

MESURE EN LIGNE DE DIOXINES A L'EMISSION DE SOURCES FIXES

PRISE EN COMPTE DE LA COMPLEXITE DE LA MATRICE
D'EFFLUENTS

6 Avril 2016

Projet réalisé par Aix-Marseille Université – N° 12-81-C0038

Coordinateur du projet : Yves ZEREGA
Aix-Marseille Université - Laboratoire LISA EA 4672
Centre de Saint Jérôme - Service 461
Avenue Escadrille-Normandie-Niemen
13397 Marseille Cedex 20 - France

Chargé du suivi technique à l'ADEME : Emmanuel FIANI – Service Entreprises et
Ecotechnologies – Direction des Productions et Energies Durables – ADEME Angers



SYNTHESE



Environnement S.A.



REMERCIEMENTS

L'auteur remercie vivement l'ensemble des partenaires acteurs de ce programme pour leurs travaux scientifiques et technologiques ainsi que pour la rédaction de ce document :

Partenaire 1, Aix-Marseille Université, CNRS, Marseille

Jacques ANDRE, Pr. Emérite (CP)

Oliver SCHAEF, Dr HDR (CP)

Yves ZEREGA, Pr. (CP)

Maher BEN ABDA, Thèse MESR, Octobre 2012-2015

Lise BONVALOT, IR ADEME/CORTEA/METERDIOX+, Novembre 2012-2013

Partenaire 2, Université de Haute-Alsace/CNRS-Alsace, Mulhouse

Gérald CHAPLAIS, MCF (CP)

Jean DAOU, MCF (CP)

Joël PATARIN, DR (CP)

Angélique SIMON-MASSERON, Pr. (CP)

Laëtitia BULLOT, Thèse ADEME/Fondation ENSCMu, Octobre 2013-2016

Sébastien GRESSIEZ, Stagiaire Ingénieur 3ème année, 2013

Ludivine VIEIRA-SELLAI, Ingénieur d'étude, CDD mars 2015-août 2015

Morena ROLLAND-MONNET, Ingénieur d'étude, CDD octobre 2015-mars 2016

Partenaire 3, CETIAT, Villeurbanne

Pierre CLAUDEL, Directeur des essais, des Étalonnages et de la Certification (CP)

Serge REYNAUD, Chef de l'Unité Mesures sur Site (CP)

Pierre FAYARD, Technicien Mesures sur Site

Davy LABAERE, Technicien Mesures sur Site

Partenaire 4, Laboratoire Dioxine, CARSO-LSEHL, Lyon

Stéphanie DEFOUR, Responsable du laboratoire Dioxines (CP)

Rosine BLANC, Ingénieur, Laboratoire Dioxines émissions

Partenaire 5, SITA, SUEZ Environnement, Paris

Maïté BRUGIONI, Responsable Prévention Risques Chimiques (CP)

Christophe COSTE, Ingénieur procédé traitement des fumées (CP)

Partenaire 6, ENVIRONNEMENT SA, Poissy

Rony AKIKI, Ingénieur, Chef de Projets – RDI (CP)

(CP) = membre du Comité de Pilotage

CITATION DE CE RAPPORT

ADEME. Yves ZEREGA 2016. Mesure en ligne de dioxines à l'émission de sources fixes–
Rapport final. 14 pages.

Cet ouvrage est disponible en ligne www.ademe.fr, rubrique Médiathèque www.ademe.fr/mediatheque

En français :

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Contexte

Les dioxines/furanes sont des polluants organiques persistants générés principalement par l'activité anthropique et plus spécifiquement par l'industrie lors des procédés de combustion mettant en jeux des matières organochlorées. De plus, ces polluants se propagent facilement dans l'environnement pour atteindre l'homme le dernier maillon de la chaîne alimentaire. Les isomères toxiques des dioxines /furanes sont ceux qui présentent des chlores en positions 2, 3, 7 et 8, la plus toxique des dioxines étant la 2,3,7,8-TeCDD, avec un facteur toxique équivalent de 1 [1].

Les procédés d'incinération fonctionnent quasiment 24H/24 et rejettent dans l'atmosphère de grands volumes de fumées pouvant contenir des dioxines, produites en quantités variables selon les déchets et si les systèmes de filtration présentent un dysfonctionnement [2]. Il est donc nécessaire de contrôler les concentrations en dioxine à l'émission de ces sources fixes.

Depuis 1989, l'Europe impose des contrôles stricts sur les émissions d'incinérateurs [3, 4]. Ce texte a fixé une limite haute de 0,1 ng/Nm³ ITEQ pour la concentration en dioxine dans les fumées avec au moins deux prélèvements de 6 heures par an. En 2000, la Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 relative à l'incinération des déchets fait un nouveau pas pour le contrôle des émissions issues de l'incinération et la co-incinération de déchets municipaux et industriels dangereux [5]. La Directive sur les Emissions Industrielles, ou Industrial Emission Directive (IED) du 24 novembre 2010 (Directive 2010/75/UE), définitivement adoptée le 8 novembre 2011 par le conseil des Ministres de l'Union Européenne, a remplacé et a renforcé la directive Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) [6].

La détermination de la concentration en dioxine doit être en accord avec la norme EN 1948 du European Committee for Standardization (CEN) [7-9]. Les fumées d'incinération sont échantillonnées pendant 6-8 heures avec les particules collectées sur un filtre, et le gaz adsorbé sur un support solide de type résine XAD-2 (partie 1 de la norme EN 1948). Puis ces deux supports ainsi que des condensats sont analysés selon les étapes suivantes : extraction / purification (partie 2 de la norme EN 1948) et identification / quantification des congénères toxiques (partie 3 de la norme EN 1948).

A cause de la complexité de la matrice de l'échantillon dans laquelle se trouvent les traces de dioxines, l'étape de purification implique des temps longs, et la détermination de la concentration nécessite des outils analytiques très haute résolution. Cela représente un certain coût et les résultats d'analyse ne sont disponibles que quelques semaines plus tard. De plus, deux mesures annuelles ne peuvent être représentatives des émissions sur une année.

