

Conditions et mécanismes de formation à basses températures (200 à 400°C) des dibenzodioxines, dibenzofurannes polychlorés

Etude bibliographique



**ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CONDITIONS
ET MECANISMES DE FORMATION A BASSES
TEMPERATURES (200 A 400° C) DES DIBENZODIOXINES,
DIBENZOFURANNES POLYCHLORES**

RAPPORT FINAL

juillet 1997

G. TROUVE, L. DELFOSSE -Laboratoire Gestion des Risques et Environnement
ENSC Mulhouse

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD. Etude bibliographique sur les conditions et mécanismes de formation à basses températures (200 à 400° C) des dibenzodioxines, dibenzofurannes, 1997, 78 p, n°96-0208/1A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1997

RESUME

Ce rapport fait le point sur les travaux publiés au cours des sept dernières années sur la formation des polyhalogénodibenzodioxines et dibenzofuranes dans les processus d'incinération.

Ces molécules toxiques, détruites au dessus de 850°C se retrouvent dans les gaz et sur les particules solides piégées dans les divers systèmes d'épuration (filtres, cyclones, etc...). Ces gaz et ces particules s'enrichissent en ces polluants lors de leur passage au travers des zones de refroidissement à la sortie de la chambre de combustion.

Les résultats expérimentaux montrent que les PCDD/Fs se forment dans une plage de température comprise entre 250 et 400°C. Les paramètres qui influencent leur formation sont: la nature des réactifs précurseurs (chlorobenzènes, chlorophénols, particules de carbone), la nature de la surface du support solide (cendres volantes, silice, alumine), la présence d'un dérivé métallique qui joue le rôle de catalyseur, le temps de séjour des gaz en zone chaude et la nature de l'atmosphère.

Les mécanismes de synthèse des PCDD/Fs sont de deux sortes:

* La synthèse peut s'opérer à partir de précurseurs de structure plus ou moins éloignée des PCDD/Fs par voie homogène ou par voie hétérogène. Par voie homogène, en phase gazeuse, c'est l'attaque du radical OH^\cdot sur ces précurseurs qui est à l'origine du processus de synthèse. Par voie hétérogène mettant en jeu des réactions solide-gaz, il faut passer par l'intermédiaire d'un dérivé métallique catalyseur dont le rôle est double: favoriser la chloration par action sur l'équilibre de Deacon et favoriser la condensation des noyaux aromatiques. Les temps de réaction caractéristiques de ces mécanismes s'étalent de quelques secondes à quelques minutes. L'oxygène atmosphérique n'est pas absolument nécessaire à ce processus.

* La synthèse peut se faire aussi à partir du carbone mal cristallisé présent dans les cendres volantes. Il faut aussi la présence d'un catalyseur métallique (Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{3+}) et un agent de chloration (chlorure métallique). L'échelle de temps de ce processus est de l'ordre de

plusieurs dizaines de minutes à quelques heures. L'oxygène est nécessaire à ce genre de synthèse.

L'inhibition de la formation des PCDD/Fs est provoquée par le dioxyde de soufre qui agit sur l'équilibre de Deacon, et par empoisonnement des sites catalytiques. Il en résulte que la co-combustion avec des charbons est une bonne mesure pour abattre les PCDD/Fs.

On peut tirer de cette étude les conseils suivants:

- * Travailler au plus près de la stoechiométrie.
- * Eliminer ou éviter le cuivre et le fer dans le combustible.
- * Garder au maximum les verres et les oxydes alcalins.
- * Utiliser des adsorbants comme la chaux dans les systèmes d'épuration des gaz.
- * Injecter de faibles quantités d'alcanes légers en aval de la post-combustion.

Enfin, certains catalyseurs de "DENOX" s'avèrent très efficaces dans la catalyse de décomposition des PCDD/Fs.

mots-clé français: Dioxines, Furanés, Incinération, Déchets, Cendres volantes.

mots-clé anglais: Dioxines, Furanés, Incineration, Waste, Fly ash.

SOMMAIRE

Introduction	p. 1
I. Rappels des faits expérimentaux	p. 3
II. Synthèse des PCDD/Fs à partir des précurseurs organiques	p. 7
III. La synthèse "De Novo"	p. 15
IV. Modèles	p. 31
V. Inhibition de la synthèse des PCDD/Fs dans les incinérateurs	p. 48
Conclusion générale	p. 52
Recommandations	p. 54
Bibliographie	p. 55
Annexe 1	p. 67
Annexe 2	p. 68

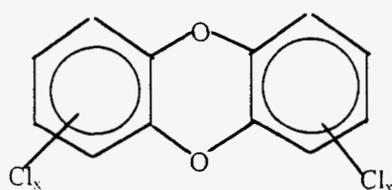
AVANT-PROPOS

Les parties de texte écrites en *italique* concernent les faits les plus importants de ce sujet. Ils sont repris dans la note de synthèse de sept pages fournie avec ce document.

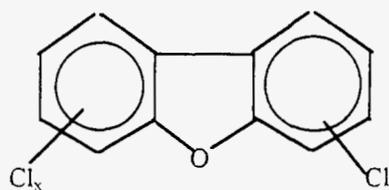
INTRODUCTION

Parmi les types de molécules polluantes potentiellement émises par les incinérateurs, les polychlorodibenzodioxines (PCDDs) et les polychlorodibenzofuranes (PCDFs) restent encore au centre de discussions intenses concernant leur mécanismes de formation. *Rappelons que ces composés sont des molécules à la fois aromatiques et hétérocycliques répondant à la formule générale $C_{12}H_{8-n}Cl_nO_2$ pour les PCDDs et $C_{12}H_{8-n}Cl_nO$ pour PCDFs.*

Structurellement, leur formule développée s'écrit:



PCDD



PCDF

Le nombre et la position des chlores fixés aux noyaux aromatiques peut évidemment varier, si bien qu'il existe *75 isomères des PCDDs et 135 isomères des PCDFs*. La littérature spécialisée nomme congénères l'ensemble des molécules de ce type différemment substituées par des atomes d'halogènes. La plupart de ces composés sont considérés comme très toxiques et probablement carcinogènes. Jusqu'à présent, *le plus toxique d'entre eux est considéré être la 2,3,7,8-T₄CDD tristement célèbre depuis la catastrophe de Seveso*. Ce composé a été choisi comme standard par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (E.P.A.) pour évaluer la toxicité des autres congénères sur la base d'une procédure biologique. Ces toxicités sont rassemblées dans l'annexe 1.

Le présent document fait le point sur les travaux qui s'étendent sur les sept dernières années. Il est fondé sur l'analyse d'environ 145 publications tournées à l'issue d'une recherche informatique sur les banques de données suivantes :

- Chemical abstracts
- Infopascal (CNRS)

avec les mots clef ou combinaison de mots clef:

PCDD, PCDD + formation

PCDD + fly ash

PCDD + wastes and solids

Dans une première partie seront examinés les faits expérimentaux qui permettent de caractériser l'ensemble du phénomène de formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes (PCDD/Fs). On verra que ces molécules se forment suivant deux grandes classes de mécanismes qui sont : la synthèse à partir de précurseurs (soit en phase homogène soit en phase hétérogène), et la synthèse "De Novo" qui sera définie plus loin. Ces questions formeront le sujet des deux chapitres suivants. Dans un quatrième chapitre, un aperçu des modèles de calculs existants sera donné. On examinera brièvement, dans le chapitre cinq, ce que contient la littérature sur les mécanismes d'inhibition. Enfin, en matière de conclusion une discussion essaiera de dégager les résultats importants pouvant avoir un impact sur le terrain.

I. Rappels des faits expérimentaux

Les Dibenzofuranes et Dibenzo-p-dioxines polychlorés sont des molécules toxiques qui résultent d'un grand nombre d'activités humaines (1). Ces composés sont formés principalement au cours de procédés thermiques (2-4). Leur découverte par Hutzinger dans les gaz de combustion et les particules solides (cendres volantes) issus de l'incinération d'ordures ménagères remonte à 1977 (5).

Si ces molécules sont présentes au départ dans les déchets, elles sont détruites par la combustion. Elles ne résistent pas à des températures supérieures à 850°C (2). On les retrouve cependant dans les gaz et dans les particules solides piégées par les systèmes de traitement des fumées comme les filtres électrostatiques. Il a été observé un enrichissement systématique lors du passage des gaz de la sortie de la chambre de combustion à travers les zones de refroidissement dans la chambre de post-combustion (6). Ce fait est illustré par un exemple concret décrit dans l'annexe 1 qui donne la répartition détaillée des PCDD/Fs dans un incinérateur d'ordures ménagères (Milan, Italie).

Les PCDD/Fs sont donc formés à basses températures dans une plage comprise entre 250 et 400°C (3, 7-9), la température optimale étant proche de 300°C dépendant des différentes conditions opératoires rencontrées dans les incinérateurs ou dans les expériences de laboratoire (3). Les principaux paramètres sont:

- * la nature du réactif: précurseur comme les chlorobenzènes ou les chlorophénols, les particules de carbone comme le charbon activé ou non,
- * le type de surface utilisée: cendres volantes, silice, alumine, tamis moléculaire,
- * la présence ou non d'un sel métallique comme catalyseur: CuCl_2 , CuO , Fe_2O_3 ,
- * le temps de séjour des gaz ou encore
- * le type d'atmosphère utilisé: air, N_2 , air chargé en vapeur d'eau ou en acide chlorhydrique.

Il faut noter qu'il est important de différencier les cendres volantes. *Il faut distinguer les cendres dites "collectées" des cendres "non collectées".* En effet, les cendres collectées dans les filtres électrostatiques ou collées sur les parois du système de refroidissement ont un temps de séjour en zone de post-combustion long pouvant atteindre plusieurs heures dépendant du

taux de collecte ou de ramassage sur les filtres. Les cendres non collectées, quant à elles, sont présentes dans les gaz en sortie de cheminée. Leur temps de séjour est alors de quelques secondes (10).

Les concentrations des PCDD/Fs mesurées à la fois dans les gaz et dans les cendres volantes dépendent non seulement du type de déchet qui sera brûlé par la combustion (déchet ménager, déchets industriels spéciaux, bois, boue, charbon) mais aussi d'un grand nombre de paramètres utilisés au cours du procédé même de combustion. Il est donc difficile d'établir une gamme précise de concentrations et de comparer toutes les valeurs données dans la littérature d'autant plus que celles-ci sont exprimées dans différentes unités (ng/Nm³, ng TEQ/Nm³ ou/g de déchet, mg/h). La définition de la toxicité équivalente est rappelée en annexe 2.

Le tableau suivant regroupe un certain nombre d'exemples significatifs tirés d'articles de synthèse sur le sujet (1, 2, 6, 7, 11).

Concentrations de PCDD	Sortie de foyer	Zone de post-combustion (électrofiltres)	Sortie de cheminée (gaz)	réf
Incinération d'ordures ménagères	nm	nm	0.001-5ng TEQ/Nm ³	1
	1.4ngTEQ/Nm ³	4ngTEQ/g	5ngTEQ/Nm ³	2
	2.85ng/Nm ³	150-300ng/Nm ³	1.75ng/Nm ³	6
Incinération de déchets industriels spéciaux	nm	nm	0.02-27ngTEQ/Nm ³	1
Co-combustion de déchets plastiques et de charbon	0.03-0.1ng/Nm ³	0.03-2ng/g	nm	12
Co-combustion de tourbe et de charbon	0.01ngTEQ/Nm ³	0.01ngTEQ/g	nm	13
Combustion du charbon	0.01-10ng/Nm ³	1-50ng/Nm ³	nm	14

Tableau 1: Concentrations de PCDDs rencontrées dans des incinérateurs industriels.

nm: valeurs non mesurées

Ce tableau illustre également l'enrichissement en PCDDs au cours du procédé de refroidissement en zone de post-combustion et permet de comprendre pourquoi la quasi totalité des études scientifiques portent sur des cendres collectées.

S'il est difficile de comparer les quantités obtenues de PCDD/Fs dans les gaz et les cendres volantes issues d'incinérateurs industriels ou au cours d'un grand nombre

d'expériences de laboratoire, l'empreinte de ces molécules, c'est à dire le rapport [PCDD] / [PCDF] ainsi que la répartition des différents isomères, est identique d'un incinérateur à un autre (2). La proportion de Dibenzofuranes est toujours supérieure à celle des Dibenzodioxines et le rapport [PCDD] / [PCDF] est donc inférieur à 1 dans les incinérateurs (2, 6, 8, 15, 16).

Quant à la répartition des différents isomères, il faut distinguer les deux familles de molécules. On retrouve principalement les isomères hautement chlorés (hexa, hepta et octa) pour les dibenzodioxines alors que ce sont les moins chlorés (tétra et penta) qui prédominent pour les dibenzofuranes (6, 15). Il est à noter que cette empreinte va dépendre de paramètres comme la vitesse de refroidissement, le temps de séjour des particules solides dans les zones de post-combustion ainsi que la granulométrie sans oublier le procédé même utilisé pour recueillir les particules de cendres volantes (3, 4, 15, 17-20).

Si quelque soit le procédé de combustion utilisé, on retrouve toujours la même empreinte, on en vient à penser que les mécanismes mis en jeu ou les étapes dominant ces mécanismes sont similaires dans tous les cas (2).

II. Synthèse des PCDD/Fs à partir des précurseurs organiques

1. Introduction

Il paraît à première vue normal de penser que les dibenzodioxines et les dibenzofuranes, molécules déjà complexes, apparaissent dans les processus de combustion à partir d'autres, de structure voisine. C'est ce que l'on a appelé les précurseurs organiques. Une molécule sera d'autant plus considérée comme telle, que sa structure sera proche de celle des dibenzodioxines et des dibenzofuranes, c'est à dire qu'il suffira d'un nombre limité d'étapes de transformation pour y aboutir. C'est le cas des molécules comportant déjà dans leur squelette le noyau aromatique, (benzène et autres hydrocarbures de cette famille), le noyau aromatique déjà substitué par des halogènes (chlorobenzènes et composés voisins), le noyau aromatique non chloré mais comportant de l'oxygène (quinones et hydroquinones), ou mieux encore, le noyau aromatique substitué par des halogènes mais possédant aussi un ou plusieurs atomes d'oxygène. Dans ce dernier cas, il s'agit souvent des chlorophénols qui apparaissent comme les précurseurs privilégiés (tout au moins sur une base purement structurale) des dibenzodioxines et des dibenzofuranes.

En ce qui concerne la synthèse hétérogène, les phénols et les hydroquinones possèdent une qualité supplémentaire qui les fait considérer comme des précurseurs de choix : leur groupement OH facilite leur adsorption sur les sites actifs. Ceci se traduit par une efficacité des chlorophénols de 10 à 540 fois plus grande que celle des chlorobenzènes pour la synthèse (21).

Nous verrons plus loin qu'une conception des précurseurs cantonnée dans cette étroite définition n'est pas réaliste. De nombreuses molécules de structure bien éloignée de celle des dibenzodioxines et des dibenzofuranes, démunies du noyau aromatique en particulier, ont été mises en cause par nombre d'auteurs. (3, 21). Il s'agit alors d'hydrocarbures aliphatiques ou insaturés et de leurs dérivés plus ou moins fonctionnalisés. C'est cette dérive de la notion de précurseur qui entraîne une certaine confusion dans la définition de la synthèse "De Novo" dont il sera question plus loin. Il semble qu'il faille réserver cette expression aux cas où la synthèse se fait à partir du carbone des suies ou des cendres volantes.

Les origines des précurseurs sont diverses. Comme le montrent Sidhu et Dellinger, ces molécules peuvent être amenées par le combustible lui-même (22). Ils ont en effet soumis des

produits broyés prélevés à l'entrée d'un four de cimenterie, à la désorption thermique. Ils mettent ainsi en évidence le benzène, le toluène, le naphthalène, des alcanes de C₁₄ à C₁₈, des acides carboxyliques et des produits naturels comme le cholestérol. Cependant, parmi ces composés, le benzène, le toluène et divers alcanes ne sont pas désorbés à des températures inférieures à 250°C, ce qui laisse à penser qu'ils proviennent de la décomposition des autres produits organiques et naturels. Les précurseurs peuvent aussi se former au cours du processus de combustion lui-même. Ce sont alors des intermédiaires réactionnels issus soit d'une réaction en phase gazeuse, soit d'un processus catalytique.

Comment se transforment ces précurseurs? *On distingue deux voies d'importances inégales : la réaction de phase gazeuse pure que nous qualifierons de "synthèse homogène" et la réaction catalytique sur divers supports que nous appellerons "synthèse hétérogène".* Nous verront d'ailleurs qu'une telle distinction n'est que sémantique et que les deux processus se déroulent soit en parallèle soit même de manière concertée.

2. Synthèse homogène des PCDD/Fs

Lors de nombreuses observations sur des incinérateurs, on s'est rendu compte que les précurseurs et même les dibenzodioxines et les dibenzofuranes ne sont pas exclusivement localisés sur les cendres et les solides divisés en général, mais que l'on en trouve une certaine quantité à l'état gazeux. Ces molécules peuvent aussi réagir dans cette phase, s'y former et s'y détruire. Halonen et al. dans une étude plutôt orientée sur la formation hétérogène par les métaux, ont constaté une présence importante de molécules sensibles en phase gazeuse telle que les chlorobenzènes, les chlorophénols etc...(8). Ils ont en particulier pu montrer qu'en combustion neutre, la concentration gazeuse en PCDD/Fs était plus importante qu'en milieu riche. Ceci renforce selon les auteurs les conclusions de Dickson et, de Vogt et Stieglitz sur le rôle promoteur de l'oxygène par le biais des radicaux oxygénés en phase gazeuse (9, 23). Malgré de fréquentes constatations du même type les recherches portant sur la formation des PCDD/F en phase gazeuse pure sont rares.

