



Club ECRIN "ANALYSE"

Projet "Analyse rapide des dioxines et composés apparentés".

Compte-rendu de la réunion du 10 mai 2007.

CETIAT Domaine Scientifique de la Doua, 25 Avenue des Arts
69603 VILLEURBANNE Cedex.

Secrétariat de séance : Jean FAVRE-BONVIN (ECRIN)

Participants :

Michel CARETTE, Yves ZEREGA, Christelle REYNARD, Aurika JANULYTE
Laboratoire IUSTI, UMR CNRS 6595, Université de Provence, Marseille

Rafal STREKOWSKI

Laboratoire TRACES, Université de Provence, Marseille.

Joël PATARIN, Angélique Simon-Masseron, Michel Soulard

Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) - UMR CNRS 7016
Université de Haute-Alsace, ENS Chimie Mulhouse.

Serge REYNAUD (Chef Unité mesure sur site/Division métrologie)
CETIAT (Villeurbanne)

Emmanuel FIANI

ADEME - Direction Air, Bruit, Efficacité Energétique – D^t Industrie, Agriculture

Michel SARRUT (Responsable grands projets)

SMEDAR Syndicat mixte de communes de la région de Rouen

Philippe LECAUDE (Directeur Général)

SMEDAR

Jean-Louis GASS

EXPLORAIR Laboratoire d'analyse et développement

Jean-Luc DEBORDE

Laboratoire des fraudes et des Douanes de Lyon

Stéphanie DEFOUR

Laboratoires CARSO

Michel **BERTEIGNE**

SECHE (TREDI)

Bernard NEFF (Consultant chez TOTAL) ECRIN

Jean FAVRE-BONVIN : ECRIN

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

Absents excusés :

José DE FREITAS (Directeur technique) NOVERGIE Direction Industrielle, Nanterre.

Jacques ANDRE (Université de Marseille)

Félix MASSAT Laboratoire Départemental d'Analyse de la Drome.

Historique :

Suite à la demande de MM. Sarrut et Yves Zerega et à la rencontre de Jean Favre-Bonvin avec les membres des équipes de recherche de l'Université de Provence (Marseille), la proposition de création d'un atelier concernant le "développement d'une méthode d'analyse rapide des dioxines et composés apparentés" a été présenté au club ECRIN-Analyse, lors de sa séance du 26 janvier 2007. Elle a retenu toute son attention.

Objectifs :

Une réunion de l'ensemble des partenaires concernés, fédérés par ECRIN (via son Club Analyse), a été proposée pour

- Faire le point sur l'état actuel du projet,
- Envisager le développement éventuel de cette action,
- Rechercher des partenaires industriels,
- Proposer une coordination de l'opération par le club ECRIN Analyse.

Exposés et discussions

Les discussions sont réalisées en "continu", pour la clarté du compte-rendu elles figurent dans le résumé des conclusions.

1 - Présentation de chacun des participants, de leurs laboratoires et de leur intérêt pour le sujet.

1.1 - Yves ZEREGA expose

- * l'origine du projet et l'intérêt de son laboratoire et des équipes marseillaises associées ainsi que leur regroupement, en voie d'achèvement.
 - * l'état de la problématique de la mesure directe en ligne (temps réel) de polluants organiques persistants de type dioxine.
 - * l'originalité des techniques analytiques développées dans leurs laboratoire et niveau de performance des instruments,
 - * les besoins en techniques associées, en particulier la préparation d'adsorbants spécifiques.
 - * le programme en cours et le dossier déposé à l'ANR, en cours d'expertise,
 - * les financements obtenus.
- (Voir le résumé en annexe).

1.2 - Joël PATARIN présente son équipe et les travaux qu'elle réalise.

Elles sont essentiellement axés sur les adsorbants et plus particulièrement les zéolites : synthèse, étude de leurs structures, de leurs propriétés, de leur comportements thermiques. La spécificité d'adsorption est recherchée par l'ensemble des participants mais un large spectre d'adsorption est parfois également demandé.

(Voir le résumé en annexe).

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

1.3 - **Michel SARRUT, Philippe LECAUDE** et Michel **BERTEIGNE** insistent sur l'importance que représenterait pour leur groupement (et tous ceux dans la même situation en France) la mise au point d'une méthode d'analyse en ligne de ces composés.

1.4 - **Jean-Luc DEBORDE** explique l'intérêt du sujet pour le laboratoire des Fraudes et des Douanes.

1.5 - **Stéphanie DEFOUR** témoigne de l'intérêt des laboratoires CARSO pour cette opération. Ce dernier est engagé dans le contrat de recherche en cours : il assurera les analyses de référence.