La Belgique a été la première nation à réclamer un prélèvement semi continu (sur du long terme) en 2000. Quelques années plus tard, d'autres nations en Europe ont commencé à mettre en oeuvre des dispositifs utilisant cette méthode, avec les fumées échantillonnées iso-cinétiquement sur une durée de 4-6 semaines. Trois dispositifs accrédités ont été mis sur le marché depuis plusieurs années. Ils utilisent donc la méthode de l'échantillonnage à long terme, avec la phase gaz et particulaire piégées sur de la résine XAD-2, puis le support est analysé en laboratoire selon les parties 2 et 3 de la norme EN 1948 [10, 11]. Cette méthode de prélèvement semi continu doit répondre à la norme EN 1948-5 qui vient tout juste d'être définie [12].

Beaucoup plus d'informations seraient tirées d'un dispositif temps réel, bénéfiques à la fois pour l'information des populations et pour le suivi et l'optimisation du procédé d'incinération. Le type de dispositif proposé utilisait un jet supersonique pour introduire le gaz, une ionisation de type multi-photons résonante et un analyseur en masse de type temps de vol. Ceci procure une sélectivité à la fois à l'ionisation et à l'analyse en masse. Cette méthode est très sensible, toutefois elle n'est applicable que pour séparer les isomères possédant un et deux chlores [13, 14]. De plus l'utilisation d'un tel dispositif laser sur le terrain n'est pas envisageable pour le moment. Jusqu'à présent, un seul type de dispositif « temps réel » a fait l'objet de tests par l'EPA [15], mais aucun n'est disponible sur le marché aujourd'hui.

Objectif général

Le but ultime des recherches du consortium, dans lequel sont impliqués des partenaires universitaires et industriels est de développer un dispositif qui permettra de détecter en ligne des dioxines à l'état gazeux rejetées dans l'atmosphère par un incinérateur.

La difficulté de cette mesure est que les composés à détecter, les isomères toxiques de dioxine, sont à l'état de traces dans une matrice complexe. De plus quelques composés de cette matrice peuvent se révéler être des interférents. Il est donc prévu d'utiliser un étage de pré-concentration de composés moléculaires ciblés en phase gazeuse par adsorption sélective, avant ionisation, puis analyse de type spectrométrie de masse. Cet étage serait constitué d'un assemblage d'adsorbants spécifiques vis à vis de certains isomères toxiques.

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux à l'échelle moléculaire possédant de très grandes surfaces d'adsorption. Généralement, les aires spécifiques sont supérieures à 700 m²/g selon la taille des micropores et des molécules adsorbées [16, 17]. En outre, les zéolithes ont une très bonne stabilité mécanique, thermique et chimique en présence de la vapeur d'eau et de gaz CO₂, principaux constituants de la combustion. Elles peuvent être chauffées à une haute température pour récupérer des composés adsorbés afin de les mesurer, ou bien pour activer le matériau avant utilisation.

Ces matériaux peuvent donc convenir pour une utilisation de terrain dans un étage d'adsorption spécifique, suivi d'un étage de thermo-désorption. Une publication a montré l'utilisation de la thermo-désorption pour extraire la 2,3,7,8-TeCDD issue d'émission de processus de combustion après adsorption sur différents adsorbants standard [18]. Cependant il faudra s'assurer que la thermo-déportions ne dégrade pas par dechlorination et qu'aucune formation de dioxine ne se produise (généralement à des températures supérieures à 300°C) à cause de la présence de cendres et d'autres composés dans les fumées [19].

Dans un premier temps ces matériaux sélectifs seraient introduits dans les méthodes de la norme EN 1948, afin de tester si leur spécificité ne permettrait pas de réduire les temps de la phase de purification en laboratoire.

Objectifs du programme METERDIOX+

Dans le programme METERDIOX+, les travaux ont visé l'extension de la capacité et spécificité d'adsorption des matériaux microporeux jusqu'aux congénères de dioxines/furanes les plus chlorés. Ils ont porté sur la compréhension des phénomènes interagissant lors de l'adsorption spécifique entre l'adsorbat et l'adsorbant. La complexité des composés présents dans les fumées d'incinération [20], comme l'eau ainsi que des Composés Organiques Volatils nous a conduit à étudier leur adsorption (de certains comme les chlorobenzènes) et leur effet sur l'adsorption des dioxines.

De plus, de nouveaux matériaux sélectifs ont été introduits dans les méthodes de prélèvement, d'extraction/purification et d'identification/quantification de la norme EN 1948.

Enfin, il a été nécessaire de fixer les conditions d'adsorption les plus favorables, soit en flux de gaz, soit avec la présence d'un solvant afin de pouvoir proposer un concept et des éléments d'industrialisation d'un appareil de terrain pour le contrôle temps réel des émissions de dioxines de sources fixes.

Travaux et résultats

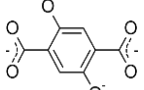
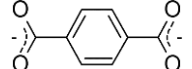
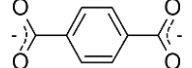
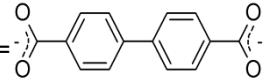
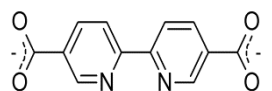
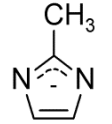
Deux types de matériaux microporeux ont été sélectionnés pour l'adsorption des dioxines au vu de leurs propriétés physico-chimiques. Il s'agit des zéolithes et des Metal Organic Frameworks (MOF).

Les tests d'adsorption et de caractérisation de l'adsorption ont été conduits (1) en laboratoire en phase liquide avec la dioxine dans de l'isooctane comme solvant, (2) en laboratoire en phase gaz (dynamique et statique) avec des compositions de gaz simples et (3) en phase gazeuse lors des campagnes de prélèvement sur un site d'incinération de déchets avec une matrice réelle très complexe.

Quelques unes des caractéristiques des zéolithes et MOF ainsi que les molécules adsorbées et conditions d'adsorption sont regroupées dans deux tableaux suivants.