La plupart des expériences de laboratoire concernant la synthèse homogène ont été effectuées à partir de précurseurs proches des dibenzodioxines et le plus souvent avec les chlorobenzènes et surtout les chlorophénols. On peut à titre d'exemple s'arrêter sur les récents

travaux de Sidhu et al. (24). Ces auteurs ont étudié la formation homogène de dibenzodioxines polychlorées et polybromées par pyrolyse de 2,4,6-trichlorophénol et 2,4,6-tribromophénol.

Partant d'une concentration initiale de $3 \cdot 10^{-7}$ mole/l dans l'air sec des deux précurseurs et pour des températures comprises entre 300 et 800°C, ils ont pu mettre en évidence les tetrahalogénodioxines correspondantes avec un rendement de 0,05 % pour la T₄CDD et un rendement 500 fois plus grand pour la T₄BDD. Ils ont pu rendre compte de leur résultats à l'aide d'un modèle que nous développerons dans un prochain paragraphe.

La conclusion est donc que la formation des PCDDs et des PBDDs est possible par un mécanisme de phase gazeuse pure. Il faut cependant remarquer que la concentration des précurseurs à l'entrée d'un incinérateur sera bien plus petite que dans cette expérience. Ceci entraînera des rendements encore inférieurs.

Sidhu et al. ont essayé à l'aide du modèle de Shaub que nous verrons plus loin, de calculer ce que serait la concentration en T₄CDD à la sortie de l'incinérateur en se basant sur une concentration initiale en précurseur de 300 µg/m³. Ils trouvent des concentrations de sortie 50 fois plus élevées que les quantités généralement calculées par ailleurs par d'autres auteurs. Ils en déduisent que la synthèse homogène aurait été très largement sous estimée par bien des auteurs. Il va sans dire que cette prise de position est loin de remporter l'unanimité.

3. Synthèse hétérogène des PCDD/Fs

En réalité, la formation des dioxines et des furanes par voie exclusivement homogène est d'importance mineure. Un nombre considérable d'observations, tant en laboratoire que sur installation réelle a permis de constater que ces molécules étaient surtout formées à la surface des divers supports solides présents dans les incinérateurs et notamment sur les cendres volantes.

a. Domaine de température

Le domaine de température caractéristique de ce type de synthèse est plus bas qu'en synthèse homogène. *Il se situe selon Altwicker entre 127 et 427 °C (8), d'autres ont observé dans un lit fluidisé une formation catalytique à partir des 1, 2-dichlorobenzènes et 2, 4-dichlorophénol jusqu'à 668°C (25).* Hutzinger avec divers supports et lors de la combustion

de l'acétylène a observé le phénomène entre 300 et 600°C (26). Les "fenêtres" de température à l'intérieur desquelles on observe la formation des dibenzodioxines de façon optimale paraissent d'ailleurs relativement dépendre de la nature du précurseur. Il semble en effet que plus la structure chimique du précurseur est éloignée de celle d'une dioxine ou d'un furane plus la "fenêtre" se déplace vers les hautes températures. Ainsi, à partir de l'orthochlorophénol et en présence de HCl, on trouve un maximum de formation de PCDDs à 450°C (27). A partir du 2, 3-diméthylbutène sur cendres volantes, De Graaf trouve une température optimale de 500°C, et à partir du propène, Mulder trouve 557°C (28, 29).

b. Echelle de temps

Les échelles de temps caractéristiques sont de l'ordre de la minute, quelquefois de la seconde, comme le montre une étude récente de Altwicker (15). Ce sont donc des mécanismes qui intéressent les cendres dites non collectées, c'est à dire, qui ne sont pas retenues dans le dispositif, ou sur les parois, ou encore à l'intérieur des filtres où les temps de contact peuvent atteindre plusieurs heures. Ces longs temps de contact font, on le verra plus loin, mieux le jeu de la synthèse "De Novo".

Dans le cas de la synthèse hétérogène par le biais des précurseurs, de trop longs temps de séjour sont de nature à faire baisser la concentration en PCDD/Fs comme le montre l'étude de Ross et al. (30). Ces auteurs ont étudié la cinétique de formation des PCDDs à partir du pentachlorophénol dont ils font passer les vapeurs sur des cendres volantes préalablement éluées pendant une nuit au benzène. Ils montrent que la concentration des PCDDs formées est maximale au bout d'un temps très court (quelques minutes) pour décroître ensuite très rapidement jusqu'à devoir passer sous la limite de détection au bout de deux heures. Ceci met en évidence un fait bien connu par ailleurs en catalyse, qui est que tout catalyseur d'une réaction donnée, catalyse aussi la réaction inverse. Dans le cas de la synthèse des dibenzodioxines par voie hétérogène à partir des précurseurs, la réaction de déchloration est toujours compétitive avec la synthèse et prend le pas sur elle chaque fois que le permettent les conditions paramétriques.

c. Nature du support

Quant à la nature du support sur lequel se passe la réaction, de nombreux indices montrent que les particules les plus fines jouent un rôle capital. Ceci a bien été mis en évidence par exemple par les récents travaux de I. Fångmark et al. (31).

Travaillant avec un lit fluidisé, entre 260 et 510°C, ils ont supprimé les plus grosses particules de cendres à la sortie de l'incinérateur au moyen d'un cyclone dont le diamètre de coupure était de 10 µm. Ils ont constaté que dans ces conditions, on retrouvait autant de dibenzodioxines et de dibenzofuranes que le cyclone soit présent ou non. *Ceci prouve bien le rôle que jouent les particules d'un diamètre inférieur à 10 µm dans la synthèse des PCDD/Fs.*

La dimension des particules sur lesquelles va se faire la synthèse n'est évidemment pas le seul paramètre à prendre en compte. *S'agissant d'une réaction catalytique, la nature de cette surface est naturellement déterminante.*

L'étude de Altwicker et al le montre bien (32). Ils ont travaillé dans un réacteur en verre de silice sur des isothermes comprises entre 390 et 430°C et pour des temps de contact de 4 à 5 s avec pour combustible un mélange de 10 % de 1,2-dichlorobenzène dans l'heptane. Le lit utilisé était soit constitué de sable, soit de fines poussières de quartz. On ne retrouve des dibenzodioxines et aussi d'autres dichlorobenzènes et du dichlorophénol que dans le cas de l'utilisation du sable. Les fines poussières de quartz ne catalysent absolument pas la synthèse des produits organiques chlorés. Les auteurs suggèrent que la différence observée provient des impuretés nombreuses contenues dans le sable et plus particulièrement des oxydes des métaux de transition.

L'existence de cette réaction catalytique est confirmée par les résultats analytiques qui ont été comparés à ceux calculés à partir du mécanisme de Shaub (33). Il apparaît que les quantités formées sont trop importantes pour pouvoir être expliquées par un mécanisme homogène. L'effet catalytique du sable est plus prononcé pour les congénères les moins chlorés que pour les autres. Altwicker suggère que la réaction catalytique forme les congénères les moins chlorés à la surface du sable, qu'il y a désorption, suivie de chloration en phase gazeuse (32).

Toutes sortes de surfaces peuvent constituer des supports pour la formation des PCDD/Fs. Ces types de surfaces ont en général été testés en laboratoire. Sur installation réelle, il est difficile d'être plus précis que de signaler les cendres volantes et les suies. Dans la littérature, ont été étudiés: Al_2O_3 , la laine de roche, SiO_2NaOH , $Al_2O_3SiO_2$, $MgSiO_2$,

MgAlSiO₂, SiO₂, et le tenax (3). Il est à remarquer que si ces supports interviennent, ils ne fonctionnent vraiment que s'il y a présence simultanée d'un catalyseur (voir différence entre poussière de quartz et sable). Dans tous les cas, les modèles explorés, sont beaucoup moins efficaces que les cendres volantes.

d. Nature des catalyseurs

De nombreuses études ont montré que les catalyseurs dont il est question plus haut sont le plus souvent des composés de métaux de transition ou alcalins et alcalino-terreux. *Les plus souvent cités sont : CaCl₂, le cuivre, le fer, l'étain, le manganèse etc...*

Halonen et al ont testé l'influence de composés métalliques sur la production des aromatiques halogénés ainsi que sur celle des PCDD/Fs en injectant des chlorures métalliques (NaCl) ou organiques (CCl₄) dans une flamme d'hydrocarbures de C₁₀ à C₁₃ (34). Il s'agissait des chlorures de cuivre, fer et étain. Dans chacun des cas on constate la formation de PCDD/Fs. Avec le cuivre, les auteurs trouvent des concentrations égales en phase gazeuse et sur les particules, avec un rapport [PCDD] / [PCDF] = 0.25 en phase gazeuse et 0.38 à la surface des particules. Les congénères heptachloro et octachloro dominent sur les particules alors que les congénères tétrachloro et pentachloro dominent dans la phase gazeuse. Les congénères hexachlorés montrent une égale répartition entre les deux phases. Avec les chlorures de fer, on trouve une quantité plus importante de PCDD/Fs liée aux particules que dans la phase gazeuse. De plus, on assiste à une augmentation importante de la quantité de PCDD/Fs formée à la surface, en combustion sous stoechiométrique.

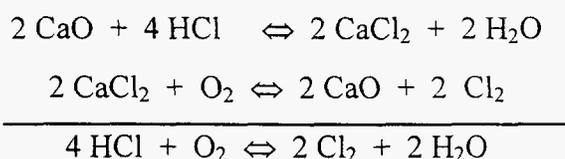
Le degré d'oxydation du métal semble jouer un rôle important. Ainsi, pour les composés du cuivre, le degré I est le plus efficace. Cu (II) apparaît plus comme un catalyseur de réactions secondaires et de déchloration que de formation de PCDD/Fs selon Dickson (9). Par contre, Gullett et al. trouvent que Cu²⁺ se montre plus efficace pour la condensation des chlorophénols que Cu (0) et Cu⁺ dont l'efficacité est équivalente (35).

La spéciation est aussi très importante aussi bien par l'influence qu'elle peut avoir sur le rendement de formation que sur la répartition des congénères entre eux (empreinte). C'est ainsi que CuO est un meilleur catalyseur de condensation des chlorophénols que CuSO₄.

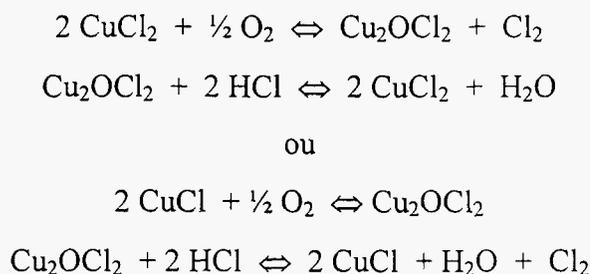
L'influence de la concentration du catalyseur a été étudiée dans le cas de l'oxyde de fer III (36). Dans ce cas, il existe une concentration optimale du catalyseur pour laquelle la production de PCDD/Fs passe par un maximum. Pour des concentrations supérieures, le

rendement chute brutalement à temps de contact constant. Ce phénomène a été attribué par les auteurs à une dégradation oxydante des dibenzodioxines. *Il faut cependant signaler, en ce qui concerne les PCDD/Fs qu'aucun catalyseur étudié en laboratoire ne fournit la même empreinte que les cendres volantes mis, à part CuO et Fe₂O₃. Même dans ce cas d'ailleurs, le rapport [PCDD] / [PCDF] est peu différent de 1 alors qu'avec les cendres volantes, les PCDFs dominent les PCDDs de plusieurs ordres de grandeur (26).*

Les composés métalliques qui ont un effet catalytique semblent agir à deux niveaux : sur le processus de chloration d'une part, et sur la condensation des noyaux aromatiques d'autre part. Au niveau du processus de chloration, plusieurs mécanismes sont envisagés. Dans les fours de cimenterie où l'on trouve peu de cendres volantes et de suies, on rencontre des niveaux élevés d'oxydes et d'hydroxydes alcalins et alcalino-terreux tels que CaO, Ca(OH)₂, MgO et Mg(OH)₂. Ces composés sont supposés catalyser l'oxydation de HCl par la réaction de Deacon selon le mécanisme (15):

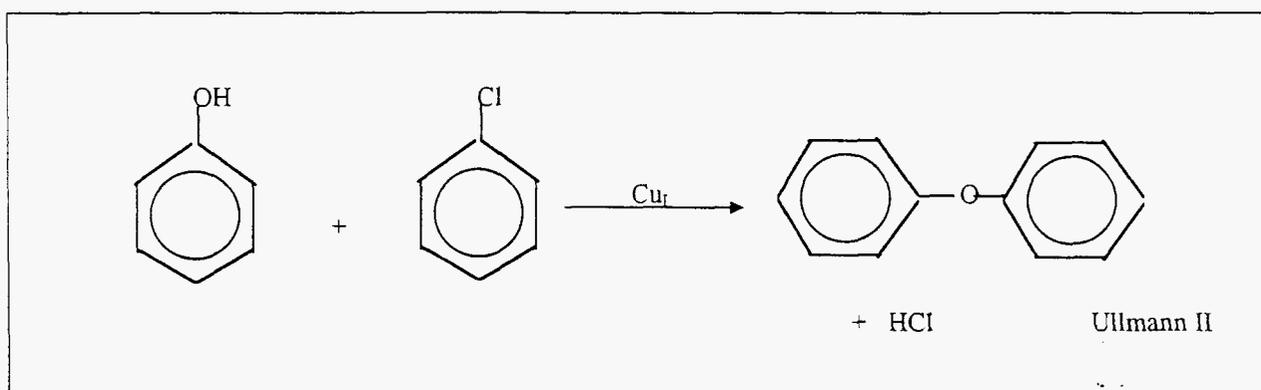
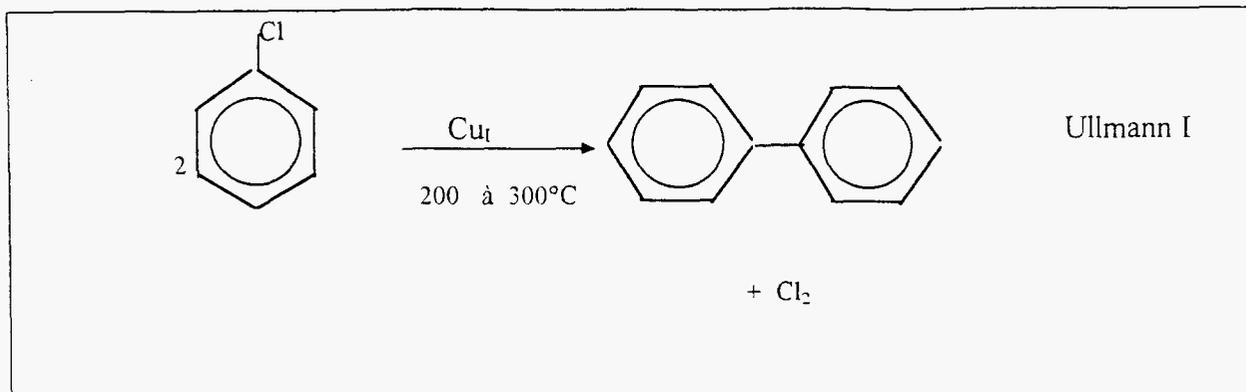


A partir de CuCl et de CuCl₂, les deux combinaisons suivantes donnent le même résultat:

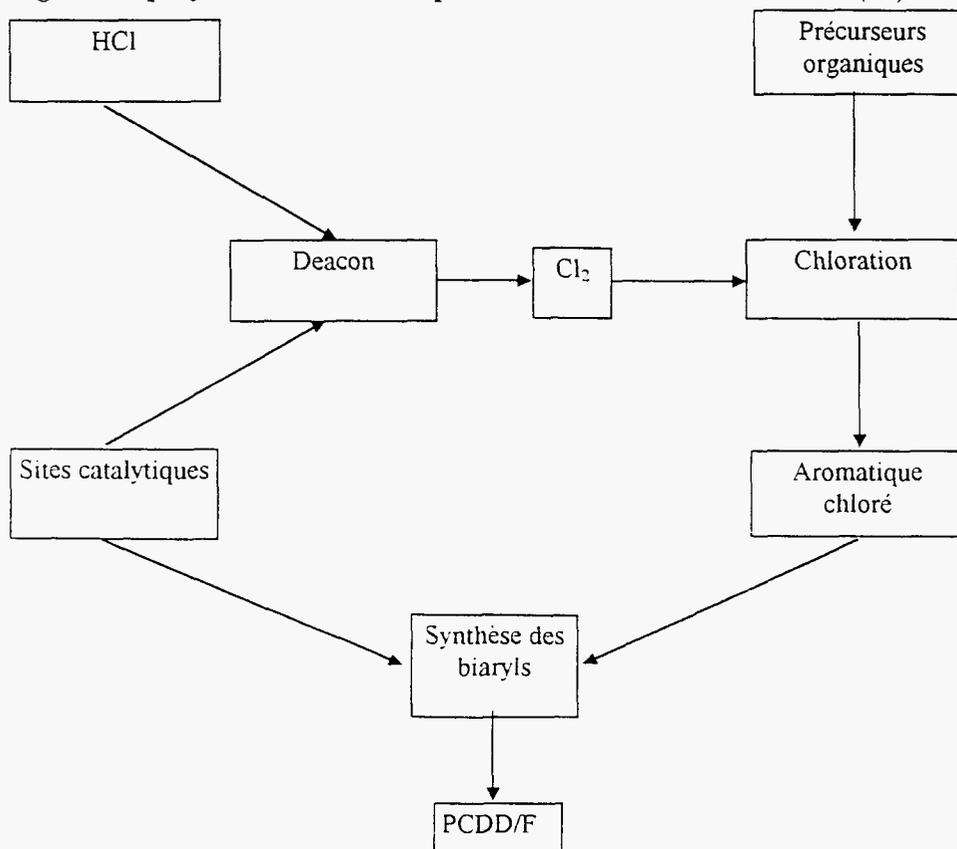


Ce déplacement du chlore est d'autant plus facilité que la concentration en oxygène est élevée. CuO, Cu₂O et CuSO₄ sont aussi cités comme actifs sur cet équilibre (37, 38). Le chlore ainsi libéré contribue à la chloration de diverses espèces soit en phase homogène soit en phase hétérogène. La décomposition directe des chlorures métalliques alcalins ou non, constitue aussi une source reconnue de chlore, ainsi que les produits organochlorés en général (29).