1.5 - **Serge REYNAUD** rappelle l'importance du prélèvement dans l'analyse et le rôle qu'il jouera dans ce programme.

1.6 - **Emmanuel FIANI** explique l'implication de l'ADEME dans cette opération et son intérêt pour des résultats pluridisciplinaires.

1.7 **Jean-Louis GASS** est intéressé à la fois par la grande sensibilité du détecteur proposé et les adsorbants nouveaux de l'équipe de Mulhouse.

2 – Relevé de conclusions.

Le bilan très positif, aux yeux de tous, de cette rencontre amène aux recommandations suivantes.

- Pour les laboratoires déjà impliqués dans le projet, travailler en parfaite concertation,
- Nécessité d'une ouverture vers d'autres spécialistes : micro mécanique et électronique susceptibles de prendre le relais pour faire avancer plus vite le développement de cet appareillage
- **Nécessité de s'associer à un constructeur d'instruments scientifiques,**
- Proposer à ECRIN la création d'un Atelier OUVERT dans le cadre de son Club Analyse,
- Organiser une nouvelle réunion, ouverte à d'autres invités, avant 1 an,
- **Sont proposés**
pour la responsabilité de cet Atelier : Michel SARRUT (SMEDAR)
pour la responsabilité scientifique : MM. Les professeurs ZEREGA ET PATARIN.

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

ANNEXE 1 : Résumé des exposés.

Yves ZEREGA

Le but de cette étude est de proposer un dispositif en ligne de mesure directe de polluants organiques persistants de type dioxines. Celui-ci est basé sur un dispositif d'adsorption/désorption en ligne, couplé à un spectromètre de masse. Le caractère enrichissement sélectif sera porté sur l'utilisation de nouveaux adsorbants de type zéolitique.

Dans un premier temps, nous comptons de proposer de nouveaux tubes d'adsorbants sélectifs. Ils pourraient être utilisés dans des dispositifs de prélèvement actuels normalisés après adaptation. Puis l'analyse de ces tubes pourrait se faire (en laboratoire) selon un protocole s'inspirant de la norme (pour les phases d'extraction, purification, identification et quantification). Du fait du caractère sélectif des adsorbants, on pourrait ainsi fortement réduire (de quelques jours à quelques heures), ou même supprimer, la phase de purification.

Cette étude pourrait aussi conduire à un nouveau projet de capteur spécifique. En effet, si la sélectivité (matrice et polluants) et le rendement d'adsorption s'avèrent suffisants, il sera envisagé le prolongement de ce projet à une étude de capteurs spécifiques. L'adsorption sélective d'un ou plusieurs congénères toxiques serait détectée, par exemple, soit par pesée (micro balance à quartz), soit par la mesure de l'impédance du matériau.

Choix des polluants : Les polluants et les composés de la matrice visés. La famille des dioxines est formée de 75 congénères et celle des furannes de 135. Seulement 7 sont toxiques pour les dioxines, 12 pour les furannes et 12 pour les PCB de type dioxine. Il n'est pas envisageable, rapidement, de proposer des matériaux et/ou assemblages de matériaux sélectifs (selon le caractère toxique/non toxique) et de tester les propriétés d'adsorption/désorption pour l'ensemble des congénères (toxiques et non toxiques) des POPs et des composés possibles de la matrice.

Dans un premier temps, on pourra se limiter à la mesure de congénère(s) image des émissions de PCDD/F dans un procédé thermique. Ce type de mesure intéresse les concepteurs/installateurs/exploitants pour une utilisation interne en vue d'une optimisation du procédé, notamment aux phases transitoires (démarrage, arrêt). Elle est réalisable à plus court terme que la mesure directe globale puisqu'il s'agirait de se focaliser sur la mesure en temps réel d'un/ou plusieurs congénères, susceptibles d'être corrélés à la mesure de PCDD/F (en concentration réelle ou en TEQ). Pour cela, dans cette étude, les tests de sélectivité ne concerneront que quelques PCDD/F et PCB de type dioxine (Nous avons déjà discuté de cette problématique avec NOVERGIE).

Le choix des quelques polluants ciblés doit être réalisé en fonction de quelques profils d'émission selon le type de procédés. Pour la cimenterie et métallurgie, il semble que ces profils soient relativement constants, ce qui n'est pas le cas pour l'incinération car fortement liés aux déchets. Il faut donc impérativement que les partenaires focalisent leurs compétences sur cette problématique du choix des quelques polluants à cibler selon le procédé à surveiller.