Zéolithes	Formules chimiques idéalisées, formes déshydratées	Rapport molaire Si/Al	Provenances et Réf. protocoles de synthèse	Molécules adsorbées-conditions d'adsorption
-----------	--	-----------------------	--	---

FAU NaX	$\text{Na}_{87}[\text{Al}_{87}\text{Si}_{105}\text{O}_{384}]$	1,2	Sigma-Aldrich®	- polychlorobenzènes en phase gaz - dioxines en phase liquide - campagnes prélèvements 2014 & 2015
*BEA-H échange avec Na^+	$\text{H}_3\text{Na}_2[\text{Al}_5\text{Si}_{59}\text{O}_{128}]$	12	Clariant®	- polychlorobenzènes en phase gaz - campagnes prélèvements 2014 & 2015
*BEA Micro-cristaux	$\text{H}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{58}\text{O}_{128}]$	10	[21]	- polychlorobenzènes en phase gaz - dioxines en phase liquide
	$\text{H}_1\text{Na}_4[\text{Al}_5\text{Si}_{59}\text{O}_{128}]$ échangée au NaCl	12		
*BEA nano-cristaux	$\text{H}_5\text{Na}_1[\text{Al}_6\text{Si}_{59}\text{O}_{128}]$	10	[21]	- polychlorobenzènes en phase gaz - dioxines en phase liquide
	$\text{H}_1\text{Na}_4[\text{Al}_5\text{Si}_{59}\text{O}_{128}]$ échangée au NaCl	12		
EMT nano-cristaux	$\text{Na}_{45}[\text{Al}_{45}\text{Si}_{51}\text{O}_{192}]$	1,1	[22]	polychlorobenzènes en phase gaz

MOF	Formule chimique	Réf. protocoles de synthèse/activation	Molécules adsorbées-conditions d'adsorption
CPO-27(Ni)	$\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dhtp}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dhtp = 	[23]	- polychlorobenzènes en phase gaz - dioxines en phase liquide
MIL-101(Cr)	$\text{Cr}_3\text{OF}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ bdc = 	[24]	- polychlorobenzènes en phase gaz - campagnes de prélèvements 2014 & 2015
UiO-66(Zr)	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6$ bdc = 	- [25] & [26] pour les synthèses - [27] pour les activations	polychlorobenzènes en phase gaz
UiO-67(Zr)	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_6$ bpdc = 	[28]	polychlorobenzènes en phase gaz
UiO-67(Zr)_bpydc	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpydc})_6$ bpydc = 	[29]	polychlorobenzènes en phase gaz
ZIF-8(Zn)	$\text{Zn}(\text{mlm})_2$ mlm = 	[30]	polychlorobenzènes en phase gaz

Seuls les MOFs CPO-27(Ni) et MIL-101(Cr) ont été testés au cours du projet, en phase liquide et lors de la dernière campagne de prélèvement, respectivement.

Les adsorbants obtenus sous forme de poudre sont mis en forme grâce à un mélangeur/malaxeur de chez EIRICH permettant l'obtention de billes. Ces dernières ont été réalisées avec l'introduction de 5 % en masse de liant (soit carboxyméthylcellulose (CMC) soit métasilicate de sodium (Na_2SiO_3)). Deux gammes de taille de billes ont été sélectionnées : $0,25 \text{ mm} < \varnothing_{\text{billes}} < 0,4 \text{ mm}$ et $0,5 \text{ mm} < \varnothing_{\text{billes}} < 0,8 \text{ mm}$ ($\varnothing_{\text{billes}}$: diamètre des billes). Ces billes présentent une tenue mécanique suffisante (comprises entre 0,1 et 2,3 MPa) pour l'application visée et une porosité toujours accessible même en présence du liant (déterminée par manométrie d'adsorption/désorption d'azote) [31-33].

L'adsorption en phase liquide a été réalisée avec trois congénères de dioxine non toxiques de tailles différentes : la 2,3-DCDD ayant la taille de la dioxine de Seveso, la 1,2,3,4-TCDD ayant la taille des plus grandes molécules et la 1,4-DCDD ayant une taille intermédiaire. Trois familles de zéolithes ont été étudiées : les faujasites, les *BEA et les EMT avec différentes compositions chimiques et mises en forme. Un MOF (CPO-27 Ni) a été testé pour l'adsorption en phase liquide.

Les conclusions de travaux précédents (d'un contrat ADEME, convention n° 06-74-C0015, puis ANR-07-PRECODD-016-01, METERDIOX) ont été confirmées pour la FAU13X Na qui s'est révélée être le plus efficace matériau pour l'adsorption de la 2,3-DCDD dans ses micropores : les isothermes d'adsorption ont montré une affinité et une capacité d'adsorption très importantes, alors que pour la 1,2,3,4-TCDD, l'adsorption se limite à la surface externe de cette zéolithe [34, 35]. En outre, ces travaux ont montré que cette même zéolithe a une affinité et une capacité d'adsorption pour la 1,4-DCDD intermédiaires aux deux autres dioxines.

D'autres travaux antérieurs, (dans le cadre du contrat ANR-07-PRECODD-016-01, METERDIOX) avaient permis de tester l'effet de plusieurs échanges cationiques (Na^+ échangé par des cations monovalents et bivalents). Les résultats avaient montré que le cation Na^+ reste le plus efficace pour l'adsorption de la 2,3-DCDD, mais cette efficacité reste très limitée quant à la 1,2,3,4-TCDD [36]. Dans le but d'améliorer les caractéristiques d'adsorption de la 1,2,3,4-TCDD, des échanges avec des cations trivalents ont été réalisés sur la FAU13X Na. Ces échanges ont permis d'adsorber la 1,2,3,4-TCDD avec une affinité et une capacité d'adsorption très élevée, en particulier avec le cation La^{3+} [37, 38]. Ceci nous laisse penser que pour la zéolithe de Type FAU13X « la porte a été ouverte » aux dioxines les plus chlorées. Même celles qui sont symétriques (avec un moment dipolaire quasi nul) pourraient s'adsorber grâce à leur polarisabilité [39, 40].