Le second rôle des métaux de transition est d'agir comme agent de condensation des noyaux aromatiques. C'est surtout évident avec le cuivre (I) qui catalyse cette condensation par les réactions d'Ullmann (27), schématisée ci-dessous:



La formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes à partir des précurseurs par voie hétérogène est parfaitement résumée par le schéma ci-dessous tiré de (40):



III. La synthèse "De Novo"

1. Observations générales

La formation de PCDD/Fs par la synthèse "De Novo" utilise comme précurseur des sources de carbone non extractible par les procédés classiques utilisés en chimie organique, et présentes dans les cendres volantes. Cette synthèse met en jeu des échanges de surface solide-solide et solide-gaz (9).

Différents types de sources carbonées sont capables de former en présence de chlore inorganique, d'oxygène, d'eau et de catalyseurs des composés aromatiques dont des molécules chlorées comme les polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes. *Ce sont des charbons (charbons actifs, charbons bitumeux), des structures cristallisées prégraphitiques, des suies ou encore du carbone résiduel (2-4, 41).*

La formation des dioxines et furanes polychlorés a lieu dans une plage de température comprise entre 250 et 400°C. Le maximum de formation est atteint au voisinage de 300°C (2, 3, 42). La température optimale dépend des conditions paramétriques utilisées et plus particulièrement du type de source carbonée utilisée. Milligan a observé un rendement de formation en dioxine maximale pour une température comprise entre 300 et 330°C à partir du carbone résiduel de cendres volantes issues d'un incinérateur municipal d'ordures ménagères. Ce maximum dépend également du pourcentage résiduel de carbone dans la cendre au départ (43). Une température maximale de formation plus élevée (375°C) a été observée par Addink pour un mélange charbon actif / cendres volantes (133).

La plus basse température observée pour la formation de PCDD/Fs est 200°C à partir d'un mélange de charbon actif et de cendres (42). De faibles quantités de dibenzodioxines et dibenzofuranes sont encore détectables au delà de 400°C (2, 3).

Dans la synthèse "De Novo", le temps de réaction, c'est à dire, le temps de séjour des particules solides dans la phase gazeuse sont longs de quelques minutes à quelques heures en comparaison des temps de séjour des gaz (quelques secondes). Ce temps de réaction représente le temps de contact entre les cendres et les gaz du lieu de leur formation jusqu'à la sortie à l'atmosphère. Ce temps de réaction est différent pour des cendres collectées et des

cendres non collectées. Concernant les cendres collectées, ce temps de contact dépend aussi de la fréquence journalière de purge des filtres électrostatiques.

A titre d'exemples, deux expériences similaires de laboratoire en lit fixe donnent des valeurs très différentes concernant le temps de réaction optimal dans la synthèse "De Novo" de dibenzodioxines et dibenzofuranes polychlorés. Dans l'expérience de Milligan, des cendres volantes préalablement débarrassées du carbone organique et contenant de 2.0 à 7.4 % de carbone résiduel ont été portées entre 275 et 360°C dans une atmosphère contenant 10 % d'oxygène dans l'azote pendant 30 min. Des quantités croissantes et importantes (jusqu'à 600 à 800 ng/g) de PCDD/Fs ont été mesurées dans les cendres dans cet intervalle de temps (43). Addink, quant à lui, a porté un mélange de cendres volantes et de charbon actif (le mélange contenant 2.5 % de carbone) à 350°C sous un courant d'air. La formation de PCDD/Fs dans les cendres après réaction est observée dès 30 min pour atteindre une valeur maximale (de l'ordre de 240 ng/g) au bout de 4 h (42).

Comme il a été mentionné précédemment dans la première partie du rapport (Rappels des faits expérimentaux), les quantités formées de PCDD/Fs sont extrêmement variables dans toutes les études décrites dans la littérature qu'il s'agisse d'expériences de laboratoire ou de cas réels d'incinérateurs. Elles sont souvent exprimées dans différentes unités difficilement comparables.

Dans des cas réels, plusieurs mécanismes de formation coexistent (réaction homogène en phase gazeuse à partir de molécules organiques précurseurs, réaction hétérogène gaz-solide entre les molécules précurseurs et/ou les PCDD/Fs déjà formés avec le support solide de la cendre, synthèse "De Novo"). *Les valeurs relevées dans les incinérateurs prennent en compte la totalité de ces molécules formées par ces divers mécanismes. Il est difficile d'évaluer la quantité réellement apportée par chacun de ces mécanismes. La comparaison des quantités formées dans les cendres industrielles et au cours d'études de laboratoire n'est donc pas significative.*

A titre d'exemples, les quantités relevées peuvent atteindre une large plage comprise entre 0.03 et 2 ng/g dans des incinérateurs (voir tableau 1 p. 5) et jusqu'à 4000 ng/g dans des expériences de laboratoire pour le mécanisme "De Novo" (11, 12, 42-45).

Si les quantités formées sont très variables d'un cas à l'autre, il existe une constante dans le rapport $[PCDD] / [PCDF]$. $[PCDD]$ et $[PCDF]$ représentent respectivement la totalité des tétra aux octa chlorodibenzodioxines et dibenzofuranes mesurée dans les cendres

volantes. En effet, ce rapport est inférieur à 1, compris entre 0.2 et 0.75 observé au cours de la synthèse "De Novo" quelque soit la nature du mélange support solide / carbone (cendres réelles / carbone résiduel, cendres réelles / charbon actif ou cendres reconstituées à base d'alumine et de silice / charbon actif). *Ce rapport est le plus souvent proche de 0.3, valeur que l'on retrouve dans des cendres collectées d'incinérateurs (2, 42, 43, 45).*

Pour tenter de comprendre les mécanismes qui régissent la formation des PCDD/Fs au cours de l'incinération de déchets, un grand nombre d'études ont porté sur la répartition des différents isomères de chacune des deux familles (tétra aux octa CDD/Fs) dans les gaz et les cendres dans les systèmes de postcombustion. Cette répartition constitue le profil ou l'empreinte des PCDD/Fs.

Les profils des PCDD/Fs rencontrés dans différents incinérateurs sont souvent extrêmement similaires. Si l'ensemble des isomères des deux familles sont toujours présents, on retrouve préférentiellement les isomères hautement chlorés pour les dioxines (HpCDD et OCDD) et les isomères faiblement chlorés pour les furanes (TCDF à HeCDF) (6, 46-48).

Les différentes empreintes obtenues dans des expériences de laboratoire simulant le mécanisme "De Novo" ne présentent pas la même constante (11, 42-45). Les Hexa, Hepta et Octa chlorodibenzodioxines sont présentes majoritairement par rapport à leurs isomères les moins chlorés dans la plupart des études. Par contre, les dibenzofuranes laissent apparaître des profils très aléatoires dépendant des différentes conditions opératoires, comme par exemple, le temps de réaction, la température, l'atmosphère ou encore la nature du mélange support solide / carbone.

Si le rôle des cendres volantes comme promoteurs ou catalyseurs dans la formation des polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes a largement été démontré dans les années 80, on ne connaît pas quels sont les acteurs principaux et quels sont leur part respective dans les différents mécanismes proposés (2, 7, 49, 50 (ref citées)).

La synthèse "De Novo" est l'une des voies proposée dans laquelle le carbone présent dans la cendre, en présence d'oxygène, d'un agent de chloration et de métaux, donne lieu à la formation d'un grand nombre de molécules organiques chlorées dont les PCDD/Fs. Les paramètres les plus importants qui entrent en jeu dans ce mécanisme sont détaillés dans la suite de ce chapitre. Ils vont essentiellement influencer la quantité et la répartition des différents isomères dans chaque famille. Cette partie vise à mettre en évidence la difficulté de

la représentativité des résultats en mettant l'accent sur les points de contradiction rencontrés dans des expériences de laboratoire. Dans ces expériences, l'ensemble des conditions paramétriques n'est pas toujours parfaitement conforme à celles rencontrées dans les incinérateurs.

2. Etude paramétrique

a. Nature du carbone

La synthèse "De Novo" utilise le carbone résiduel non organique de la cendre comme précurseur de formation de molécules aromatiques chlorées (polychlorobenzènes, polychlorophénols, polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes). L'expérience de Milligan en lit fixe met en évidence ce phénomène (43).

a. 1. Mise en évidence du phénomène

* Dans l'expérience de Milligan, quatre cendres volantes issues pour trois d'entre elles d'usines d'incinérations d'ordures ménagères et prélevées dans des filtres électrostatiques, et la dernière provenant de la combustion de charbon, ont été portées entre 260 et 360°C sous une atmosphère contenant 10 % d'oxygène dans l'azote pendant 30 min, les débits des gaz dans le réacteur variant de 20 à 100 ml/min. Dans ces conditions, le temps de séjour des gaz en zone chaude varie entre 0.8 et 4 s. La partie organique de ces cendres a été éliminée par extraction dans le toluène pendant 24 h. La part résiduelle du carbone dans ces cendres est comprise entre 2 et 7.4%. La masse traitée de chaque échantillon est de 1 g.

Les analyses par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC/MS) après l'expérience, mettent en évidence la présence de polychlorobenzènes (T₃CB, T₄CB, P₅CB) à la fois dans la phase gazeuse résultante et dans les cendres après réaction ainsi que l'ensemble des tétra aux octa chlorodibenzodioxines et dibenzofuranes dans les cendres uniquement. La formation de ces molécules est optimale dans une plage de température comprise entre 300 et 330°C. Elle est effective dès les premières minutes. La quantité des PCDD/Fs présentes dans les cendres après réaction est une fonction linéaire du temps dans le domaine considéré (0-30 min).

Si la quantité formée de ces molécules dépend du pourcentage initial de carbone résiduel dans l'échantillon, il n'y a pas de relation de proportionnalité directe entre la quantité émise et le pourcentage de carbone initial. La cendre A issue d'un incinérateur d'ordures ménagères contenant 7.4% de carbone aboutit à la formation de 1400 ng/g de PCDD/Fs à 330°C alors que les cendres B et C issues du même incinérateur et contenant 1.9 et 2 % de carbone donne lieu à la formation de 600 et 360 ng/g de PCDD/Fs, respectivement. La cendre issue de la combustion de charbon et contenant 3.7% de carbone ne présente, quant à elle aucune activité dans la synthèse "De Novo". Aucune molécule organique chlorée n'est mise en évidence dans les gaz et dans les cendres.

Les rapports [PCDD] / [PCDF] pour les trois cendres sont proches des valeurs trouvées dans les incinérateurs comprises entre 0.24 et 1.65. L'empreinte des PCDD/Fs met en évidence un léger excès des isomères les plus chlorés (hepta et octa) pour les dibenzodioxines. Les isomères plus légers sont également présents en quantités moindre mais néanmoins significative. Tous les dibenzofuranes sont formés en quantité équivalente.

a. 2. Influence de la nature du carbone et de la température

Un grand nombre d'études ont montré que le charbon actif est un précurseur carboné dans la synthèse "De Novo" des dibenzodioxines et des dibenzofuranes chlorées. L'expérience de Addink en est un exemple (42):

* Une cendre volante totalement débarrassée de son carbone organique et résiduel a été chargée par 2.5% de charbon actif. Ce mélange est porté sous air entre 200°C et 400°C pour des temps de réaction compris entre 30 min et 6 h, en lit fixe.

L'étude à 300°C montre l'apparition de petites quantités de PCDD/Fs (11 ng/g) dès la première demi-heure. Leur formation est maximale entre 2 et 4 h (la quantité formée est multipliée par 4 dans cet intervalle). Après 4 heures de réaction, leur formation demeure constante avec le temps.

L'action du paramètre température pour un temps de réaction de 2 h montre que le phénomène commence dès les basses températures à 200°C (Σ PCDD/Fs = 4 ng/g). La température optimale dans cette étude est 350°C (Σ PCDD/Fs = 1067 ng/g). Ces molécules sont encore présentes à 400°C mais en faibles quantités (Σ PCDD/Fs = 60 ng/g).

C'est dans la plage optimale de température (300-350°C) que le rapport [PCDD] / [PCDF] est proche de 0.3 conformément aux valeurs trouvées dans les incinérateurs. Au delà de ce domaine, ce rapport est supérieur à 1 laissant la prédominance aux dibenzodioxines par rapport aux dibenzofuranes.

Le profil de répartition des isomères dans cette étude n'est pas représentatif des valeurs réelles car ce sont les isomères les moins chlorés (T₄DD/F, P₅DD/F et H₆DD/F) qui sont majoritaires.

De la comparaison de ces deux expériences pour une même température (300°C) et pour un pourcentage de carbone présent dans la cendre au départ comparable (2 à 2.5%), il apparait que la nature du substrat carboné influe sur le rendement en PCDDs et PCDFs. Les cendres C et B dans l'expérience de Milligan ne contenant que du carbone résiduel donnent lieu à la formation de 6 à 16 fois plus de PCDD/Fs que celles de Addink chargées en charbon actif (43).

Si la nature du carbone ne permet pas d'avancer des hypothèses quant au mécanisme, un grand nombre d'études s'accordent sur la structure et la morphologie du carbone en tant que précurseur dans la synthèse "De Novo".

a. 3. Structure du carbone

L'influence de la morphologie du carbone précurseur dans la synthèse "De Novo" a été largement démontrée dans les années 80 par Stieglitz (2). *Des études ont montré l'activité de charbons actifs, de charbons issus de la pyrolyse de sucres et de suies issues de la combustion de fuel domestique dans ce mécanisme, alors que celles portant sur le graphite se sont trouvées inactives.*

Une expérience récente de Milligan a démontré l'inactivité du carbone amorphe par rapport au carbone activé dans la synthèse "De Novo" en chargeant des cendres respectivement par du carbone amorphe et activé marqué au carbone ¹³C (51).

Il apparaît que ce sont des structures carbonées prégraphitiques qui sont la source active de carbone dans ce mécanisme. Il existe une relation directe entre la capacité à former des suies au cours de la combustion et la quantité de PCDD/Fs. Ce sont dans les procédés de

combustion générant dans la flamme le plus de suies que l'on retrouve le plus de dioxines, la capacité à produire des suies dans la flamme dépendant du pourcentage de composés volatils dans le combustible. Les valeurs en PCDD/Fs dans des cendres au cours de procédés utilisant le charbon comme combustible sont plus faibles que au cours de procédés utilisant d'autres types de combustible, la combustion de charbon ne présentant pas une forte capacité à produire des suies dans la flamme (2, 12, 14).

b. Nature de la surface

b. 1. Compositions diverses

De nombreuses expériences de laboratoire utilisent comme support de base: de la silice, de l'alumine ou encore des aluminosilicates, en présence de carbone et des sels métalliques, générant ainsi des cendres artificielles. L'activité catalytique dans la formation de PCDD/Fs de ces mélanges a été testée à la fois dans la synthèse à partir des précurseurs organiques et dans le mécanisme "De Novo" (9, 11, 44, 45, 52).

La formation de polychlorophénols, polychlorobenzènes et polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes est effective dans la synthèse "De Novo" sur des supports à base d'alumine, de silice ou d'aluminosilicates en présence de carbone, et de sels métalliques comme KCl ou CuCl_2 (11, 44, 45):

* Dans l'étude de Blaha, une cendre artificielle à base de silicate d'aluminium et de 1.8 % de charbon actif contenant 0.04 % de cuivre sous forme de CuCl_2 et 6.6 % de chlore sous forme de CuCl_2 et de KCl, a été portée à 300°C sous air pendant 30 min (44).

Des quantités significatives de polychlorobenzènes, polychlorophénols et PCDD/Fs sont formées dès la première minute de réaction. Les quantités de PCDD/Fs formées augmentent rapidement avec le temps. Elles sont de 3000 ng/g au bout de cinq minutes pour atteindre 5000 ng/g pour un temps de réaction de 30 min. Si la vitesse de formation des dibenzofuranes est plus rapide que celle des dibenzodioxines, on observe beaucoup plus de PCDDs que de PCDFs à 30 min qu'à 1 min de réaction. En effet, le rapport $[\text{PCDD}] / [\text{PCDF}]$ passe de 0.5 à 3 entre une et 30 min. La distribution des isomères est constante dans la plage de temps

considérée, déplacée vers les hepta et octaCDDs. La répartition des dibenzofuranes laisse prédominer les isomères hexachlorés.

* L'expérience de Schoonenboom est intéressante car elle met en évidence le rôle du pH du support de base. Trois alumines de pH respectifs 4.4, 7.7, 9.4 et une cendre volante issue d'un incinérateur d'ordures ménagères de pH 7.2 ont été testées dans les mêmes conditions. Les trois alumines ont été préalablement chargées en charbon actif et en sels métalliques (KCl et CuCl₂). Les expériences se sont déroulées sous air et sous azote à 300°C pendant 30 ou 120 min (45).