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

Ce que CARSO (Stéphanie DEFOUR) nous avait aussi suggéré : dans la mesure du possible, il sera intéressant d'élargir l'étude aux PCBs, le prochain volet à paraître de la norme EN 1948 les incorporant. De plus, l'efficacité des adsorbants actuels (résine XAD-2 et mousse PUF) reste à démontrer, d'où l'intérêt potentiel de ces nouveaux adsorbants sélectifs.

Nous avons été aussi particulièrement attentif à l'intérêt que pouvaient susciter nos travaux sur une source par attachement d'électrons de Rydberg. Nous ne pourrions poursuivre ces travaux (pour la mesure de dioxines ou pour d'autres applications, la mesure de COV par exemple) qu'en partenariat avec un industriel car ils font principalement l'objet de développement R&D en spectrométrie de masse. Nous sommes donc ouvert à toute proposition.

Joël PATARIN

Dans le projet de mesure en ligne de dioxines/furannes, les activités de recherche du laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée seront centrées sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux adsorbants de type zéolithique. Les études devraient permettre de dégager de nouveaux matériaux et/ou des assemblages de matériaux répondant aux critères de sélectivité souhaitée par rapport aux familles de dioxines/furannes, aux isomères et à la matrice environnante. Parmi les paramètres qui seront étudiés pour obtenir l'adsorbant aux caractéristiques les plus performantes (capacité d'adsorption, capacité de rétention, sélectivité,..), on peut citer la structure du matériau zéolithique (plus de 170 structures différentes sont actuellement recensées), la taille des pores, la dimensionnalité du système de canaux, la composition chimique du squelette minéral (caractère hydrophobe-hydrophile contrôlé) et la nature des cations de compensation de cette charpente minérale; les cations sodium par exemple sont bien connus pour être des sites d'interaction privilégiés pour les cycles benzéniques.

Les capacités et cinétiques d'adsorption des solides zéolithiques seront déterminées dans un premier temps sur des molécules modèles.

Ces adsorbants ne peuvent pas être utilisés directement sous forme de poudre dans un système en ligne. Ils introduiraient une trop forte perte de charge à la traversée du flux gazeux. Une partie de l'étude consistera à leur mise en forme et à construire des "objets zéolithiques", de type grain, extrudé, pastille ou bille, par exemple.

Jean-Louis.GASS

Les deux aspects, accumulation plus ou moins sélective et faire avancer l'instrumentation dans le domaine de la SM, sont deux sujets très importants, mais pas forcément liés.

L'accumulation nous intéresse parce que c'est aujourd'hui la seule voie à peu près opérationnelle pour atteindre les très faibles concentrations.

Par ailleurs, une technique d'ionisation "douce", avec très grande résolution, est évidemment une idée qu'il faut soutenir. S'il n'y a pas de fragmentation, la sensibilité augmente sérieusement, et si la résolution est importante, on peut se passer du chromatographe. Mais à mon avis, il n'est pas nécessaire de lier les deux sujets, sauf si c'est une des clefs qui permet l'ouverture des vannes financières....

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

Enfin je pense qu'il faudra trouver une structure intermédiaire entre le labo spectro fondamentale et un constructeur. Est-ce qu'il existe une ou des équipes micro mécanique et électronique susceptibles de prendre le relais pour faire avancer plus vite le développement de cet appareillage ?

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

ANNEXE - Coordonnées des participants.

Laboratoire IUSTI, UMR CNRS 6595, Université de Provence Ecole Polytechnique
Universitaire de Marseille Département de Mécanique Energétique Laboratoire IUSTI -
UMR CNRS 6595 Equipe Instrumentation de Procédés et Systèmes en Ecoulement
Technopole de Château-Gombert F13453 Marseille cedex 13, France

Yves ZEREGA (MCF HDR),

Michel CARETTE (MCF),

Christelle REYNARD (MCF),

Aurika JANULYTE (en thèse)

Rafal STREKOWSKI (MCF) : Laboratoire TRACES, Université de Provence, Marseille.

Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) - UMR CNRS 7016, Université de
Haute-Alsace, ENS Chimie Mulhouse. 3 rue Alfred Werner, 68093 MULHOUSE Cedex

Joël PATARIN (DR),

Angélique SIMON-MASSERON (MCF),

Michel SOULARD (IR) :

SMEDAR

LECAUDE Philippe - Directeur Général du SMEDAR (Syndicat mixte de communes de la
région de Rouen.) 149 boulevard de l'Yser - 76000 ROUEN Tél. 02 32 10 26 80 e-mail
philippe.lecaude@smedar.fr

SARRUT Michel (Responsable grands projets) SMEDAR 149 boulevard de l'Yser – 76000
ROUEN Tél. 02.32.10.26.80. e-mail :michel.sarrut@smedar.fr / caroline.camano@smedar.fr

CETIAT

Serge **REYNAUD** Domaine Scientifique de la Doua 25 Avenue des Arts 69603

VILLEURBANNE Cedex T. : 04 72 44 49 52 F. : 04 72 44 49 90 Sec. : 04 72 44 59 27

serge.reynaud@cetiat.fr

EXPLORAIR

Jean-Louis GASS 06 88 57 55 14, jean-louis.gass@wanadoo.fr Laboratoire d'analyse et
développement Quartier St Germain, avenue général Leclerc Bâtiment Antarès, 38200
Vienne.