L'adsorption a ensuite été caractérisée par des techniques d'analyses spécifiques afin de remonter aux mécanismes d'adsorption. Les enthalpies d'adsorption de la 2,3-DCDD sur la FAU13X Na et de la 1,2,3,4-TCDD sur la FAU13X La ont été déterminées par micro-calorimétrie. La combinaison de plusieurs techniques de RMN (notamment la DNP) a permis de confirmer l'adsorption à la fois du solvant et de la dioxine sans dégradation dans les micropores de la zéolithe [38].

D'autres caractéristiques des matériaux ont été testées, comme la mise en forme et la composition chimique ainsi que l'influence du taux d'eau piégée dans la structure de la FAU13X Na sur l'adsorption de la 2,3-DCDD [38].

Les tests d'adsorption avec des COV ont été réalisés en phase gaz en mode dynamique (à 25 °C et à $p/p^\circ = 0,5$) et statique (à 25 °C et à $p/p^\circ = 1$) avec deux types de molécules : le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène. Ces molécules ont été sélectionnées en tant que substituants des dioxines/furannes car ces derniers ne peuvent être directement utilisés (raison de sécurité à l'Université de Haute-Alsace et appareil d'adsorption non équipé pour leur manipulation en raison de leur état solide à température ambiante et de leur pression de vapeur saturante trop faible).

Les cinétiques d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène en mode dynamique montrent que la capacité d'adsorption de ce composé est plus importante pour la zéolithe de type FAU (NaX), que pour les zéolithes de type EMT et *BEA (bêta). Ceci est en accord avec les résultats d'adsorption en phase liquide de la 2,3-DCDD obtenus dans des études précédentes [34]. Par contre, contrairement à ce qui était attendu d'après les résultats de M. Mercury, la zéolithe de type EMT de rapport Si/Al proche de celui de la FAU13X (1,1 et 1,2 respectivement) présente une capacité d'adsorption plus faible. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence de défauts dans le cas de la zéolithe de type EMT qui est sous forme de nanocristaux dans cette étude.

Au niveau de l'influence de la mise en forme, les capacités d'adsorption des billes de zéolithe FAU NaX, quel que soit le liant utilisé et la taille des billes, sont comparables et sont légèrement inférieures (d'environ 10 %, ordre de grandeur de l'erreur expérimentale) à celle de la poudre. Cette très légère

diminution de la capacité d'adsorption pourrait être due à la présence du liant (5 % en masse) qui boucherait une partie des pores de la zéolithe et donc diminuerait l'accessibilité à la porosité. Les cinétiques d'adsorption sont plus rapides pour les billes que pour la poudre. Ceci peut être expliqué par la mise en forme qui permettrait un rapprochement des pores les uns par rapport aux autres provoquant une meilleure diffusion des molécules de 1,2-dichlorobenzène.

En ce qui concerne les MOFs, les résultats d'adsorption du 1,2-dichlorobenzène montrent l'intérêt de l'utilisation de ces matériaux. Par exemple, le MOF MIL-101(Cr) montre une capacité (x5) et une cinétique d'adsorption (x3) nettement supérieures à celles de la zéolithe NaX. Ces propriétés d'adsorption le rendent très prometteur pour les applications visées.

L'étude de l'adsorption en phase gaz dynamique de dioxine a été commencée dans des travaux antérieurs à Aix-Marseille Université (dans le cadre des contrats ADEME et ANR METERDIOX précédemment cités). Un dispositif de génération de dioxine sous flux d'azote [41] ainsi qu'un dispositif d'adsorption en ligne couplé à un TD/GC/MS adaptés aux transports des dioxines ont été développés [42, 43].

Il a été montré un très faible rendement d'adsorption en phase gaz de la 2,3-DCCD vis à vis de la FAU13X Na de l'ordre de 4%, attribué à une taille de bille trop importante (supérieure à 1 mm) ainsi qu'à une concentration beaucoup trop élevée d'une valeur de quelques centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La taille de bille réduite n'a pas amélioré le rendement d'adsorption, dont la faiblesse est très certainement principalement liée à la trop grande concentration en dioxine. De plus, la mise en place de l'étage de dilution n'a pas été fructueuse. Lorsque l'on essaye de réduire fortement cette concentration, de fortes instabilités de concentration en dioxine dans le flux de diazote sont observées.

Les adsorptions effectuées lors des campagnes de terrain sur un incinérateur (dans le cadre du contrat ADEME et ANR METERDIOX précédemment cités) avaient présentées des quantités adsorbées similaires entre la XAD-2 et la FAU13X Na. Les quantités de dioxines adsorbées avaient été très faibles car les prélèvements avaient été réalisés en sortie de cheminée. Ainsi aucune hypothèse sur des caractéristiques d'adsorption n'avait pu être extraite.

Dans ce travail, l'efficacité d'adsorption a été testée en phase gaz dynamique lors de deux campagnes de terrains sur un site d'incinération de déchets ménagers, avec les mêmes matériaux adsorbants testés en phase liquide au laboratoire. Les résultats antérieurs nous ont conduits à l'utilisation de matériaux mis sous forme de billes de plus petite taille (synthèse non réalisable avant) [33]. En outre, nous avons décidé de prélever les fumées avant filtrage final pour avoir des concentrations en dioxine plus importantes afin de mieux caractériser des différences d'adsorption entre deux matériaux sélectionnés. Le préleveur utilisé est conforme à la norme EN 1948-1. Il a toutefois été adapté afin de tester deux matériaux différents par jour avec un même flux de gaz. La diversité des matériaux utilisés a nécessité sept jours de prélèvement selon deux campagnes.

Vu la complexité de la matrice des gaz, le grand nombre d'isomères de dioxines et furanes et surtout des quantités de dioxines émises avec des profils différents selon les jours, l'interprétation des résultats des campagnes de prélèvement a été très compliquée et a donné lieu à plusieurs hypothèses possibles. Toutefois, on a pu montrer que certains isomères de petite taille ont été adsorbés en partie dans les micropores de la FAU13X Na. Ceci pourrait montrer une adsorption spécifique en phase gaz dynamique, l'objectif recherché, contrairement à l'autre partie adsorbée en surface. Des modifications des conditions du prélèvement sont nécessaires afin d'optimiser l'adsorption spécifique dans les micropores au détriment de la condensation en surface.