La comparaison des expériences utilisant les trois cendres artificielles à celle utilisant la cendre réelle, montre que si les quantités de PCDD/Fs dans le cas des alumines sont beaucoup plus faibles que sur un échantillon réel (de 100 à 1000 fois moins), la distribution des isomères et le rapport [PCDD] / [PCDF] sont proches de la réalité. Ces expériences confirment encore une fois que l'alumine, en présence de charbon activé et de sels métalliques, est un bon modèle de cendres qui peut être utilisé pour comprendre le mécanisme de formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes dans la synthèse "De Novo".

L'alumine acide est plus active que les alumines neutre ou basique. En effet, on forme sur les sites acides plus de PCDD/Fs que sur les deux autres. Le rapport [PCDD] / [PCDF] augmente de 0.42 à 0.93 quand on passe d'une alumine basique à une alumine acide, mettant en évidence la formation préférentielle des PCDDs par rapport aux PCDFs.

Si les deux études de Blaha et de Schoonenboom sont très proches au niveau de leur conception et des conditions opératoires, les résultats quantitatifs ne sont d'aucune commune mesure, la quantité de PCDD/Fs obtenue dans les expériences de Blaha étant de 300 à 3000 fois plus importante que dans celles de Schoonenboom. Ceci pose encore une fois le problème de la représentativité des résultats.

b. 2. Interventions dans le mécanisme

Si les supports comme l'alumine et la silice sont des sites actifs dans la synthèse "De Novo" de PCDD/Fs, ils participent également aux mécanismes de chloration ou de déchloration au cours de cette synthèse. Ce point est encore loin d'être parfaitement élucidé

car ils sont décrits à la fois comme agent de chloration ou de déchloration dans différentes études de laboratoire:

* Dans l'étude de Schoonenboom précédemment citée, les trois aluminés utilisées sont décrites comme des agents de déchloration car les quantités formées de PCDD/Fs sont beaucoup plus faibles que sur des cendres réelles. Ceci a été démontré par une dernière expérience portant sur l'alumine de pH 9.4. Elle a été chargée par 1 µg de OCDD et 1 µg de OCDF, puis portée à 300°C sous azote pendant 30 min. Cette alumine était exempte de charbon actif et de sels métalliques.

Après 30 min de réaction, 2.5 % des composés au départ sont retrouvés. Des traces des deux isomères 1,2,3,4,6,7,9-H₇CDD et 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD sont présentes alors qu'il n'y a aucune trace des isomères tétra aux hexa CDD/Fs. *Ce résultat indique que les PCDD/Fs perdent rapidement leurs chlores et que l'alumine basique est un puissant agent de déchloration.*

* Les aluminosilicates acides peuvent agir comme agent de chloration. C'est le cas traité par Luijk (11). Une aluminosilicate acide en présence de charbon actif, de chlorure de cuivre (+II) et d'acide chlorhydrique est portée sous air à 300°C pendant 2 h. La même expérience est aussi réalisée en absence du support d'alumine.

La comparaison de la distribution des différents isomères dans les deux familles de dibenzodioxines et de dibenzofuranes respectivement, montrent le déplacement vers les isomères les plus chlorés en présence de l'aluminosilicate. Ce modèle de cendre laisse clairement apparaître la tendance à la chloration des dibenzodioxines et dibenzofuranes.

c. Source de chlore

La formation des polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes nécessite la présence d'une source de chlore. Si celle-ci est organique dans la synthèse précurseur à partir de polychlorobenzènes et chlorophénols, la synthèse "De Novo" utilise des gaz comme HCl (49), Cl₂ (37) et des sels inorganiques comme KCl (44, 45), CuCl ou encore CuCl₂ (11, 44, 45). Certains composés minéraux ne sont pas automatiquement spécifiques d'un mécanisme. Ils peuvent agir sur les deux mécanismes. C'est le cas des travaux de Naikwadi dans lesquels il

met en évidence d'une part, la formation simultanée des PCDD/Fs à partir de la synthèse précurseur et "De Novo" et d'autre part l'action de l'acide chlorhydrique dans ces deux mécanismes (49).

* Dans les expériences de Naikwadi, des cendres issues d'un incinérateur d'ordures ménagères, préalablement débarrassées de la totalité du carbone présent initialement, ont été chargées par 2 % de charbon actif et par 100 µg/g de pentachlorophénol marqué au ^{13}C . La moitié des échantillons a subi l'action de l'acide chlorhydrique par attaque acide. La totalité des échantillons (traités et non traités) a été portée entre 300 et 450°C sous air pendant 30 min à 3 h. L'analyse des ^{12}C -PCDD/Fs et des ^{13}C -PCDDs a été réalisée après extraction des cendres par couplage GC/MS.

A partir des échantillons non traités par HCl, Naikwadi a mis en évidence la formation des PCDD/Fs selon les deux mécanismes dès 300°C. La quantité formée de PCDDs est proche de 1000 ng/g par les deux voies de synthèse.

L'acide chlorhydrique agit à la fois dans la synthèse précurseur en multipliant par 4 la quantité formée de ^{13}C -PCDD et par 2 la totalité de ^{12}C -PCDD/Fs dans le mécanisme "De Novo". Dans ce dernier, ce sont les furanes qui subissent la plus forte progression.

Si l'action du paramètre température est difficile à mettre en évidence dans la synthèse précurseur, il intervient dans le mécanisme "De Novo". La plage optimale de formation des PCDD/Fs se situe entre 300 et 350°C avec une large prédominance des dioxines par rapport au furanes (le rapport [PCDD] / [PCDF] est de 22 à 300°C et de 8 à 350°C). Au delà de cette température, on observe une rapide décroissance, la tendance dibenzodioxine / dibenzofurane étant inversée avec un rapport [PCDD] / [PCDF] de 0.4 à 450°C.

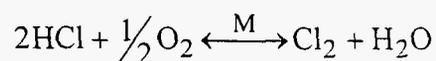
De même, seule la formation des PCDD/Fs à partir du charbon actif subit l'influence du paramètre temps compris entre 30 min et 3h.

Le remplacement de l'acide chlorhydrique par du chlorure de sodium NaCl comme agent de chloration ne révèle aucune action dans les deux mécanismes. Aucune de ces molécules n'est détectée dans les expériences de Naikwadi.

Si les sources de chlore utilisées dans de nombreuses études sont variées (HCl, Cl₂, sels minéraux NaCl, KCl ou CuCl₂, Cl₂C=CCl₂), leur rôle reste ambigu et encore très controversé. A titre d'exemples, CuCl₂ est présenté comme source de chlore par certains auteurs (37). Il est largement reconnu comme catalyseur dans l'équilibre en phase gazeuse de Deacon pour la formation de Cl₂ comme agent de chloration (37, 53). Si le chlorure de sodium

est inactif dans la formation des PCDD/Fs au cours de l'expérience précédente de Naikwadi, le sodium peut favoriser ou inhiber la formation de ces molécules, son action dépendant de sa spéciation (49, 54, 55).

Très peu d'études mettent l'accent sur la source de chlore et son mode d'action dans la synthèse "De Novo" (49). Les principales études décrites dans la littérature pour tenter de comprendre les mécanismes de formation des PCDD/Fs portent sur la chloration des molécules organiques en phase gazeuse (synthèse homogène à partir des précurseurs) et sur support de cendres (synthèse hétérogène à partir des précurseurs). *Il a été démontré que les deux principales sources de chlore sont l'acide chlorhydrique et le dichlore Cl₂ formées en phase gazeuse via l'équilibre de Deacon schématisé ci dessous (4, 37):*



M : catalyseur

Si la chloration d'un grand nombre de molécules organiques aromatiques (toluène, dibenzodioxines non chlorées) par HCl ou Cl₂ en présence ou en absence de cendres volantes est largement décrite dans la littérature (4 et références citées, 3), le dichlore n'intervient pas dans la synthèse "De Novo" comme le montre l'expérience de Stieglitz (56):

* Cette étude concerne une cendre artificielle à base d'une magnésium-aluminosilicate mélangée à 3.6 % de charbon actif et 7 % de chlorures. Afin de différencier lors de cette étude, l'action du chlore élémentaire du rôle des ions métalliques, aucune forme de cuivre y compris le chlorure de cuivre (+II) n'a été ajoutée. Cet échantillon de cendre a été porté à 300°C pendant 2 h dans une atmosphère d'air contenant 500 ppmv de Cl₂ et 150 mg/l de vapeur d'eau.

Les quantités de PCDD/Fs retrouvées dans l'échantillon après réaction sont extrêmement faibles proches des limites de détection (0.1 ng/g). La quantité restante de carbone dans le résidu est restée pratiquement invariable (3.4 %). La chloration du carbone par le chlore élémentaire en phase hétérogène n'a pas lieu au cours de la synthèse "De Novo".

d. Nécessité d'un catalyseur

S'il apparaît que les ions métalliques sont parmi les principaux acteurs dans la formation des PCDD/Fs, leur intervention dans chacun des mécanismes proposés n'est pas encore parfaitement résolue.

La formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo" nécessite la participation d'un catalyseur sous forme d'ions métalliques (11, 52, 56-58). Ceci a été particulièrement démontré dans les études de Jay et Schwarz ou encore de Dickson (58, 52, 9):

* Schwarz a étudié par calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry (DSC)), la réaction d'oxydation du carbone en dioxyde de carbone dans une cendre volante issue d'un incinérateur d'ordures ménagères, préalablement débarrassée de son carbone organique et dans des échantillons synthétiques de cendres, ces échantillons étant constitués de divers mélanges de charbon actif et de sels métalliques (charbon / CuSO₄; charbon / CuSO₄ / NaCl; charbon / NaCl).

Les résultats DSC montrent que le phénomène d'oxydation du carbone de la cendre volante démarre vers 295°C et atteint son maximum à 345°C. L'énergie produite au cours de la réaction est de -396 kJ/mol. Cette valeur est en accord avec l'enthalpie de la réaction $C + O_2 \rightarrow CO_2$ qui est de $\Delta H = -393$ kJ/mol. L'oxydation du carbone en dioxyde de carbone procédant à des températures supérieures à 700 °C, l'abaissement de la température au cours de l'étude des cendres volantes met en évidence l'effet catalytique des métaux dans ce processus (59).

La courbe DSC obtenue dans les mêmes conditions pour un échantillon de cendre artificielle contenant un mélange de charbon actif, de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium est très similaire à celle obtenue à partir des cendres réelles. Le phénomène a lieu pour une température de 331°C et l'énergie produite lors de la réaction est de -403 kJ/mol.

Deux autres études portant sur un mélange charbon actif / CuSO₄ / KBr ou KF, ont montré que d'autres halogénures (Br⁻ et F⁻) pouvaient également participer à l'oxydation du carbone en présence de cuivre. La réaction procède au voisinage de 330°C dans les deux cas et l'énergie produite est respectivement de -312 et -348 kJ/mol pour le bromure et le fluorure respectivement.

* Les expériences de Dickson ont porté sur des échantillons de silice mélangée à du charbon actif et chargés en chlorure de cuivre (+II) et en ^{13}C - pentachlorophénol. Ces échantillons ont été chauffés sous air entre 250 et 350°C pendant des durées variant de 10 à 60 min.

Si dans cette étude il met en évidence la formation simultanée des PCDD/Fs à partir à la fois de précurseur organique (pentachlorophénol) et de carbone (charbon actif), la comparaison de cette expérience avec une expérience identique mais sans ajout de chlorure de cuivre (+II), démontre la nécessité du cuivre dans la synthèse "De Novo". En absence de CuCl_2 , aucune trace de $^{12}\text{CCDD/Fs}$ n'est détectée.

Un grand nombre d'ions des métaux de transition ont été testés, Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , mais aussi des alcalins et alcalino-terreux, K^+ , Na^+ , Mg^{2+} (9, 45, 54, 56). Dans les expériences de laboratoire mettant en évidence leur participation aux divers mécanismes de formation des PCDD/Fs, ces ions métalliques sont ajoutés sous forme de chlorures (9, 11, 44, 45, 56, 58). Ce fait est ambigu car il n'est pas toujours facile d'en déduire de ces expériences leur rôle de catalyseur par la présence de l'ion métallique de celui de l'agent de chloration par l'apport de l'halogénure (Cl^-). Des résultats contradictoires sont à noter concernant des métaux comme le zinc (54, 56).

De l'ensemble des études de laboratoire citées précédemment, on en retient que le cuivre au degré d'oxydation (+II) et le fer au degré d'oxydation (+III) sont les plus actifs parmi les ions métalliques. Parmi ces deux espèces, ce sont les ions cuivriques qui sont beaucoup plus efficaces que les précédents. A titre d'exemple, Stieglitz a comparé l'efficacité du cuivre et du fer à partir de cendres artificielles traitées dans les mêmes conditions de température, de temps de réaction et d'atmosphère. L'échantillon de cendres contenant le cuivre a permis de former 25 fois plus de PCDDs et de PCDFs que lors du traitement de l'échantillon contenant le fer (56).

e. Influence de l'atmosphère

S'il est admis que la présence de l'oxygène est nécessaire à la formation des PCDD/Fs, chaque molécule de dibenzofurane et de dibenzodioxine possédant respectivement dans sa structure un et deux atomes d'oxygène, on ne connaît pas encore précisément son mode

d'action dans les divers mécanismes proposés. De nombreux faits expérimentaux relatés dans la littérature sont contradictoires et beaucoup de questions sont encore sans réponse, plus particulièrement quant à l'origine de l'oxygène contenu dans la structure de ces molécules:

** L'oxygène contenu dans le squelette de ces molécules appartient-il à des molécules organiques présentes dans la phase gazeuse ou adsorbées sur les cendres comme les phénols ou chlorophénols?*

** L'oxygène O₂ présent dans les gaz de la combustion ou adsorbé sur les cendres participe-t-il à la formation du noyau dibenzodioxine / dibenzofurane.*

Des exemples de contradictions sont résumés dans l'article de synthèse de Addink (3):

L'oxygène est nécessaire au processus de formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo", la formation de PCDD/Fs à partir de ce mécanisme n'ayant pas lieu sous gaz inerte. Dickson a réussi à synthétiser des PCDDs sous azote à partir de tri et pentachlorophénols sur support de cendres. Des études réalisées par Van Berkel ont montré que le phénomène de déchloration des OCDDs et OCDFs sur support de cendres volantes était prépondérant sous gaz inerte. Collina quant à lui a observé également ce phénomène dans les mêmes conditions mais sous air.

e.1 Nécessité de l'oxygène dans la synthèse "De Novo"

L'expérience de Addink met en évidence la nécessité de l'oxygène et l'influence de sa concentration dans le mécanisme "De Novo" (60).

* Des cendres issues d'un incinérateur d'ordures ménagères débarrassées par extraction au toluène de la fraction du carbone organique, ont été chargées par 1.5 % de charbon actif et par 2.1 % de chlorure de sodium. Des quantités résiduelles de PCDD/Fs à hauteur de 3 ng/g sont initialement présentes. Les échantillons ainsi préparés ont été portés à 348°C pendant 50 min dans des mélanges d'azote et d'oxygène contenant respectivement de 1 à 10 % d'oxygène. Un essai sans oxygène a également été réalisé pour comparaison. Le débit de l'azote est fixé à 205 ml/min et celui de l'oxygène variant de 0 à 20 ml/min.

Dans l'essai sans oxygène, la formation des PCDD/Fs n'est pas observée. Dès les plus faibles concentrations en oxygène (1 %), des PCDD/Fs sont formées en quantités significatives (on est passé de 3ng/g (teneur résiduelle initiale) à 265 ng/g).

Lorsque la concentration en oxygène augmente de 1 % progressivement jusqu'à 10 %, la teneur en dibenzodioxines et dibenzofuranes croît, mais non linéairement avec la concentration en O₂. Cet effet est beaucoup plus marqué pour les dibenzodioxines que pour les dibenzofuranes. Les dibenzodioxines nécessitant deux fois plus d'atomes d'oxygène que les dibenzofuranes, sont plus sensibles à l'effet de la concentration en O₂. Quand le pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse est multiplié par 10, on multiplie par dix la quantité de dibenzodioxines formées et seulement par trois la quantité de dibenzofuranes. La variation du rapport [PCDD] / [PCDF] va dans ce sens. Il augmente avec la concentration en oxygène.

* Dans de plus récentes études, Addink a montré qu'un débit de gaz vecteur n'était pas forcément utile dans la formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo" (61).

Des échantillons de cendres préparées de façon identique à celle présentées lors de la précédente étude (60), ont été portées à 348 °C pendant 30 min sous un courant de gaz contenant 12 % d'oxygène dans l'azote, mais également sans débit de gaz. Les teneurs en PCDD/Fs après réaction ont été comparées dans ces deux expériences.

La quantité totale de PCDD/Fs se trouve multipliée par trois dans l'expérience sans débit de gaz vecteur par rapport à celle effectuée en présence d'un gaz vecteur. Le rapport [PCDD] / [PCDF] est constant. Ce sont les dibenzodioxines qui présentent la plus forte progression avec un taux multiplié par sept dans l'expérience sans débit alors que le taux de dibenzofuranes est seulement augmenté d'un facteur 2.4.

Les auteurs proposent deux hypothèses pour expliquer ce nouveau fait. Dans la première, c'est l'oxygène présent dans les cendres ou adsorbé à la surface du lit de cendres qui participe aux réactions de formation des PCDD/Fs. La seconde hypothèse met l'accent sur la diffusion de l'oxygène au voisinage de l'échantillon à travers le lit de cendres. Ces deux hypothèses ont été testées expérimentalement.

