport Technique, 2005, 6p. [En ligne] Consulté le 30/11/2012 <http://www.ixarm.com/xha_gemo_documents.php3?get_document=IMG/pdf/PPH-200.pdf>

Llewellyn 1993 Llewellyn, P, Grillet, Y, Patarin, J, Faust, A.C. "On the physisorption isotherm of the MFI-type zeolites: The high-pressure hysteresis." *Microporous Mesoporous Materials*, (1), 1993, pp. 247-256.

Quantachrome Quantachrome, "Manuel de l'utilisateur" 99p

Rouquerol 1999 Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K-S-W. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. Londres :Academic Press, 1999, 467 p.

Rouquerol 2003 Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation*, 2003, P1050, 24 p.

Sing 1985 Sing K-S-W., Everett D-H., Haul R-A-W., Moscou L., Pierotti R-A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface and porosity. *IUPAC Pure and applied chemistry*, 1985, vol. 57, pp. 603-619.

Annexe 3 –

Fiche PDF de la FAU [NaX]

1. Fiche PDF

Les fiches provenant du PDF (Powder Diffraction File) constituent une base de données permettant d'identifier un composé lors de son analyse par DRX par comparaison des angles de diffraction et des différentes intensités.

Cette fiche présente les raies de diffraction de rayon X attendues pour la FAU [NaX]

Pattern : 00-038-0237		Radiation = 1.540598		Quality : High		
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ $/\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ Sodium Aluminum Silicate Hydrate Also called: Zeolite X, (Na)		2th	i	h	k	l
		6.103	100	1	1	1
		9.987	18	2	2	0
		11.727	12	3	1	1
		15.452	18	3	3	1
		18.431	5	5	1	1
		20.073	9	4	4	0
		20.985	1	5	3	1
		22.514	4	6	2	0
		23.341	21	5	3	3
		23.612	3	6	2	2
		24.648	1	4	4	4
		25.428	1	7	1	1
		26.684	18	6	4	2
		27.395	1	7	3	1
		29.248	4	7	3	3
		30.336	9	6	6	0
		30.972	19	7	5	1
		32.007	8	8	4	0
		32.619	2	9	1	1
		33.627	8	6	6	4
		34.196	3	9	3	1
		35.165	1	8	4	4
		37.377	5	10	2	2
		39.967	1	11	1	1
		40.817	3	8	8	0
		41.345	3	9	7	1
		42.174	2	10	6	0
		42.612	2	9	7	3
		43.407	1	12	0	0
		46.485	1	10	8	0
		47.098	1	10	8	2
		49.440	1	12	6	2
		51.008	1	13	5	1
		51.690	2	14	2	0
		53.178	3	11	9	3
		57.441	3	11	11	1
Lattice : Face-centered cubic S.G. : F (0) a = 24.99000		Mol. weight = 425.85 Volume [CD] = 15606.26 Dx = 0.045 Dm = 1.930				
General comments: Na2 O = 0.9+/-0.2, Si O2 = 2.5+/-0.2. Data collection flag: Ambient.						

Les raies correspondent en tout point avec celles obtenues pour la diffraction de nos échantillons de FAU [NaX], avec et sans liant, présentées en Chapitre 5.

Note : Cette base de données est éditée par l'ICDD (International Center for Diffraction Data), anciennement JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).