Finalement, en se basant sur les résultats d'adsorption en phases liquide et gaz, deux pistes ont été données pour la conception d'un dispositif de mesure de dioxines avec des concepts et des éléments d'industrialisation. Toutefois, on privilégie une adsorption en phase liquide avec solvant, conditions dans lesquelles l'adsorption spécifique dans les micropores est favorisée.

Context

The dioxins/furans are persistent organic pollutants generated mainly by human activity and more essentially by the industry in combustion processes using organochlorine products. These pollutants are characterised by a large-scale atmospheric transport to affect human, the last link in the food chain. The toxic congeners possess chlorine atoms in positions 2, 3, 7 and 8, the most toxic being the 2,3,7,8-TeCDD with a toxic equivalent factor equal to 1 [1].

The incineration plants operate 24 hr/day and close to 365 days/year and produce large volume of gaseous emissions and are a source of dioxins. They may pose environmental health risks if the released gas flue is not well cleaned [2]. As a consequence it is necessary to control dioxin emission from such potential stationary sources for environment.

Since 1989, Europe imposes strict controls on emissions from incinerators [3, 4]. This text has set an upper limit of 0.1 ng/Nm³ ITEQ for dioxin concentration in the flue gas with at least two samples over 6 hours per year. In 2000, Directive 2000/76 / EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on waste incineration proposed another step to control emissions from incineration and co-incineration of municipal and hazardous industrial wastes [5]. The Industrial Emission Directive (IED) of 24 November 2010 (Directive 2010/75 / EU), finally adopted on 8 November 2011 by the Council of Ministers of the European Union has replaced and reinforced the Directive Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) [6].

The determination of dioxin concentration must be compliant with EN 1948 from European Committee for Standardization (CEN) [7-9]. Incineration flue gases are sampled for 6-8 hours with the particles collected on a filter, and the gas adsorbed on a solid support such as XAD-2 (Part 1 of EN 1948). Then, these two supports and condensates are analysed according to the following stages: extraction/purification (part 2 of EN 1948) and identification/quantification of toxic congeners (Part 3 of EN 1948).

Because of the complexity of the sample matrix in which the traces of dioxins are, the purification stage involves long times, and the determination of the concentration requires high-resolution analytical tools. This have a cost and the analysis results are only available a few weeks later. In addition, two annual measures may not be representative of the emissions over year.

Belgium was the first nation to claim a semi continuous sampling (or long term sampling) in 2000. A few years later, other nations in Europe have begun to implement devices using this sampling method, with the Incineration flue gases sampled isokinetically over a period of 4-6 weeks. Three certified devices have been on the market for several years. They use the method of long-term sampling with the gas and particulate phases trapped on the XAD-2, then the support is analysed in the laboratory according to Parts 2 and 3 of EN 1948 [10, 11]. This semi-continuous sampling method of must compliant with the EN 1948-5 standard, which has just been defined [12].

Much more information will be available from a real-time device, beneficial both for the information of populations and for monitoring and optimizing the combustion process. The proposed type of device uses a supersonic jet for introducing the gas, a resonant multi-photon ionization and a flight time mass analyser. This provides selectivity to both ionization and mass analysis. This method is highly sensitive, however it is only applicable to separate isomers with one and two chlorine atoms [13, 14]. In addition, the use of such a laser device for in-the-field application is not currently feasible. So far, only one type of "real time" device was the subject of tests by EPA [15], but none are available on the market today.

General objective

The ultimate goal of the research consortium, which involved academic and industrial partners, is to develop a device that will monitor dioxins in the gas phase released into the atmosphere by incinerator plant.

The difficulty with this measure is that the compounds to be detected, the toxic isomers of dioxin, are traces in a complex matrix. Also, some compounds of this matrix can interfere. It is therefore planned to use a pre-concentration stage for targeted molecular compounds in the gas phase by selective adsorption, before ionization, then mass spectrometry analysis. This adsorption stage would consist of a set of specific adsorbents with respect to certain toxic isomers.

Zeolites are microporous adsorbents at molecular scale with very large adsorption surface areas. Typically, surface areas are greater than 700 m²/g depending on the size of the micropores and

adsorbed molecules [16, 17]. In addition, the zeolites have very good mechanical, thermal and chemical stabilities in the presence of water vapour and CO₂ gas, the main combustion components. They can be heated at high temperatures to recover the adsorbed compounds to measure, or to activate the material before using it.

Therefore, these materials may be suitable for in-the-field use in a specific adsorption stage, followed by a stage of thermal desorption. A publication showed the use of the thermo-desorption to monitor 2,3,7,8-TeCDD emission from a combustion process after adsorption on different standard adsorbents [18]. However it must be ensured that the thermal-desorption does not degrade the dioxin by dechlorination and no dioxin formation occurs (typically at temperatures above 300°C) because of the presence of ash and other compounds in gas fluxes [19].

Initially these selective materials would be introduced in the EN 1948 methods to test if thanks to their specificity, the purification phase duration could be reduced.

Objective of METERDIOX+ Project

In METERDIOX+ project, the work aimed the extension of the adsorption capacity and specificity of microporous materials to the most chlorinated congeners of dioxins/furans. They focused on understanding phenomena interacting in the specific adsorption between the adsorbate and the adsorbent. The complexity of the compounds present in the incineration gas fluxes [20], such as water and VOCs led us to study their adsorption (for chlorobenzenes) and their effect on the adsorption of dioxins. Moreover, new selective materials have been integrated in the methods of sampling, extraction/ purification and identification/quantification of EN 1948 standard. Finally, it was necessary to establish the most favourable conditions of adsorption, either by dynamic gas flow, or with the presence of a solvent, in order to provide a concept and elements industrialisation of an in-the-field device for monitoring of dioxin emissions at stationary sources.