* Un échantillon de cendres toujours préparé de la même façon a été chauffé à 348°C pendant 4 h sous un débit d'azote. Aucune formation de PCDD/F n'est observée pendant cette durée. Après 4 h à 348°C sous balayage d'azote, le chauffage de l'échantillon est maintenu à cette température mais sans débit de gaz pendant 1 h. Une forte teneur en

PCDD/Fs est mesurée dans l'échantillon. De cette étude, il en résulte que l'oxygène contenu initialement dans la cendre et qui a été éliminé de l'échantillon au cours des quatre heures de purge à l'azote, n'est pas responsable de la formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes.

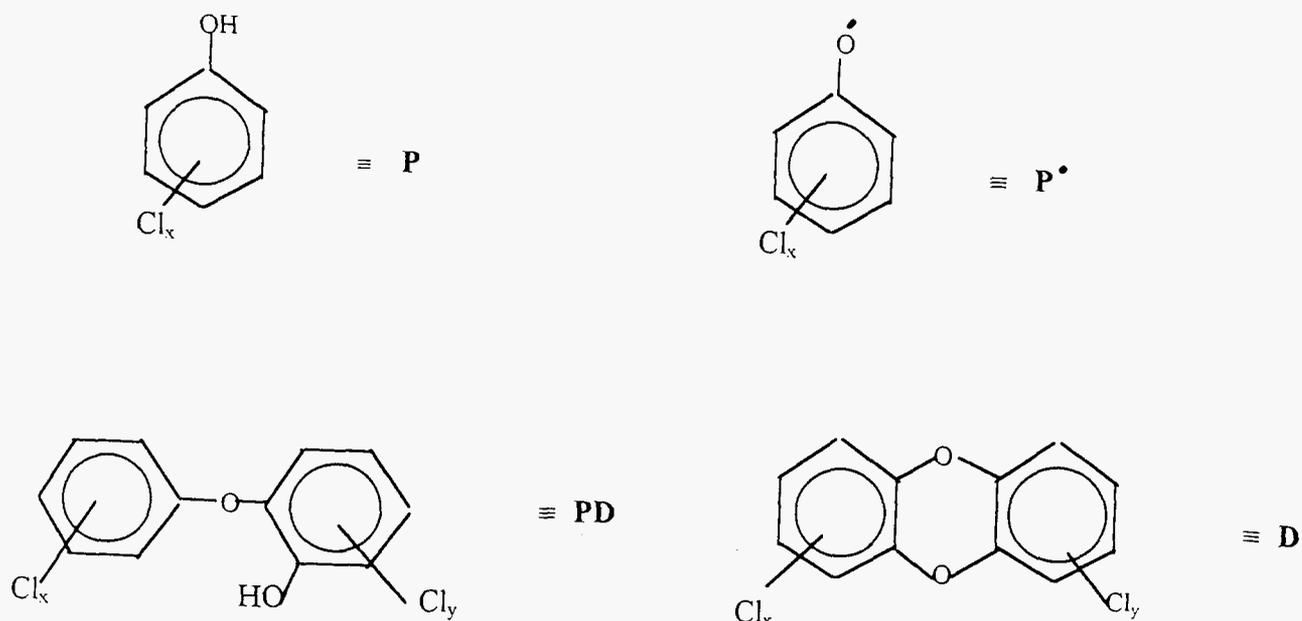
* Dans une autre expérience où un échantillon a été chauffé à 348°C pendant une heure en ampoule scellée sous pression partielle d'azote, la formation des PCDD/Fs n'a pas été observée. Les deux dernières études de Addink mettent en évidence l'importance de la diffusion de l'oxygène à travers le lit de cendres dans le mécanisme de formation des dioxines et furanes à partir de carbone.

Si parfois cette étude paramétrique laisse apparaître des contradictions, un certain nombre de points importants peuvent être dégagés pour tenter de mieux comprendre les mécanismes qui régissent la formation des PCDD/Fs par la synthèse "De Novo" au cours de l'incinération de déchets. Les principaux acteurs, dans ce mécanisme, sont la nature et la structure du carbone, l'oxygène et le cuivre.

IV. Modèles

1. Synthèse homogène

Le modèle le plus ancien de formation des dibenzodioxines en phase gazeuse date de 1983 et est dû à *Shaub et Tsang* (35, 65). Il s'agit d'un modèle très simple formé de 13 réactions faisant intervenir les espèces suivantes:



R est tout produit organique

Pr représente un produit quelconque de réaction

R• est un radical organique formé par la perte d'un hydrogène par **R**.

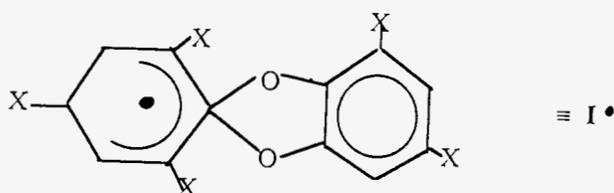
Les réactions mises en jeu sont rassemblées dans le tableau ci dessous:

N° de réaction	Etape	Constante de vitesse	Unités
R ₁	$P \rightarrow P^\bullet + H$	$10^{15.5} \exp(-86500/RT)$	s^{-1}
R ₂	$P + OH \rightarrow P^\bullet + H_2O$	10^9	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₃	$P^\bullet \rightarrow Pr$	$10^{13.6} \exp(-57654/RT)$	s^{-1}
R ₄	$P + P^\bullet \rightarrow PD + Cl^\bullet$	$10^9 \exp(-26000/RT)$	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₅	$PD \rightarrow D + HCl$	$10^{14} \exp(-45000/RT)$	s^{-1}
R ₆	$PD + OH \rightarrow D + H_2O$	10^9	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₇	$P^\bullet + R \rightarrow P + R^\bullet$	$10^8 \exp(-26000/RT)$	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₈	$P^\bullet + OH \rightarrow Pr$	10^9	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₉	$D \rightarrow Pr$	$10^{15.5} \exp(-80000/RT)$	s^{-1}
R ₁₀	$D + OH \rightarrow Pr$	10^8	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₁₁	$P^\bullet + O_2 \rightarrow Pr$	10^8	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₁₂	$R + OH \rightarrow R^\bullet + H_2O$	10^9	$l.mol^{-1}s^{-1}$
R ₁₃	$R \rightarrow Pr$	$10^{14} \exp(-90000/RT)$	s^{-1}

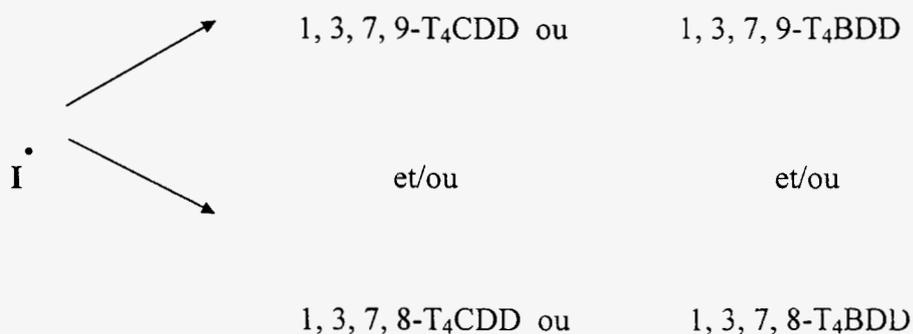
Dans ce mécanisme, les constantes de vitesses ont été altérées à dessein pour maximiser la formation des dibenzodioxines. Les auteurs attirent l'attention du lecteur sur la nécessité de ne pas l'utiliser hors de son contexte sous peine d'erreurs graves. *Ce modèle met l'accent sur le déplacement de l'halogène par le radical phénoxy en tant que chemin préférentiel pour la condensation des noyaux et pour la fermeture. Les auteurs l'ont testé dans différents cas théoriques en faisant l'hypothèse que la concentration des radicaux OH[•], qui jouent un rôle important dans les réactions de combustion en phase gazeuse à haute température, possédaient une concentration d'équilibre ne dépendant que de la température selon la relation: $[OH]^{eq} = 10^{-1.7} \exp(-3500/RT) \text{ mol. l}^{-1}$. Le calcul a été mené pour une durée de réaction de une seconde. On constate un très faible rendement en dibenzodioxines dans tous les cas examinés.*

Aux températures de flamme, le modèle prédit que la concentration en PCDDs sera en dessous des limites de détection. Une analyse complète des résultats montre que la formation en phase gazeuse des dibenzodioxines est faiblement probable dès que les précurseurs sont en faible concentration dans cette phase. Ceci est surtout dû à la nature bimoléculaire du processus de formation (réaction R₄). Par contre si les PCDDs sont déjà présentes dans le combustible, il y aurait possibilité de formation de PCDFs par attaque radicalaire d'un oxygène du noyau central, suivie de refermeture rapide.

Les modèles suivants ne sont généralement que des versions modifiées de cet essai initial. Par exemple, dans l'étude de Sidhu et al. déjà citée, le mécanisme est complété par l'adjonction d'un intermédiaire réactionnel supplémentaire dans lequel X représente un halogène quelconque (24):



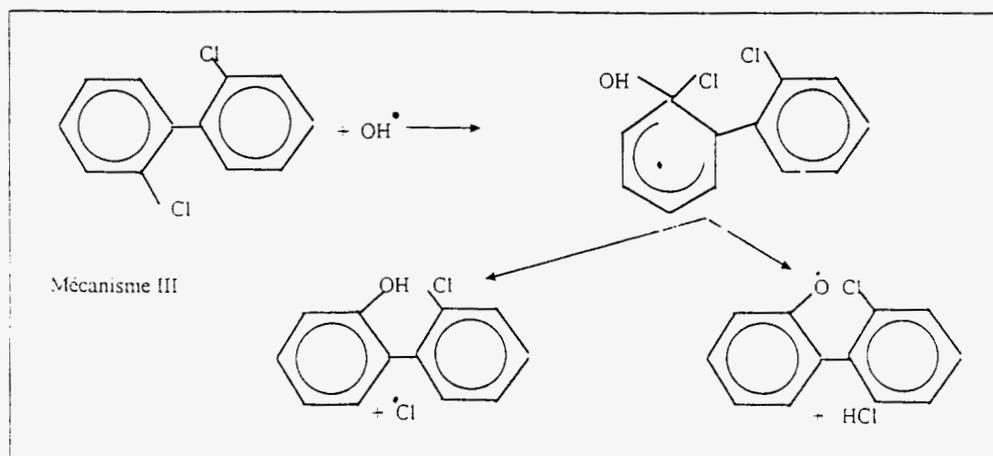
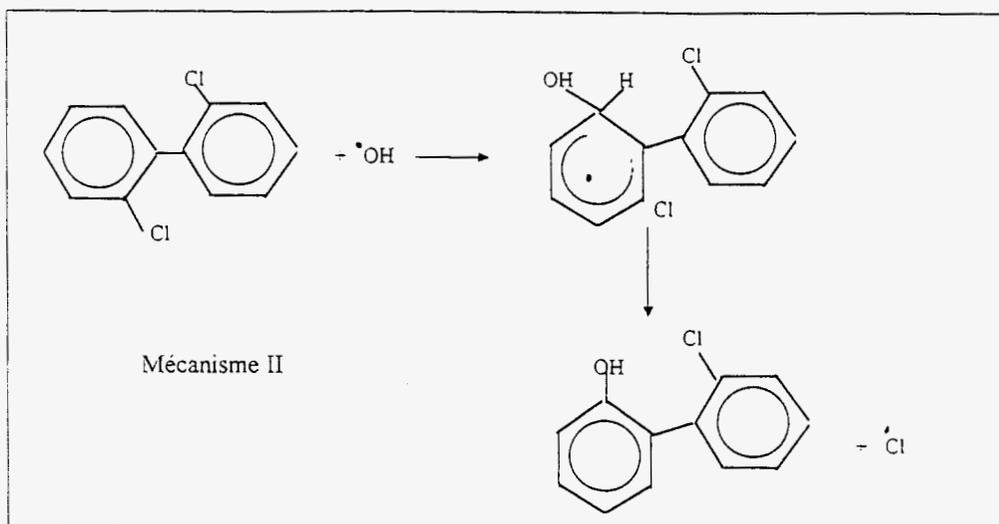
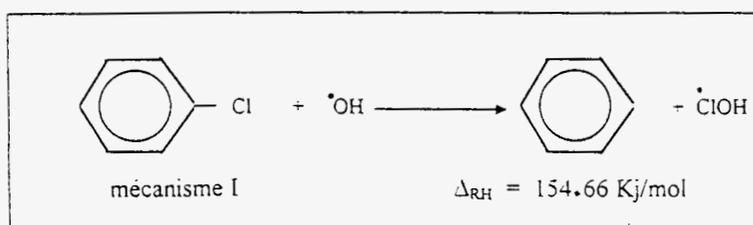
$\dot{\text{I}}$ apparaît par la réaction : $\text{PD}^\bullet \rightarrow \dot{\text{I}} \cdot \dot{\text{I}}$ se décompose ensuite suivant deux réactions parallèles tout en perdant un radical halogène:



Les expériences de validation de ces mécanismes ont été réalisées en incinérant le 2, 4, 6-tétrachlorophénol et le 2,4,6-tétabromophénol. Le traitement du mécanisme, en faisant

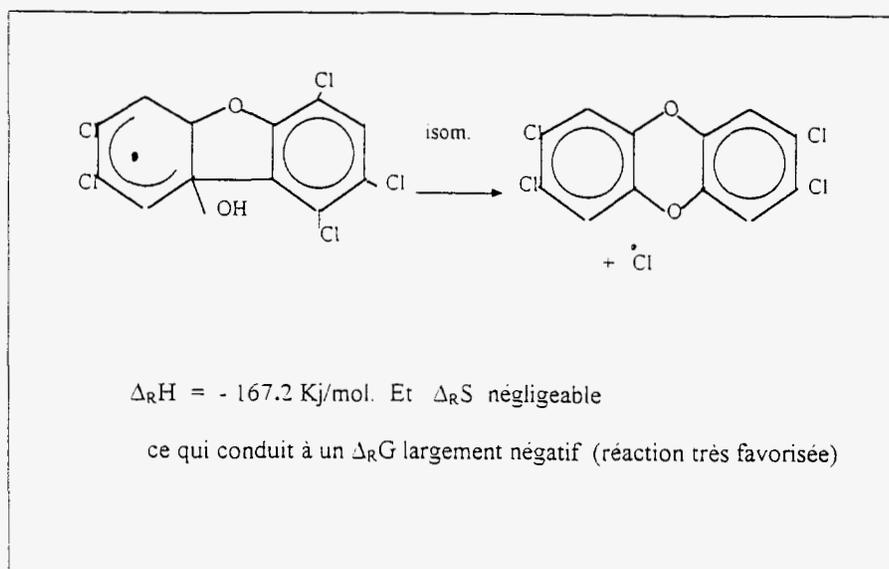
l'hypothèse de l'état quasi stationnaire, conduit à un ordre global de réaction de 2 alors qu'expérimentalement on trouve un ordre 1,4. Dans un incinérateur, les concentrations initiales en chloro ou en bromophénol seront beaucoup plus faibles. Sidhu et al. ont essayé de faire un calcul réaliste en se basant sur une concentration initiale de $300 \mu\text{g m}^{-3}$ (déjà utilisé par Shaub). Ils trouvent alors des niveaux de dioxines 50 fois plus élevées que ceux calculés par Shaub pour les chlorodibenzodioxines et 600 fois pour les bromodibenzodioxines (62).

Ritter et Bozzeli ont récemment exploré à l'aide de la thermodynamique les chemins possibles pour atteindre les PCDD/Fs à partir des dérivés chlorés aromatiques et des chlorophénols. Ils ont envisagé trois mécanismes représentés ci-dessous (63):



Seules les deux dernières réactions semblent importantes à cause de la forte endothermicité de la réaction I.

L'ensemble de l'étude met l'accent sur le rôle très important des radicaux $\text{OH}\cdot$. Ces radicaux s'attaquent par addition sur 1, 3, 4, 1', 3', 4'-hexachlorodiphényl'éther ($\Delta_R H = -58.5$ kJ/mol.) avec une barrière d'activation de 87.8 kJ/mol. Ceci conduit à la tétrachlorodibenzodioxine. Ces mêmes radicaux $\text{OH}\cdot$ peuvent attaquer la liaison biphenylique d'un furane pour donner un complexe intermédiaire qui par isomérisations successives conduit à la 2, 3, 6, 7-tétrachlorodibenzodioxine selon le schéma:



Cependant cette réaction montre aussi comment le radical $\text{OH}\cdot$ peut en attaquant la liaison entre deux polychlorobiphényles contribuer à les séparer en donnant un radical polychlorophényle et un polychlorophénol:



Cette réaction sera donc compétitive des réactions conduisant aux dibenzodioxines et aux dibenzofuranes. En résumé, c'est l'attaque d'un carbone aromatique portant un chlore, qui représente la voie initiale la plus importante vers la formation des PCDD/Fs. Toutes les réactions qui en résultent sont exothermiques et sont généralement thermodynamiquement

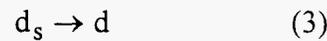
favorisées. Comme l'addition de OH^\bullet suivie de l'élimination de HCl ou de Cl^\bullet sont les étapes limitantes du processus, il est possible d'abaisser la formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes par voie homogène, si on trouve un moyen de limiter les niveaux de polychlorobenzènes, de biphényles et de diphénylethers en phase gazeuse.