Labo de Répressions des fraudes et des douanes.

DEBORDE Jean.-Luc 10 Avenue des Saules BP 74 69922 OULINS Cedex, T. 04 72

39 51 61 Port. 06 08 69 85 82 jean-luc.deborde@scl.finances.gouv.fr

ECRIN

NEFF Bernard T. : 08 73 69 91 70 Port. : 06 85 95 66 05 bernard.neff@free.fr

**FAVRE-BONVIN Jean 130 Cours Emile Zola 69100 VILLEURBANNE T : 09 50 21
90 18 Port. : 06 88 52 24 38 jfbonvin@free.fr ou jfbonvin@hotmail.com**

TREDI

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z

Michel **BERTEIGNE** (port 06 17 91 04 06) Parc Industriel de la plaine de l'Ain BP 53
SAINT VULBAS 01152 LAGNIEU Cedex T. : 04 74 46 22 00 m.berteigne@tredi.groupe-seche.com

ADEME

Emmanuel **FIANI** Direction Air, Bruit, Efficacité Energétique - Département Industrie,
Agriculture, Angers. T. : 02 41 91 40 14 emmanuel.fiani@ademe.fr

CARSO

Stéphanie **DEFOUR** 321 Avenue Jean Jaurès, 69007 – LYON T. : 04 72 76 16 00, F.: 04
78 72 12 11 sdefour@groupecarso.com

Adresses électroniques :

Club ECRIN-Analyse :

bernard.neff@free.fr; jfbonvin@free.fr

Acteurs du projet :

caroline.camano@smedar.fr; michel.sarrut@smedar.fr; emmanuel.fiani@ademe.fr;
Serge.Reynaud@cetiat.fr; Joel.Patarin@univ-mulhouse.fr, Angelique.Simon-Masseron@uha.fr, Michel.Soulard@uha.fr; Rafal.Strekowski@up.univ-mrs.fr;
Michel.Carette@up.univ-mrs.fr; CReynard@up.univ-mrs.fr; Yves.Zerega@polytech.univ-mrs.fr; sdefour@groupecarso.com

Autres invités :

jean-louis.gass@wanadoo.fr; f.massat@lda26.com; jean-luc.deborde@scl.finances.gouv.fr;
m.berteigne@tredi.groupe-seche.com

ANNEXE 3 – Courrier post-réunion annonçant la labellisation du projet METERDIOX.

J'ai le plaisir de vous informer que votre projet Meterdiox a été labellisé par le Pôle de compétitivité "Gestion des Risques et Vulnérabilités des Territoires".

Je vous fais parvenir, dans les jours qui viennent, l'avis motivé du Comité Stratégique du Pôle Risques concernant ce projet.

Veillez trouver ci-joint l'attestation électronique de labellisation. Cette version n'est pas signée, à la demande de l'ANR, car l'introduction de signatures électroniques entraînent parfois des modifications de champs et rend impossible le traitement automatique des données. Celle-ci est à transmettre à l'ANR: poles.competitivite@agencerecherche.fr (me mettre en copie SVP).

Nous pouvons nous charger de l'envoi des originaux à l'ANR et à l'ADEME par courrier ou vous les transmettre, au choix.

Je me tiens à votre disposition pour tout complément d'information.

Cordialement,

Sarah MEUNIER - - Pôle Risques - Bât. Laennec Hall A - Europôle de l'Arbois - Av. Louis Philibert - 13857 Aix en Provence - Tel : 04-42-12-30-50 - Fax : 04-42-12-43-75

La chimie : notre vie, notre avenir

SIÈGE SOCIAL : 250 rue Saint-Jacques / F-75005 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 60 (61 Fax)

DIRECTION GÉNÉRALE : 28, rue St Dominique / F-75007 Paris / Tél. : +33 (0)140 46 71 62 (63 Fax)

scf@societechimiquedefrance.fr / www.societechimiquedefrance.fr

Association Loi 1901 reconnue d'utilité publique – n° SIRET 329 714 216 000 10 code APE 9499Z