Work and Results

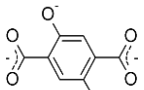
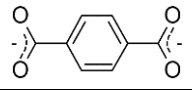
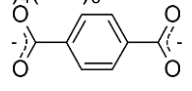
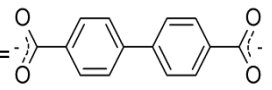
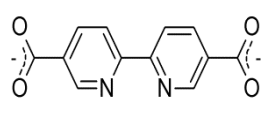
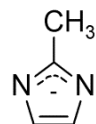
Two types of microporous materials (zeolites and Metal-Organic Frameworks (MOF)) have been selected for the adsorption of dioxins regarding their physicochemical properties.

The tests of adsorption and characterization of the adsorption have been performed (1) in the laboratory in the liquid phase with dioxin in isooctane as the solvent at laboratory-scale, (2) in a gas phase (dynamic and static) with compositions simple and gas at laboratory-scale and (3) in the gaseous phase during campaigns on a waste incineration plant with a very complex real matrix.

Principal characteristics of selected zeolites and MOF, as well as the adsorbed molecules and conditions of adsorption, are reported in the following tables.

Zéolithes	Formules chimiques idéalisées, formes déshydratées	Rapport molaire Si/Al	Provenances et Réf. protocoles de synthèse	Molécules adsorbées-conditions d'adsorption
FAU NaX	$\text{Na}_{87}[\text{Al}_{87}\text{Si}_{105}\text{O}_{384}]$	1,2	Sigma-Aldrich®	- polychlorobenzènes en phase gaz - dioxines en phase liquide - campagnes prélèvements 2014 & 2015
*BEA-H échange avec Na ⁺	$\text{H}_3\text{Na}_2[\text{Al}_5\text{Si}_{59}\text{O}_{128}]$	12	Clariant®	- polychlorobenzènes en phase gaz - campagnes prélèvements 2014 & 2015
*BEA Micro-cristaux	$\text{H}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{58}\text{O}_{128}]$	10	[21]	- polychlorobenzènes en phase gaz - dioxines en phase liquide
	$\text{H}_1\text{Na}_4[\text{Al}_5\text{Si}_{59}\text{O}_{128}]$ échangée au NaCl	12		
*BEA nano-	$\text{H}_5\text{Na}_1[\text{Al}_6\text{Si}_{59}\text{O}_{128}]$	10	[21]	- polychlorobenzènes en

cristaux	$H_1Na_4[Al_5Si_{59}O_{128}]$ échangée au NaCl	12		phase gaz - dioxines en phase liquide
EMT nano-cristaux	$Na_{45}[Al_{45}Si_{51}O_{192}]$	1,1	[22]	polychlorobenzènes en phase gaz

MOF	Formule chimique	Réf. protocoles de synthèse/activation	Molécules adsorbées-conditions d'adsorption
CPO-27(Ni)	$Ni_2(H_2O)_2(dhtp) \cdot 8H_2O$ dhtp = 	[23]	- polychlorobenzènes en phase gaz - dioxines en phase liquide
MIL-101(Cr)	$Cr_3OF(H_2O)_2(bdc)_3 \cdot 25H_2O$ bdc = 	[24]	- polychlorobenzènes en phase gaz - campagnes de prélèvements 2014 & 2015
UiO-66(Zr)	$Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6$ bdc = 	- [25] & [26] pour les synthèses - [27] pour les activations	polychlorobenzènes en phase gaz
UiO-67(Zr)	$Zr_6O_4(OH)_4(bpdc)_6$ bpdc = 	[28]	polychlorobenzènes en phase gaz
UiO-67(Zr)_bpydc	$Zr_6O_4(OH)_4(bpydc)_6$ bpydc = 	[29]	polychlorobenzènes en phase gaz
ZIF-8(Zn)	$Zn(mlm)_2$ mlm = 	[30]	polychlorobenzènes en phase gaz

Only the MOF CPO-27 (Ni) and MIL-101 (Cr) were tested during the project, in liquid phase and during the last measurement campaign, respectively.

Adsorbents obtained as powder are shaped thanks to a mixer from EIRICH allowing preparing spheres. They were obtained with a binder (5 wt%, carboxymethyl cellulose (CMC) or sodium metasilicate (Na_2SiO_3)). Two types of spheres were selected from their diameter ($\varnothing_{spheres}$): $0.25 \text{ mm} < \varnothing_{spheres} < 0.4 \text{ mm}$ and $0.5 \text{ mm} < \varnothing_{spheres} < 0.8 \text{ mm}$.

These spheres have sufficient mechanical properties (between 0.1 and 2.3 MPa) for the specific application, and an interesting porosity even in the presence of the binder (as determined by adsorption/desorption of nitrogen) [31-33].

The liquid phase adsorption has been carried out with three non-toxic dioxin congeners of different sizes: 2,3-DCDD having the size of the Seveso dioxin, 1,2,3,4-TCDD having the size of the larger molecule and 1,4-DCDD having an intermediate size. Three families of Zeolites have been studied: faujasites, the *BEA and EMT with different chemical compositions and shaped. A MOF (CPO-27 Ni) has been tested for adsorption in the liquid phase.

Previous work conclusions (from ADEME project, agreement No. 06-74-C0015 and ANR-07-PRECODD-016-01, METERDIOX project) have been confirmed for the FAU13X Na: it is the most

effective material for adsorption of 2,3-DCDD in its micropores: adsorption isotherms showed an affinity and a very large capacity of adsorption, while adsorption is limited to the external surface of the zeolite with the 1,2,3,4-TCDD [34, 35]. Furthermore, these studies have shown that this same zeolite has intermediate affinity and adsorption capacity for the 1,4-DCDD.

Other previous work (under the ANR-07-PRECODD-016-01, METERDIOX) had tested the effect of several cation exchanges (Na^+ exchanged by monovalent and divalent cations). The results showed that the Na^+ cation remains the most effective for the adsorption of 2,3-DCDD, but this effectiveness is very limited with regard to 1,2,3,4-TCDD [36]. In order to improve the characteristics of adsorption of 1,2,3,4-TCDD, exchange with cations trivalent were carried out on the FAU13X Na. These exchanges have adsorbed 1,2,3,4-TCDD with great affinity and very high adsorption capacity, especially with the cation La^{3+} [37, 38]. This suggests to us that for the zeolite type FAU13X "the door was open" to the most chlorinated dioxins. Even those that are symmetrical (with dipole moment almost zero) may be adsorbed thanks to their polarizability [39, 40].