2. Synthèse hétérogène.

Le modèle qui fait encore référence actuellement est le modèle de Shaub et Tsang (33). Ce modèle assez élaboré est fondé sur les réactions des polychlorophénols à la surface des cendres volantes et considère des échanges permanents entre la phase gazeuse et le solide tout en tenant compte de la présence d'autres molécules qui entrent en compétition avec les chlorophénols pour l'occupation des sites actifs des cendres volantes. Comme pour tout modèle, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices sont faites et sont les suivantes:

- La température moyenne des gaz brûlés dans un incinérateur est de l'ordre de 700°C .
- A cause des défauts d'homogénéité, on peut estimer la concentration des phénols polychlorés à $300 \mu\text{g m}^{-3}$.
- Les gaz et les cendres volantes sont isocinétiques. Il en résulte un temps de séjour des cendres volantes d'environ une seconde dans la zone chaude.
- La charge massique en cendres volantes est de l'ordre de $3,5 \text{ g m}^{-3}$.
- Le diamètre moyen des particules supposées sphériques est de $10 \mu\text{m}$.
- La silice est un modèle approprié pour les cendres volantes.
- Le site d'adsorption d'un trichlorophénol est assimilé à un cercle de rayon $r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, soit, il y a $3 \cdot 10^{14} \text{ sites cm}^2$.
- La pression locale dans les gaz brûlés est la pression standard.
- La fraction molaire des polychlorophénols par rapport aux molécules capables d'entrer en compétition avec eux au niveau des sites actifs est de l'ordre de 10^{-2} .
- Les molécules qui entrent en compétition avec les chlorophénols pour les sites actifs ont des vitesses d'adsorption/désorption approximativement égales à celle des chlorophénols. Ceci implique que la fraction des sites couverts par une espèce, est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase gazeuse.
- Les isothermes d'adsorption sont de type Langmuir.

Le mécanisme utilisé est relativement simple comme le montre le schéma suivant:



Dans ce mécanisme g représente une molécule de polychlorophénol en phase gazeuse, g_s la même molécule adsorbée sur un site actif s , d et d_s les molécules de dibenzodioxine respectivement en phase gazeuse et adsorbée, et a et a_s les molécules autres, qui entrent en compétition avec les chlorophénols pour l'occupation des sites actifs, respectivement en phase gazeuse et adsorbées.

Le traitement de ce système requiert le calcul du nombre de particules présent par unité de volume puis leur distance moyenne en supposant une répartition homogène. Sur la base des hypothèses faites, cette distance est d'environ $7 \cdot 10^{-2}$ cm. Cette faible valeur, implique que les temps de diffusion des molécules vers la surface des particules sera très court, comparativement au temps de transit de ces particules dans la zone chaude. Le reste du calcul trop long pour être détaillé ici, utilise la théorie cinétique des gaz et les équations classiques des phénomènes d'adsorption. Avec les hypothèses faites, on abouti à la valeur de la quantité maximale de molécules de trichlorophénol adsorbées (g_s^{\max}) et par suite à la valeur correspondante pour les dioxines (d_s^{\max}), en supposant que ces molécules occupent simultanément deux sites. On trouve:

$$g_s^{\max} = 3 \cdot 10^{10} \text{ molécules } \cdot (n \text{ particules})^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d_s^{\max} = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ molécules } \cdot (n \text{ particules})^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Par opposition, la quantité d'autres molécules adsorbées et entrant en compétition avec les molécules sensibles (a_s^{\max}) est 33 fois plus importante. En faisant l'hypothèse que la vitesse de désorption est très lente devant celle d'adsorption, et comme on l'a vu, que le

recouvrement par les molécules sensibles est très inférieur à celui dû aux autres espèces, on peut établir l'équation qui donne la quantité de dibenzodioxine adsorbée en fonction du temps. On trouve qu'une valeur de concentration superficielle égale à 90% de la valeur maximale est atteinte en 55 millisecondes. Ce temps est donc négligeable par rapport au temps de transit des particules de cendres volantes dans la zone chaude, et le problème peut être traité en régime quasi-stationnaire.

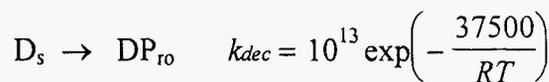
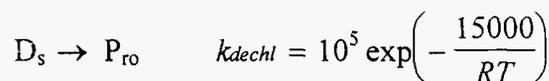
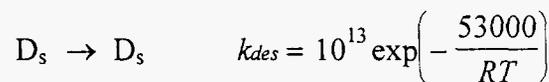
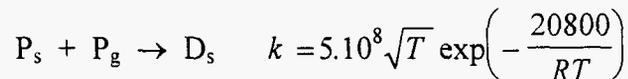
Finalement, les constantes de vitesse des équations 2 et 3 sont calculées et surtout leur énergie d'activation. A 700°C, on trouve :

$$k_2 = 0.73 \text{ molécules} \cdot (\text{n particules})^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \quad \text{avec } E_2 = 48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_3 = A_3 e^{-E_3/RT} \quad \text{avec } A_3 = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ et } E_3 = 223.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette dernière valeur substantielle pour l'énergie d'activation de la désorption est en bon accord avec l'observation courante que les dibenzodioxines sont apparemment adsorbées irréversiblement sur les cendres volantes à température modérée (64)

Ce modèle a été modifié et adapté de diverses manières. Altwicker et al ont modifié quelque peu la séquence des réactions du mécanisme en y incluant des réactions de déchloration et de décomposition des dibenzodioxines comme on peut le voir dans le schéma ci dessous où apparaissent aussi les constantes de vitesse (41). Le symbolisme est celui de Shaub:



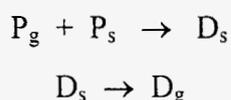
Sans autre modification, mais en introduisant en plus une dépendance vis à vis de la température pour le recouvrement des cendres volantes, ce modèle a été capable de bien représenter les résultats obtenus avec plusieurs incinérateurs (65).

Un degré supérieur de complication consiste à remarquer que la surface des cendres volantes est très complexe de par sa structure et donc qu'il est raisonnable de penser que l'activité des sites possède une certaine distribution. Les différentes sortes de sites peuvent donc donner naissance à diverses cinétiques. La quantité de dibenzodioxines formées à un instant donné sera donc la somme des contributions de toutes les espèces de sites.

Pour simplifier ce modèle, Altwicker et al. proposent de regrouper l'ensemble des sites en seulement deux catégories : les sites actifs d'une part et les sites superactifs d'autre part (41). Cette distinction entraîne une autre sur les échelles de temps: une échelle courte (0 à 10 s) et une plus longue (0 à 10^3 s). Cette notion d'échelles de temps multiples se rencontre aussi chez Konduri et al. (66).

On peut d'autre part considérer qu'il y a dans un incinérateur, deux sortes de particules: celles, généralement les plus petites, qui suivent le courant gazeux et ont des temps de séjour très courts dans la zone chaude, et celles qui sont capturées par les dispositifs de filtrage ou par les cyclones. Aux premières cendres (cendres non collectées) seront associées les productions de dibenzodioxines rapides dues aux sites superactifs, alors qu'aux secondes cendres (cendres collectées), on pourra associer les dibenzodioxines formées par le jeu des sites simplement actifs.

Les modèles d'adsorption utilisés en général dans ces cas sont: celui de Eley et Rideal (modèle ER), celui de Langmuir et Hinshelwood (modèle LH), et celui de Freundlich (modèle F). Ils ont surtout été testé avec les chlorophénols (67). Dans le modèle ER, on suppose qu'une molécule de chlorophénol à l'état gazeux vient heurter une autre molécule de chlorophénol adsorbée à la surface pour donner une dibenzodioxine adsorbée qui se désorbe ensuite:

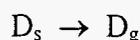


La vitesse apparente de formation des dibenzodioxines sera alors:

$$r_{ER} = k_{ER} P_s P_g = k_{ER} N_m \theta_s P_g$$

θ_s définit le taux de recouvrement de la surface où N_m représente le nombre de sites d'adsorption par unité de masse de cendres volantes.

Dans le modèle LH, deux molécules de chlorophénols adsorbées sur des sites voisins réagissent à la surface pour donner une molécule de dibenzodioxine qui va se désorber:



Ceci donne pour la vitesse apparente de formation des PCDD:

$r_{LH} = k_{LH} P_s^2$ avec k_{LH} constante de Langmuir-Hinshelwood qui peut aussi s'écrire en fonction du taux de recouvrement:

$$r_{LH} = k_{LH} N_m^2 \theta_s^2$$

Trois des paramètres figurant dans ces équations peuvent être mesurés directement. Il s'agit des vitesses de réaction, la concentration en phase gazeuse des précurseurs P_g et celle en surface, P_s . Il faut alors estimer la densité superficielle des sites actifs. A partir de mesures d'adsorption faites en utilisant le tétrachlorophénol, Altwicker et al. estiment ce nombre de l'ordre de $6 \cdot 10^{18}$ sites/g cendres volantes (41). Ceci permet d'atteindre le taux de recouvrement de la surface et donc de calculer la constante vitesse.

En réalité, le modèle LH ne permet pas de représenter les résultats de manière très satisfaisante. Ceci est en rapport avec la nature très hétérogène de la surface. On lui substitue une variante, le modèle de Freundlich, qui suppose une distribution exponentielle des énergies des sites actifs. Les calculs montrent alors que le taux de recouvrement de la surface des cendres est donné par l'expression :

$$\theta_s = c P_g^{0.5}$$

Le fait que le taux de recouvrement dépende de la racine carrée de la concentration en phase gazeuse du précurseur suggère que la distribution des sites à la surface des cendres est très fortement non idéale. Ceci vient renforcer le concept de site superactif déjà mentionné.

On voit donc que les modèles de calculs existants sont encore très peu nombreux et qu'ils restent relativement rudimentaires. Mis à part le modèle de Shaub et ses dérivés, les autres essais de modélisation sont ponctuels et relativement empiriques. Des cinétiques formelles et globales ont été établies qui permettent de rendre compte des résultats expérimentaux pour lesquels elles ont été développées. Seul le modèle de Shaub, déjà ancien contient les potentialités d'une portabilité future. Il reste qu'il faut encore accumuler une quantité considérable de données tant thermodynamiques que cinétiques. Les mécanismes ne sont toujours pas élucidés dans leur détail, et lorsqu'ils le seront il restera à associer aux différentes réactions élémentaires les constantes cinétiques nécessaires.

Le modèle de Shaub complété par Shidu ou Altwicker, a néanmoins donné des résultats qui sont d'un ordre de grandeur compatible avec la réalité des systèmes industriels. Ce modèle permet aussi de donner aux divers modes de formation la place qui leur revient, la voie de formation en phase homogène paraissant actuellement être la moins importante.

3. Synthèse "De Novo"

a. Données cinétiques

Peu de données cinétiques sont relatées dans la littérature concernant la formation des PCDD/Fs à partir du carbone. Seules des vitesses de formation des dibenzodioxines et dibenzofuranes ont été mesurées dans des expériences de laboratoire.

Elles sont regroupées dans la publication de synthèse de Huang (2). Si ces études sont difficilement comparables car un grand nombre de paramètres différent quant à la nature du support solide, le type de catalyseur métallique ou encore le temps de séjour des cendres et l'atmosphère, on peut donner un ordre de grandeur.

Toutes les valeurs ont été exprimées dans la même unité en $\mu\text{g/g/min}$, c'est à dire, rapportées à la masse de cendres et au temps de séjour des cendres dans la phase gazeuse.

Pour des températures optimales comprises entre 300 et 370°C, les vitesses de formation des PCDD/Fs par le mécanisme "De Novo" s'échelonnent entre 0.014 et 0.128 $\mu\text{g/g/min}$ (2, 68).

Si l'on compare ces valeurs à celles concernant la vitesse de formation de ces mêmes molécules mais à partir de précurseurs organiques et en présence d'un support actif, la vitesse de formation des PCDD/Fs dans le mécanisme "De Novo" s'avère 10 à 400 fois plus faible qu' à partir des précurseurs (2). Cette tendance est très éloignée de la réalité industrielle car les vitesses de réaction à partir des précurseurs ont été mesurées dans des expériences de laboratoire où la concentration des précurseurs dans la phase gazeuse était de 10^5 à 10^8 plus forte que celles rencontrées dans les zones de post-combustion des incinérateurs. Dans des expériences de laboratoire simulant la formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs, ces vitesses sont comprises entre 0.09 et 50 $\mu\text{g/g/min}$ (2, 69).

Par un calcul simple à partir de données expérimentales, Huang démontre que les vitesses de formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs mesurées dans des études de laboratoire sont au minimum 10^6 fois plus faibles que celles trouvées dans les incinérateurs.

Il part de l'hypothèse que la formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs en phase homogène est régit par la réaction $P + P \longrightarrow D$ avec r , la vitesse de la réaction:

$$r = k[P]^n$$

La vitesse est supposée d'ordre $n = 2$ et k est la constante de vitesse. Connaissant les concentrations des précurseurs utilisés ($T_4\text{CP}$ et $T_5\text{CP}$), les vitesses mesurées et les quantités de PCDD/Fs retrouvées dans les gaz, il a calculé des ordres de réaction expérimentaux pour un certain nombre d'études de laboratoire qui concernent la formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes à partir des précurseurs (2, 69). Il s'avère qu'expérimentalement, les ordres de réaction en phase homogène sont compris entre 1.2 et 1.6 (2, 69, 70).

Pour des ordres de réaction compris entre 1.2 et 1.6, on peut calculer le rapport des vitesses $r_{\text{incinérateur}} / r_{\text{expérience}}$:

$$r_{\text{incinérateur}} / r_{\text{expérience}} = \left[\frac{P_{\text{inciné ration}}}{P_{\text{exp é rience}}} \right]^n$$

$r_{\text{incinération}}$ et $r_{\text{expérience}}$ sont respectivement les vitesses des réactions en phase homogène mesurées à l'intérieur d'un incinérateur et au cours d'une expérience de laboratoire. Il en va de même pour les concentrations $[P]$ du précurseur. *En prenant comme valeurs expérimentales des ordres de réactions de 1.2 et 1.5, il s'avère que le rapport $r_{\text{incinérateur}} / r_{\text{expérience}}$ est compris entre 10^{-6} et 10^{-12} , c'est à dire qu'il faut au minimum réduire d'un facteur 1 million les vitesses de formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs données dans les expériences de laboratoire.*

La confrontation des résultats des études de laboratoire avec la réalité démontre par un simple calcul que la formation des PCDD/Fs à partir des réactions en phase homogène, même si elles sont présentes, restent à minimiser. La formation des PCDD/Fs met en jeu des réactions complexes en phase hétérogène dont le mécanisme de synthèse "De Novo" est l'une des sources principales.

b. Données mécanistiques

b.1. Mécanisme proposé

L'ensemble des études portant sur la formation des PCDD/Fs à partir du carbone natif s'accorde sur un mécanisme. *La formation des ces molécules, dans la synthèse "De Novo" procède par une dégradation oxydante de structures graphitiques dégénérées (2, 3, 57). Les produits majoritaires de la combustion sont les oxydes de carbone (CO , CO_2). Il se forme aussi des sous produits comme les polychlorobenzènes, polychlorophénols, polychloronaphtalènes et des PCDD/Fs. Les rendements de ces sous produits, exprimés en % de carbone par rapport au carbone initial, sont compris entre 1 et 2 % pour les PCB et de 0.01 à 0.04 % pour les dibenzodioxines et dibenzofuranes (3, 57).*

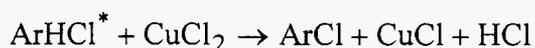
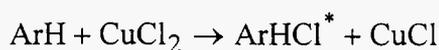
Trois étapes sont proposées dans ce mécanisme (52, 56):

- (1) Formation d'un complexe de cuivre de type CuCl_2 , $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_3]^-$.
- (2) Transfert de l'ion chlorure Cl^- sur un carbone de la macromolécule prégraphitique.

(3) Coupure oxydante pour former les PCDD/Fs.

La participation des chlorures dans l'étape n°2, mise en évidence par Stieglitz est détaillée ci-dessous (52, 56):

(2) Transfert de Cl⁻



"Ar" représente un cycle aromatique existant dans la macromolécule de carbone. Stieglitz propose pour terminer le cycle, l'oxydation du cuivre (I) formé en cuivre (II) par l'oxygène contenu dans la phase gazeuse. Cette étape de chloration de la macromolécule de carbone doit intervenir avant la coupure oxydante. En effet, la formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo" est possible à partir de carbone et en utilisant comme agent de chloration du chlorure de sodium NaCl. La chloration des dibenzofuranes n'est pas possible par NaCl (60).

b.2. Points discutés

Si un grand nombre d'expériences permettent de conclure quant aux étapes principales de la formation de ces molécules, certains points de ce mécanisme sont encore sujet à discussion dans la communauté scientifique. Ces points de discussion sont l'ordre des étapes, l'origine de l'oxygène et la présence initiale dans la macromolécule des squelettes de dibenzodioxines et de dibenzofuranes ou de molécules aromatiques précurseurs comme les PCB et les chlorophénols.

** La question "Les structures de dibenzodioxines et dibenzofuranes existent-elles déjà au sein de la macromolécule de carbone?" est encore à l'ordre du jour, et toutes les études ne sont pas en parfait accord sur ce point. Il existe des différences de comportement entre les dibenzodioxines et les dibenzofuranes.*

Des structures aromatiques chlorées existent déjà dans le carbone initial et servent de composés de départ à la formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo". Beaucoup d'expériences viennent confirmer ce fait (11, 51, 52, 57).

Récemment, Stieglitz a mis en évidence par marquage au carbone ^{13}C que seul le cycle dibenzofurane préexistait au sein du matériau carboné, des réactions de condensation de cycles n'intervenant pas pour former le noyau dibenzofurane. Il n'a pas observé d'échange isotopique. Les polychlorodibenzofuranes obtenus sont $^{12}\text{C}_{12}$ ou $^{13}\text{C}_{12}$. Concernant les dibenzodioxines, elles sont formées par condensation de cycles déjà existants dans la macromolécule. Les polychlorodibenzodioxines obtenues sont du type $^{13}\text{C}_6\text{-}^{12}\text{C}_6$ (71).