The adsorption has been then characterized by specific techniques of analyse to gain the adsorption mechanisms. The adsorption enthalpies of 2,3-DCCD on FAU13X Na and 1,2,3,4-TeCCD on FAU13X La have been determined by microcalorimetry. The combination of NMR techniques (including DNP) have confirmed the adsorption of both solvent and dioxin without degradation in the micropores of the zeolite [38].

Other characteristics of the materials have been tested, such as the crystal / beads shape and chemical composition, as well as the influence of the moisture in the structure of the FAU13X Na on the adsorption of 2,3-DCDD [38].

With VOC, the tests of adsorption were realized in gas phase in dynamic mode (at 25°C and $p/p^\circ = 0.5$) and static (at 25 °C and $p/p^\circ = 1$) with two types of molecules: 1,2-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene. These molecules were selected as substitutes of dioxins/furans because they can't be directly used (because of their toxicity, their solid state at room temperature and their low saturated vapour pressure).

The kinetics of the 1,2-dichlorobenzene adsorption in dynamic mode show that the adsorption capacity of this compound is higher for FAU-type zeolite (NaX) than for EMT- and *BEA-types (bêta) zeolites. This is in agreement with results obtained from liquid phase adsorption of 2,3-dioxin in previous studies [34]. However, contrary to what was expected according to the work of M. Mercury, EMT zeolite with Si/Al molar ratio close to that of FAU 13X (1.1 and 1.2 respectively) shows a lower adsorption capacity. Such a difference could be explained by the presence of defects in the case of EMT zeolite, which is in the form of nanocrystals.

Concerning the influence of the shaping, the adsorption capacities of the NaX spheres (FAU) are comparable whatever the binder (CMC or Na_2SiO_3) and the sphere diameter. They are slightly lower than for the powder (about 10% which corresponds to the experimental error). This small decrease could be related to the binder (5 wt%), which could block the accessibility to the porosity. The kinetics of adsorption are faster for the spheres than for the powder. This can be explained by the shaping which would allow to move closer to pores and then to increase the diffusion of the 1,2-dichlorobenzene molecules.

Concerning the MOFs, the 1,2-dichlorobenzene adsorption results show the interest of these materials. For example, MOF MIL-101(Cr) has a capacity (x5) and an adsorption kinetic (x3) clearly higher than those of the NaX zeolite. These adsorption properties show that this material is very interesting for the aimed applications.

The determination of adsorption properties in dynamic gas-phase with dioxins has been started in previous studies (within the scope of ADEME and ANR METERDIOX projects mentioned above). A dioxin generation device in a nitrogen flow [41] and an online adsorption device coupled to a TD / GC / MS, adapted for transportation of dioxins, have been developed [42, 43]. It has been shown a very low adsorption performance in gas phase of 2,3-DCCD onto Na FAU13X of the order of 4%, attributed to a too large bead size (greater than 1 mm) and a too high concentration at about few hundreds of micrograms / m^3 .

A smaller bead size has not improved the adsorption performance, whose weakness is certainly mainly due to the excessive concentration of dioxin. In addition, the introduction of the dilution stage has not been fruitful. When trying to significantly reduce the dioxin concentration, great instabilities in the flow have been observed.

Adsorptions conducted during field campaigns at incinerator (in ADEME and ANR projects cited above) had presented similar amounts of adsorbed between the XAD-2 and FAU13X Na. The amounts of adsorbed dioxins were very weak, as sampling had been performed at emission. No hypothesis on adsorption characteristics could be extracted.

In this work, the adsorption efficiency has been tested in phase dynamic gas at two campaigns, with the same adsorbent materials tested in liquid phase at the laboratory. Previous results have led us to use smaller beads of adsorbants (not possible synthesis before) [33]. In addition, we decided to sample the gas fluxes before final filtration to obtain larger dioxin concentrations in order to better characterize adsorption differences between two selected materials. The sampling train used is compliant with EN 1948-1 standard. However, it has been adapted to test two different materials per day with the same gas flow. The diversity of the materials used required seven days of sampling in two campaigns.

Given the complexity of matrices of gas, the number of dioxins and furans isomers and especially the amounts of dioxins emitted with different profiles depending on the day, the interpretation of results of the sampling campaigns has been very complicated and has given rise to alternative hypotheses. However, it has been shown that some small isomers were partially adsorbed in the micropores of the FAU13X Na. This may show a specific phase adsorption gas dynamics, contrary to the other surface adsorbed. Changes of sampling conditions are necessary to optimize the specific adsorption in the micropores at the expense of surface condensation.

Finally, based on the liquid-phase adsorption and gas results, two ways have been given to the design of a dioxin-monitoring device with concepts and industrialization elements. However, liquid phase adsorption with solvent presents the optimum conditions leading to a micropore adsorption.