Si ce fait apparaît important, il est contredit par une expérience également récente et similaire de Milligan dans laquelle il obtient par marquage au ^{13}C des dibenzofuranes complètement marqués de type $^{13}\text{C}_{12}\text{CDDFs}$. Si les résultats concordent avec ceux de Stieglitz pour le noyau dibenzofurane, ils sont en désaccord dans le cas du noyau dibenzodioxine. Dans cette étude les PCDDs sont aussi complètement marquées (51). Cette contradiction démontre encore une fois toute la difficulté pour résoudre le ou les mécanismes de formation des PCDD/Fs. *Toutefois, la présence dans les cendres de ces noyaux est tout à fait plausible quand on sait que certains produits carbonés comme le charbon ou les suies contiennent des éthers aromatiques. Les structures dibenzodioxine et dibenzofurane ont été mises en évidence dans certains charbons bitumeux (72).*

** La morphologie de la macrostructure de carbone est un paramètre important dans la formation des PCDD/Fs. Le graphite comme source de carbone ne participe pas à la formation des PCDD/Fs. De part sa structure organisée, l'oxydation du graphite est localisée sur des sites à la périphérie des feuillets graphitiques. Elle n'a pas lieu à la surface de ces feuillets (73). L'attaque de l'oxygène permet d'ouvrir le cycle aromatique pour donner comme produits de réaction les oxydes de carbone.*

Dans des structures graphitiques dégénérées comme le charbon actif, les suies ou le noir de carbone, les feuillets ne sont pas ordonnés et il existe à leur surface des imperfections qui agissent comme sites d'attaque. L'oxydation de ces structures a lieu non seulement à la périphérie mais également à la surface des feuillets et libère des produits d'oxydation incomplète (73, 74).

** Si le chlorure de cuivre (II) agit comme agent de chloration, les modes d'action de ce métal restent ambigus. Il est connu comme catalyseur de l'oxydation du carbone (52, 75, 76).*

A ce titre, il doit également participer dans l'étape n°3 de ce mécanisme. L'ensemble de métaux présents dans les cendres volantes agissent sur la température et la vitesse de gazéification du carbone contenu dans ces cendres. La gazéification du carbone dans les cendres volantes est possible sous air dès 300°C. La vitesse de gazéification du carbone des cendres volantes est de 1 à 2 ordres de grandeur plus forte que celles observées pour un noir de carbone et du charbon actif, traités dans les mêmes conditions sous air et à 300°C (43).

Les études par DSC réalisées par Stieglitz récemment, montrent que l'oxydation du carbone des cendres volantes est possible à basses températures (< 500°C) en présence de métaux de transition. Parmi les métaux testés (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Co), ce sont les sels de cuivres et particulièrement les halogénures qui sont les plus actifs dans ce procédé d'oxydation, abaissant la température de plus de 200°C (76).

** Le dernier point discuté concerne l'origine et le mode d'action de l'oxygène dans l'étape n°3 de ce mécanisme. Les expériences récentes de Addink mettent en évidence la participation de l'oxygène gazeux par diffusion dans le lit de cendres à ce mécanisme (61). D'autres auteurs envisagent l'utilisation de l'oxygène contenu dans les fonctions éthers, acides carboxyliques, anthraquinones présentes dans les structures graphitiques de résidus carbonés comme les suies (21).*

c. Conclusions

La formation de PCDD/Fs par le mécanisme "De Novo" met en jeu des réactions en phase hétérogène (échanges solide-gaz).

Trois étapes principales articulent ce mécanisme au cours duquel il y a création d'un chlorure métallique (Cu, Fe) qui va agir comme source de chlore sur une macromolécule de carbone de structure prégraphitique. Ce sont essentiellement des particules de carbone comme les noirs de carbone ou les suies, formés par combustion incomplète qui sont les principales sources des noyaux aromatiques nécessaires à la constitution des structures de type dibenzodioxine et dibenzofurane.

La dégradation oxydante de structures prégraphitiques désordonnées génère comme sous-produits des molécules aromatiques chlorées comme des polychlorobenzènes, polychlorophénols, polychloronaphtalènes et polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes.

Cette dégradation oxydante est la dernière étape de ce mécanisme. Elle est catalysée par la présence d'ions métalliques.

La part entre l'oxygène introduit dans des fonctions de type hydroxy (OH) ou de type carboxylique (COOH) dans les suies et l'oxygène moléculaire présent dans la phase gazeuse ou adsorbé à la surface des suies, est encore mal définie.

Si les PCDD/Fs peuvent se former par des réactions de condensation sur les cendres à partir de fragments aromatiques chlorés issus de la macromolécule de carbone, elles sont préexistantes dans les suies et peuvent subir des réactions de chloration sur support solide.

V. Inhibition de la synthèse des PCDD/Fs dans les incinérateurs.

La diminution des quantités de dibenzodioxines et de dibenzofuranes produites par les incinérateurs est une préoccupation constante des responsables industriels concernés par ces procédés. *Dans la mesure où les processus de formation eux-mêmes ne sont pas encore parfaitement élucidés, et dans la mesure aussi où, sur certains points importants, les avis des chercheurs divergent, il est actuellement difficile de préconiser un protocole qui conduirait à l'émission minimale. Cependant, un certain nombre d'observations ont permis de constater des faits intéressants.*

Des calculs thermodynamiques faits récemment concernent soit les réactions de déchloration, soit celles de décomposition, et donnent des renseignements précieux.

1. Faits expérimentaux

Toutes les observations sur ce sujet vont en réalité dans un même sens: les composés du soufre ont un effet inhibiteur certain sur la formation des dibenzodioxines et des dibenzofuranes. Raghunathan et al. en 1996, ont montré que SO₂ pouvait diminuer les niveaux de dibenzodioxines et de dibenzofuranes par un facteur 10 dans un IOM, vraisemblablement par déplétion de la quantité de chlore disponible par la réaction bilan (40):



Cette réaction remplace un bon agent chlorant, le chlore, par HCl qui est à cet égard, beaucoup moins efficace.

Une autre possibilité évoquée, est qu'il y a empoisonnement des sites catalytiques. Les auteurs, considérant que le charbon est rarement exempt de soufre, recommandent de procéder à des co-combustions d'O.M. et de charbon pour abaisser le taux des dibenzodioxines et des dibenzofuranes.

L'effet de SO₂ a aussi été examiné par Gullett et al (38). Ils ont réalisé des expériences en simulant la composition et l'état des gaz de combustion tels qu'ils sont en réalité en sortant d'une postcombustion (300 à 500°C) et ceci en présence de cuivre (II), avec de 200 à 1000 ppm de SO₂ et une teneur en eau inférieure à 10%. Il y aurait alors formation de CuSO₄, ce qui rend le cuivre moins actif. Il apparaît en effet que CuO est de deux ordres de grandeur plus

efficace que CuSO_4 . Cette baisse d'activité n'est alors pas due à une quelconque influence sur le chlore, mais plutôt au ralentissement de la synthèse hétérogène des biaryles catalysée d'habitude par Cu^{2+} . Si l'on s'en réfère à ces deux études isolées on peut donc résumer l'action de SO_2 à un abaissement de la quantité de chlore disponible et à un ralentissement de la synthèse biarylique.

Une étude de Ross et al. en laboratoire a montré que des bases comme NH_4OH permettait de réduire fortement (70 %) la formation des PCDD/Fs à partir de pentachlorophénol en présence de cendres volantes (77). Le rendement de réduction dépend du type de molécule choisie comme précurseur. Par exemple, à partir du pentachlorodiphényléther, il est de 20 % seulement. Les auteurs proposent deux hypothèses quant au mécanisme d'inhibition:

NH_4OH peut bloquer en tant que base les sites acides actifs de la cendre volante et/ou

il peut neutraliser le caractère acide des chlorophénols.

Addink a utilisé des agents complexants organiques comme l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) pour les tester dans les mécanismes de réduction des PCDD/Fs en synthèse "De Novo" (78). Il est parti du principe que ces molécules peuvent piéger par complexation les métaux de transition catalysant la formation des PCDD/Fs dans la synthèse "De Novo". Ces composés donnent de bons résultats pouvant atteindre 80 % de réduction. Si la réduction laisse préférentiellement les congénères les moins chlorés ($\text{T}_4\text{CDD/Fs}$ et $\text{P}_5\text{CDD/Fs}$), ils ne permettent pas d'éliminer les congénères les plus toxiques, à savoir, les 2, 3, 7, 8-CDD/F.

Dans un article de synthèse sur le sujet, Brenner présente la liste des principaux dispositifs utilisés dans les incinérateurs permettant de réduire le taux de PCDD/Fs à l'émission (7):

* Le premier dispositif utilisé est le Réacteur à Filtre de Charbon (CFR). Il permet d'adsorber les gaz de réaction sur du charbon ou du coke.

* La tour de traitement par voie sèche contenant un mélange de chaux (Ca(OH)_2) et de charbon actif (5-30 %) enlève par adsorption également les acides et les PCDD/Fs dans les gaz.

* Le dernier procédé utilisé a été mis au point par Hagenmaier (20). C'est l'entreprise BASF qui en est le propriétaire. Il s'agit de la destruction catalytique des PCDD/Fs sur un catalyseur appelé TiO_2 -DENOX à base d'oxyde de titane. Ce catalyseur utilisé à l'origine dans l'épuration des oxydes d'azote, s'est avéré très efficace dans la réduction des dibenzodioxines et dibenzofuranes, permettant d'atteindre et de descendre en dessous du seuil réglementaire de $0.1 \text{ ng TEQ. m}^{-3}$.

2. Etudes thermodynamiques

On trouve dans la littérature différentes études thermodynamiques portant sur les propriétés des dioxines en solution telle que celle de Ching-li Huang et al. (79). Cette étude donne les enthalpies de formations en phase gazeuse et en phase liquide pour 75 dibenzodioxines polychlorées. Ces valeurs permettent de calculer les potentiels normaux de réduction pour chacune des espèces. La valeur de ces potentiels redox montre que les dioxines peuvent servir d'accepteur d'électron en milieu anaérobie. Bien que ces données puissent constituer une bonne base pour d'autres calculs, leur pertinence ne relève pas directement des processus d'incinération. Le travail de Murabayashi et al. est beaucoup plus centré sur des conditions paramétriques proches de celles régnant dans un incinérateur (80). Les calculs sont orientés vers l'étude des réactions de décomposition et de déchloration des polychloro dibenzodioxines et dibenzofuranes. Les enthalpies libres de formation de Gibbs ont été calculées pour tout un ensemble de PCDD/Fs et pour quelques autres produits organiques. Il est montré que CaO , $\text{Na}_2\text{O.SiO}_2$ ou $2\text{Na}_2\text{O.SiO}_2$ devraient promouvoir la réaction de déchloration de ces composés par captation du chlore, tandis que des composés organiques tels que le butane ou le butène pourraient aider cette réaction par leur rôle de donneurs d'hydrogène. Les calculs ont montré aussi que la décomposition des PCDD/Fs ne devrait pas intervenir à une température inférieure à 827°C . De ces résultats, il ressort aussi que la concentration de l'oxygène joue un rôle crucial dans les réactions de déchloration. Il est quasiment certain qu'un excès d'oxygène induira la formation de substances chlorées dangereuses. D'un autre côté, l'utilisation de mélanges trop riches risque de promouvoir la formation de produits de combustion incomplète parmi lesquels on trouvera évidemment les

promoteurs dont on a déjà parlé. La régulation de la quantité d'oxygène disponible à sa quantité optimale s'avère donc une opération assez difficile surtout si l'on considère la présence d'inhomogénéités de concentration inévitables. Le niveau d'oxygène, maintenu aussi bas qu'il est possible pourrait être encore un tant soit peu abaissé, par l'injection, selon les calcul, d'environ quelques milligrammes par mètre cube de butane ou d'un autre alcane léger. Cette injection aurait le double effet de consommer de l'oxygène, mais aussi de fournir à haute température de l'hydrogène qui aiderait à la déchloration. Enfin le rôle que nous avons signalé des oxydes alcalins, fait qu'il paraît utile de garder au maximum le verre dans les O.M.. La couverture des parois des conduits de fumées par la chaux devrait être aussi une bonne solution.

3. Conclusion

Même si l'on ne peut fournir actuellement un protocole de conduite d'incinérateur sur une base purement prédictive, basée sur la connaissance précise de la formation des PCDD/Fs, l'observation expérimentale et les calculs thermodynamiques, permettent de se placer dans des conditions relativement bonnes pour minimiser la formation de ces composés. *On peut résumer ces conditions par: l'utilisation d'excès d'air aussi modérés que possible, la combustion en présence d'éléments alcalins, et l'injection en aval du foyer de faibles quantités d'alcanes légers et l'apport soit par du charbon, soit par un autre moyen d'une quantité modérée de soufre. Cet ensemble de mesures devrait garantir une production minimale de composés chlorés toxiques.*

CONCLUSION GENERALE

Les polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes sont formées dans les régions de postcombustion des incinérateurs au cours du refroidissement des gaz avant leur rejet à l'atmosphère. On les retrouve dans les gaz de la combustion mais surtout sur des particules solides, les cendres volantes.

Différentes voies de synthèse sont possibles:

* A partir de molécules organiques appelées "précurseurs" présentes dans les gaz et formées au cours de la combustion, ou présentes dans le combustible au départ et qui n'auraient pas été détruites par la combustion. Ces molécules précurseurs donnent des PCDD/Fs par des réactions en phase homogène ou en phase hétérogène en présence d'un support solide comme les cendres volantes,

* A partir de particules de carbone natif présentes dans les cendres volantes ou dans les suies. Cette voie de synthèse est communément appelée synthèse "De Novo".

Quelques soient les conditions paramétriques utilisées, les trois mécanismes ont lieu simultanément dans les incinérateurs. Toutes les réactions mises en jeu dans les différentes voies de synthèse sont possibles en même temps mais avec des échelles de temps qui leur sont propres. La formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs en phase homogène a lieu sur une échelle de quelques secondes. Cette échelle est représentative du temps de séjour des gaz dans un incinérateur. La durée du mécanisme de synthèse à partir des précurseurs par voie hétérogène s'étale entre quelques secondes et la minute. La voie "De Novo" est un phénomène beaucoup plus long, sur une durée de quelques minutes à une heure, car elle concerne les cendres volantes collectées qui sont piégées dans les filtres.

La formation des PCDD/Fs nécessite la présence de chlore et d'oxygène ainsi que des ions métalliques et des particules de carbone de structures prégraphitiques comme les suies.

Ce sont des molécules organiques (hydrocarbures aliphatiques chlorés (CCl_4 , Cl_2CCCl_2) ou hydrocarbures aromatiques chlorés (polychlorobenzènes)) et/ou le chlore moléculaire Cl_2 qui sont les agents de chloration dans les voies de synthèses à partir des précurseurs. Les composés organiques chlorés sont aussi les sources de carbone nécessaires à la formation des PCDD/Fs dans la synthèse précurseur.

Il s'avère que ce sont des composés minéraux présents dans les cendres, comme des chlorures métalliques (NaCl, KCl, CuCl₂, etc...), qui agissent comme agent de chloration dans la synthèse à partir du carbone natif. Les sources de carbone, dans ce mécanisme sont des structures aromatiques présentes dans les particules de suies ou de charbon. Le terme utilisé pour les désigner est la macromolécule de carbone.

La synthèse des PCDD/Fs nécessite l'apport d'oxygène. Si l'oxygène moléculaire participe dans les mécanismes de synthèses en phase homogène et en phase hétérogène au processus d'oxydation, on invoque la participation de l'oxygène adsorbé à la surface des cendres et l'oxygène contenu dans des fonctions OH et COOH présentes dans la macromolécule de carbone. Par contre, la synthèse à partir des précurseurs ne nécessite pas obligatoirement de l'oxygène. L'oxygène moléculaire participe à la formation de Cl₂ en phase gazeuse, comme agent de chloration par le mécanisme de Deacon.

Les ions métalliques et plus particulièrement les ions cuivriques, cuivreux et les ions ferriques participent à la formation des PCDD/Fs. Ils sont actifs dans l'équilibre de Deacon. A ce titre, ils interviennent dans la formation de Cl₂. Les chlorures métalliques sont reconnus comme agent de chloration dans le mécanisme "De Novo" et ils catalysent également la dégradation oxydante de la macromolécule de carbone. Les composés du cuivre et du fer catalysent aussi la condensation des noyaux aromatiques (synthèse biarylique).

Si la chloration de la source de carbone est l'une des étapes clé de ces mécanismes, les réactions de déchloration sont également présentes et simultanément aux réactions de chloration. Ceci permet de comprendre pourquoi l'ensemble des congénères des tétra aux octaCDD/Fs est présent dans la phase gazeuse et sur les particules. Si la chloration et la déchloration sont des phénomènes compétitifs, il y a aussi compétition sur les sites actifs des cendres entre le mécanisme par voie hétérogène à partir des précurseurs et la synthèse "De Novo".