REFERENCES

- [1] M. Van den Berg, L.S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, R.E. Peterson, The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds, *Toxicological Sciences*, 93 (2006) 223-241.
- [2] M.J. Quina, J.C.M. Bordado, R.M. Quinta-Ferreira, Air Pollution Control in Municipal Solid Waste Incinerators, in: M. Khallaf (Ed.) *The Impact of Air Pollution on Health, Economy, Environment and Agricultural Sources*, InTech Europe, Rijeka, Croatia, 2011.
- [3] Council Directive 89/369/EEC of 8 June 1989 on the prevention of air pollution from new municipal waste incineration plants, in, *European Union Law*, 1989.
- [4] Council Directive 89/429/EEC of 21 June 1989 on the reduction of air pollution from existing municipal waste-incineration plants, in, *European Union Law*, 1989.
- [5] Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste, plus amending act(s), in, *European Union Law*, 2000.
- [6] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control), in, *European Union Law*, 2010.
- [7] CEN, EN 1948-1: Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs, in, 2006.
- [8] CEN, EN 1948-2: Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs, in, 2006.
- [9] CEN, EN 1948-3: Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs, in, 2006.
- [10] J. Mayer, H. Linnemann, E. Becker, W. Rentschler, W. Jockel, P. Wilbring, B. Gerchel, Certification of a long-term sampling system for PCDFs and PCDDs in the flue gas from industrial facilities, *Chemosphere*, 40 (2000) 1025-1027.
- [11] W. Tirler, G. Voto, M. Donegà, K. Mair, M. Carole, A. Zappi, Validation of a long term sampling system for PCDD/F, *Organohalogen Compounds*, 73 (2011) 2180-2182.
- [12] CEN, CEN/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, in, 2015.
- [13] R. Zimmermann, U. Boesl, D. Lenoir, A. Kettrup, T.L. Grebner, H.J. Neusser, The ionization energies of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: new experimental results and theoretical studies, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 145 (1995) 97-108.
- [14] H. Oser, K. Copic, M.J. Coggiola, G.W. Faris, D.R. Crosley, Congener-specific detection of dioxins using jet-REMPL, *Chemosphere*, 43 (2001) 469-477.
- [15] C.W. Lee, D.G. Tabor, K.A. Cowen, Environmental Technology Verification (ETV) test of dioxin emission monitors, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 10 (2008) 38-45.
- [16] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [17] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, sixth ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
- [18] J.D. Donaldson, S.M. Grimes, L. Mehta, A.J. Jafari, Application of Thermal Desorption to the Development of a Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method for the Determination of Toluene, Chlorinated Aromatic Hydrocarbons, and 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin in Combustion Emissions, *Journal of AOAC International*, 86 (2003) 39-43.
- [19] F. Zhang, H.-J. Zhang, J.-P. Chen, X.-M. Liang, Thermal desorption behavior of PCDD/Fs on the fly ash, *Environmental Science*, 29 (2008) 525-528.
- [20] K. Jay, L. Stieglitz, Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants, *Chemosphere*, 30 (1995) 1249-1260.
- [21] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2137-2145.
- [22] E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, Capturing Ultrasmall EMT Zeolite from Template-Free Systems, *Science*, 335 (2012) 70-73.

- [23] P.D.C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework, *Chemical Communications*, (2006) 959-961.
- [24] D.-Y. Hong, Y.K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 1537-1552.
- [25] M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colon, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chemical Communications*, 49 (2013) 9449-9451.
- [26] H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 10525-10532.
- [27] G.C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J.G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 4068-4071.
- [28] H. Feuchter, in, Thèse de l'Université de Bourgogne, 2015.
- [29] Q. Zhang, J. Yu, J. Cai, L. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, A porous Zr-cluster-based cationic metal-organic framework for highly efficient Cr2O7²⁻ removal from water, *Chemical Communications*, 51 (2015) 14732-14734.
- [30] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 184 (2014) 55-60.
- [31] L. Bullo, B. Mulot, A. Simon-Masseron, T. Daou, G. Chaplais, J. Patarin, One shot synthesis of EMT-type zeolite nanocrystals aggregates for potential industrial applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 210 (2015) 194-198.
- [32] L. Bullo, T.J. Daou, A. Simon-Masseron, G. Chaplais, J. Patarin, Synthesis of EMT/FAU-type zeolite nanocrystal aggregates in high yield and crystalline form, *Comptes Rendus Chimie*, (2016).
- [33] G. Rioland, L. Bullo, T.J. Daou, A. Simon-Masseron, G. Chaplais, D. Faye, E. Fiani, J. Patarin, Elaboration of FAU-type zeolite beads with good mechanical performances for molecular decontamination, *RSC Advances*, 6 (2016) 2470-2478.
- [34] M. Mercury, Etude de méthodes et moyens d'adsorption/désorption pour l'analyse en ligne de traces de dioxines/furannes à l'émission de sources fixes, in, Thèse de l'Université de Provence, Marseille, France, 2010.
- [35] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard, A. Janulyte, Selective adsorption of 2,3-DCDD and 1,2,3,4-TCDD on *BEA, EMT, FAU and MFI-type zeolites as alternative adsorbents for on-line dioxin monitoring, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 17 (2011) 747-758.
- [36] M. Mercury, N. Zouaoui, A. Simon-Masseron, Y. Zerega, C. Reynard-Carette, R. Denoyel, M. Carette, M. Soulard, A. Janulyte, J. Patarin, Adsorption of 2,3-DCDD on FAU and EMT-type zeolites: Influence of the nature and the content of charge compensating cations, *Microporous and Mesoporous Materials*, 177 (2013) 25-31.
- [37] M. Ben Abda, O. Schäf, Y. Zerega, Ion Exchange Effect on Asymmetric Dioxins Adsorption onto FAU-type X-Zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 217 (2015) 178-183.
- [38] M. Ben Abda, Etude de l'adsorption spécifique des isomères de dioxine sur des matériaux microporeux pour la mesure en ligne à l'émission des sources fixes, in, Thèse de Aix-Marseille Université, Marseille, France, 2016.
- [39] J.D. McKinney, K.E. Gottschalk, L. Pedersen, The polarizability of planar aromatic systems. An application to Polychlorinated Biphenyls (PCB's), Dioxins and Polyaromatic Hydrocarbons, *Journal of Molecular Structure*, 105 (1983) 427-438.
- [40] R.S. Asatryan, N.S. Mailyan, L. Khachatryan, B. Dellinger, Electronic elasticity–toxicity relationships for polychlorinated dibenzo-p-dioxin congeners, *Chemosphere*, 48 (2002) 227-236.
- [41] L. Bonvalot, M. Mercury, Y. Zerega, Experimental device for dioxin vapour generation: A steady and adjustable source of gaseous 2,3-DCDD, *Chemosphere*, 102 (2014) 48-54.
- [42] L. Bonvalot, Etudes préalables à l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur une zéolithe pour la mesure à l'émission, in, Thèse de Aix-Marseille Université, Marseille, France, 2013.
- [43] L. Bonvalot, M. Mercury, Y. Zerega, Laboratory-Scale Apparatus for the Characterization of Gas-Phase Dioxin Adsorption, *Instrumentation Science & Technology*, (2016).

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie et du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.



ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr