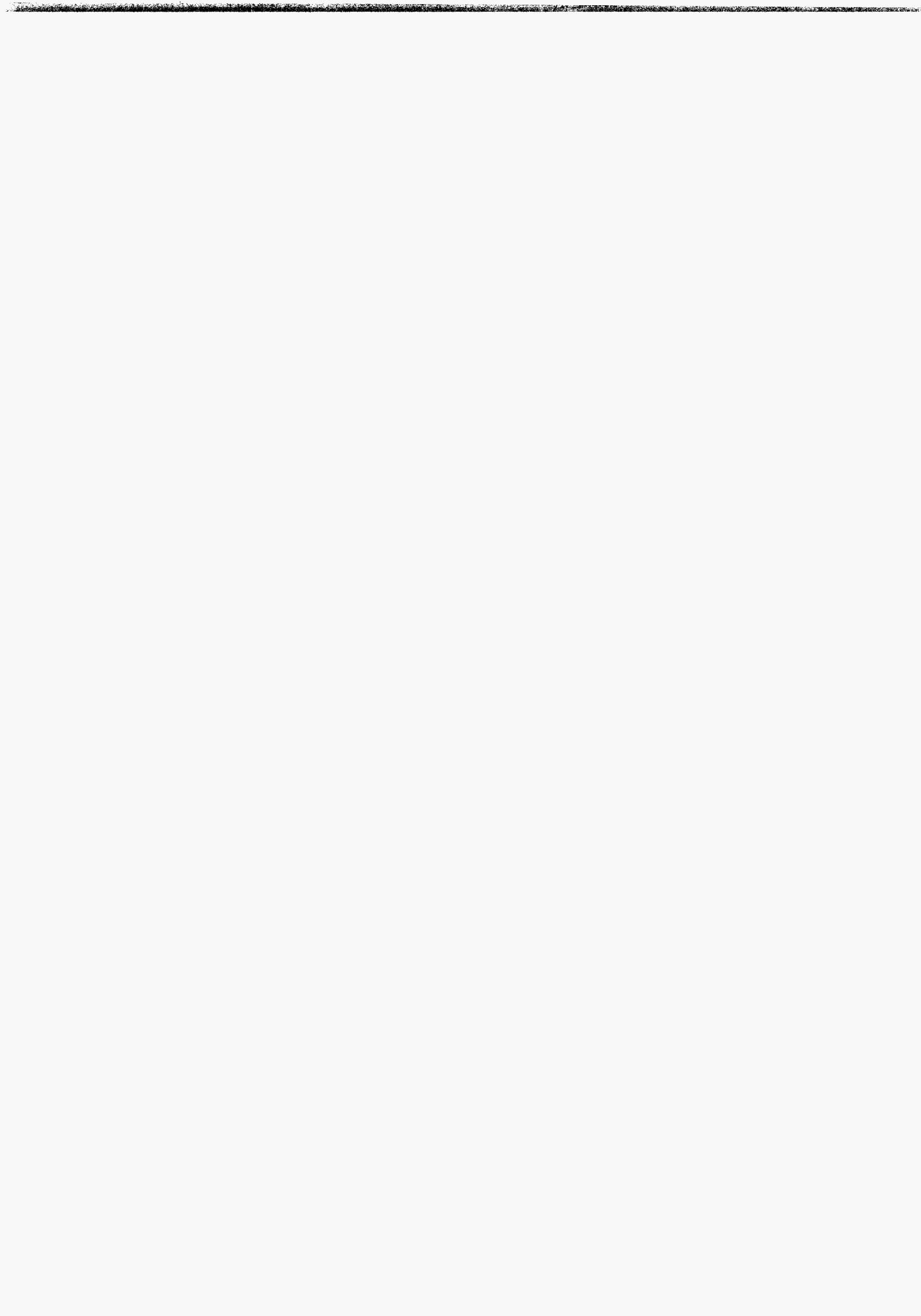
Même si un grand nombre d'études de laboratoire portent sur les mécanismes de formation des PCDD/Fs à partir des précurseurs et insistent sur leur importance, ceci est minimisé dans des cas réels. En effet, les concentrations des molécules organiques précurseurs sont trop faibles dans la phase gazeuse pour être à l'origine des fortes quantités de PCDD/Fs retrouvées dans les cendres volantes piégées par les systèmes d'épuration de fumées. **C'est le mécanisme "De Novo" qui est la principale source de dibenzodioxines et dibenzofuranes.**

RECOMMANDATIONS

S'il n'existe pas de recettes miracles, des solutions de minimisation des rejets sont possibles. *Elles passent par un meilleur contrôle des paramètres de combustion. Il faut être capable de minimiser la production de particules imbrûlées comme les suies tout en étant au plus proche de la stoechiométrie. Il faut éviter l'excès d'air pour diminuer la quantité d'oxygène présente dans la phase gazeuse. L'injection à la source d'hydrocarbures légers comme donneurs d'hydrogène est une possibilité pour permettre aux atomes d'hydrogènes de consommer du chlore.*

Il existe des procédés permettant la réduction dans les gaz des taux de dibenzodioxines et de dibenzofuranes par des filtres à charbon actif, des adsorbants comme la chaux ou des catalyseurs comme les catalyseurs TiO_2 -DENOX.

Le principal inhibiteur de la formation de PCDD/Fs est le soufre sous forme de SO_2 . Sous cette forme, il participe au piégeage du chlore moléculaire formé dans l'équilibre de Deacon et à la transformation de l'oxyde cuivrique en sulfate inactif. La co-combustion avec du charbon est donc aussi une solution à préconiser.



BIBLIOGRAPHIE

L'ensemble des articles consultés ont été tirés de journaux internationaux comme "Chemosphere" et "Environmental Science and Technology". Le journal "Chemosphere", à lui seul, consacre la totalité de ses articles aux problèmes liés aux dibenzodioxines et dibenzofuranes polychlorés. La revue "Organohalogen Compounds" concerne les travaux présentés aux congrès internationaux annuels sur les dioxines. La plupart des articles se retrouvent publiés également en détail dans "Chemosphere".

Les références 2, 3, 4 et 7 sont des mises au point bibliographiques tirées de journaux internationaux.

- (1) H. Fiedler, Chemosphere 32 (1) **1996** 55-64.
- (2) H. Huang and A. Buekens, Chemosphere 31 (9) **1995** 4099-4117.
- (3) R. Addink and K. Olie, Environ. Sci. Technol., 29 (6) **1995** 1425-1435.
- (4) B. K. Gullett, P. M. Lemieux and J. E. Dunn, Environ. Sci. Technol., 28 **1994** 107-118.
- (5) K. Olie, P. L. Vermeulen and O. Hutzinger, Chemosphere, 17(5) **1988** 995-1005.
- (6) G. Mariani, E. Benfenati and R. Fanelli, Chemosphere, 21 (4-5) **1990** 507-517.
- (7) K. S. Brenner, Toxicol. Environ. Chem., 47 **1995** 7-14.
- (8) I. Halonen, Chemosphere, 30(7) **1995** 1261-1273.
- (9) L. C. Dickson, D. Lenoir and O. Hutzinger, Environ. Sci. Technol., 26 **1992** 1822-1828.
- (10) R. Konduri and E. Altwicker, Chemosphere, 3 **1990** 71-75.
- (11) R. Luijk, C. Dorland, F. Kapteijn and H. A. J. Govers, Fuel, 72 **1993** 343-347.

- (12) J. Ruuskanen, T. Vartiainen, I. Kojo, H. Manninen, J. Oksanen and M. Frankenhaeuser, *Chemosphere*, 28(11) **1994** 1989-1999.
- (13) M. Frankenhaeuser, M. Hiltunen, H. Manninen, J. Palonen, J. Ruuskanen and T. Vartiainen, *Chemosphere*, 29 (9-11) **1994** 2057-2066.
- (14) J. Huotari and R. Vesterinen, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* , 13 (1) **1996** 1-10.
- (15) E. R. Altwicker, R. K. N. V. Konduri, C. Lin and M. S. Milligan, *Chemosphere*, 25 (12) **1992** 1935-1944.
- (16) B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach and A. M. Drago, *Chemosphere*, 25 (7-10) **1992** 1387-1392.
- (17) J. Blumbach and L. P. Nethe, *Chemosphere*, 32 (1) **1996** 119-131.
- (18) M. Wilken, J. Böske, J. Jager and B. Lahl-Zeschmar, *Chemosphere*, 29 (9-11) **1994** 2039-2050.
- (19) R. Addink, R. H. W. L. Paulus and K. Olie, *Environ. Sci. Technol.*, 30 **1996** 2350-2354.
- (20) H. Hagenmaeir, K. H. Tichaczek, H. Brunner and G. Mittelbach, *International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds*, 3 **1990** 65-68.
- (21) R. Addink, P. A. J. P. Cnubben and K. Olie, *Carbon*, 33 (10) **1995** 1463-1471.
- (22) S. Sidhu and B. Dellinger, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 371-376.
- (23) H. Vogg and L. Stieglitz, *Chemosphere*, 15 **1986** 1373-1378.
- (24) S. S. Sidhu, L. Masqsud, B. Delliger and G. Mascolo, *Combust. Flame*, 100 **1995** 11-20.

- (25) S. Behrooz Ghorishi and E. R. Altwicker, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 13 (1) **1996** 11-22.
- (26) K. L. Froese and O. Hutzinger, *Environ. Sci. Technol.*, 30 **1996** 998-1008.
- (27) J. G. P. Born, PhD. Thesis, Leiden, The Netherlands, **1992**.
- (28) E. J. De Graaf, B. Van Bavel C. Rappe and R. Louw, *Organohalogen Compounds*, 11 **1993** 363-366.
- (29) P. Mudler and W. Jarmohamed, *Organohalogen Compounds*, 11 **1993** 273-276.
- (30) B. J. Ross, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek, *Organohalogen Compounds*, 3 **1990** 147-150.
- (31) I. Fängmark, B. Strömberg, N. Berge and C. Rappe, *Waste Management and Research*, 13 **1995** 259-272.
- (32) S. Behrooz Ghorishi and E. R. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 29 **1995** 1156-1162.
- (33) W. M. Schaub and W. Stang, *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II*. L. W. Keith, C. Rappe and G. Choudhary Editors, Butterworth Publishers, **1985** 469-487.
- (34) I. Halonen, J. Tarhanen and J. Ruuskanen, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 383-386.
- (35) B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach and A. M. Drago, *Chemosphere*, 25 (7-10) **1992** 1387-1392.
- (36) M. Zeng, Z. Bao, X. Xu and K. Wang, *Chemosphere*, 32 (4) **1996** 595-602.
- (37) K. R. Bruce, L. O. Beach and B. K. Gullett, *Waste Management*, 11 **1991** 97-102.

- (38) B. K. Gullett, K. R. Bruce and L. O. Beach, *Environ. Sci. Technol.*, 26 **1992** 1938-1943.
- (39) G. Schwarz, PhD. Thesis, Heidelberg, Germany, **1991**.
- (40) K. Raghunathan and B. K. Gullett, *Environ. Sci. Technol.*, 30 **1996** 1827-1834.
- (41) E. R. Altwicker, *J. Hazard. Mater.*, 47 **1996** 137-161.
- (42) R. Addink, D. J. Drijver and K. Olie, *Chemosphere*, 23 (8-10) **1991** 1205-1211.
- (43) M. S. Milligan and E. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 27 **1993** 1595-1601.
- (44) J. Blaha and H. Hagenmaier, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 403-405.
- (45) M. H. Schoonenboom, P. N. Smit and K. Olie, *Chemosphere*, 25 (12) **1992** 1897-1906.
- (46) C. Rappe, *Chemosphere*, 25 (1-2) **1992** 41-44.
- (47) E. Benfenati, G. Mariani, R. Fanelli and A. Farneti, *Chemosphere*, 23 (6) **1991** 715-722.
- (48) M. Wilken, B. Cornelsen, B. Zeschmar-Lahl and J. Jäger, *Chemosphere*, 25 (7-10) **1992** 1517-1523.
- (49) K. P. Naikwadi, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 363-366.
- (50) J. G. P. Born, P. Mulder and R. Louw, *Environ. Sci. Technol.*, 27 **1993** 1849-1863.
- (51) M. S. Milligan and E. R. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 29 **1995** 1353-1358.
- (52) G. Schwarz and L. Stieglitz, *Chemosphere*, 25 (3) **1992** 277-282.
- (53) B. K. Gullett, K. R. Bruce and L. O. Beach, *Chemosphere*, 20 (10-12) **1990** 1945-1952.

- (54) W. S. Hinton and A. M. Lane, *Chemosphere*, 23 (7) **1991** 831-840.
- (55) W. S. Hinton and A. M. Lane, *Chemosphere*, 25 (6) **1992** 811-819.
- (56) L. Stieglitz, H. Vogg, G. Zwick, J. Beck and H. Bautz, *Chemosphere*, 23 (8-10) **1991** 1255-1264.
- (57) L. Stieglitz, M. Eichberger, J. Schleihauf, J. Beck, G. Zwick and R. Will, *Chemosphere*, 27 (1-3) **1993** 343-350.
- (58) K. Jay, *Chemosphere*, 22 (11) **1991** 987-996.
- (59) I. W. Smith and R. J. Tyler, *Combust. Sci. Technol.*, 9 **1974** 87-94.
- (60) R. Addink and K. Olie, *Organohalogen Compounds*, 11 **1993** 355-358.
- (61) R. Addink and K. Olie, *Environ. Sci. Technol.*, 29 **1995** 1586-1590.
- (62) W. M. Shaub and W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.*, 17 **1983** 721-730.
- (63) E. R. Ritter and J. W. Bozzelli, *Combust. Sci. Technol.*, 101 **1994** 153-169.
- (64) G. A. Eiceman and H. O. Rghei, *Environ. Sci. Technol.*, 16 **1982** 53-55.
- (65) R. Kolluri and E. Altwicker, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 42 **1992** 1577.
- (66) R. K. N. V. Konduri, E. R. Altwicker, M. S. Milligan and R. Kolluri, *Organohalogen Compounds*, 3 **1990** 111-114.
- (67) M. S. Milligan and E. R. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 30 **1996** 230-236.
- (68) E. R. Altwicker, *The Science of the Total Environment*, 104 **1991** 47-72.

- (69) E. R. Altwicker and M. S. Milligan, *Chemosphere*, 27 (1-3) **1993** 301-307.
- (70) R. Luijk, D. M. Akkerman, P. Siot, K. Olie and F. Kapteijn, *Environ. Sci. technol.*, 28 **1994** 312-321.
- (71) L. Stieglitz, H. Bautz, W. Roth and G. Zwick, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 319-322.
- (72) I. Wender, L. A. Heredy, M. B. Neuwirth and I. G. C. Dryden, *The Chemistry of Coal utilization*, 2nd Suppl. Volume, Wiley Editors, NY, 425-522.
- (73) M. A. Elliot and G. R. Yohe, *The Chemistry of Coal utilization*, 2nd Suppl. Volume, Wiley Editors, NY, 1-54.
- (74) R. H. Ensslenlight, *The Chemistry of Coal utilization*, 2nd Suppl. Volume, Wiley Editors, NY, 1153-1312.
- (75) D. W. McKee, *Carbon*, 8 **1970** 131-.
- (76) L. Stieglitz, M. Eichberger, H. Bautz, W. Roth, J. Römer and D. Schild, *Organohalogen Compounds*, 20 **1994** 391-395.
- (77) B. J. Ross, D. Lacombe, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek, *Chemosphere*, 20 (10-12) **1990** 1967-1972.
- (78) R. Addink, R. H. W. L. Paulus and K. Olie, *Organohalogen Compounds*, 12 **1993** 27-30.
- (79) C. L. Huang, B. K. Harrison, J. Madura and J. Dolfing, *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 (6) **1996** 824-836.
- (80) M. Murabayashi and H. Moesta, *Environ. Sci. Technol.*, 26 **1992** 797-802.
- (81) P. Acharya, S. G. DeCicco and R. G. Novak, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41 (12) **1991** 1605-1615.

Les articles suivants qui avaient été commandés ont été consultés mais n'ont pas été cités dans le texte car ils concernent des faits déjà mentionnés. Ils ont été classés par thèmes.

1. Synthèse homogène à partir des précurseurs

K. Swami, A. S. Narang, S. R. Narang and G. A. Eadon, *Chemosphere*, 24 (12) 1992 1845-1853.

E. Voncina, M. Medved and E. Zerjal, *Chemosphere*, 29 (9-11) 1994 2029-2038.

S. Marlund, I. Fångmark and C. Rappe, *Chemosphere*, 25 (1-2) 1992 139-142.

2. Synthèse hétérogène à partir des précurseurs

E. Altwicker and B. Ghorishi, *Organohalogen Compounds*, 20 1994 293-296.

I. Halonen, H. Vilokki, J. Tarhanen, H. Matti and J. Ruuskanen, *Organohalogen Compounds*, 20 1994 413-418.

J. G. P. Born, R. Louw and P. Mulder, *Chemosphere*, 26 (12) 1993 2087-2095.

K. P. Naikwadi, I. D. Albrecht and F. W. Karasek, *Chemosphere*, 27 (1-3) 1993 335-342.

T. P. McGrath, W. R. Seeker and S. L. Chen, *Combust. Sci. Techn.*, 85 1992 187-201.

K. P. Naikwadi, P. P. S. Chan and F. W. Karasek, *Organohalogen Compounds*, 3 1990 129-132.

D. Lenoir, A. Kaune, O. Hutzinger, G. Mützenich and K. Horch, *Organohalogen Compounds*, 4 1990 313-318.

B. J. Ross, D. Lacombe, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek, *Chemosphere*, 20 (10-12) 1990 1967-1972.

M. Wilken, J. Böske, J. Jager and B. Zeschmar-Lahl, *Chemosphere*, 29 (9-11) **1994** 2039-2050.

S. Leichsenring, D. Lenoir, H. G. May and A. Kettrup, *Chemosphere*, 33 (2) **1996** 343-352.

M. S. Milligan and E. Altwicker, *Environ. Sci. Technol.*, 30 **1996** 225-229.

R. Konduri and E. Altwicker, *Chemosphere*, 28 (1) **1994** 23-45.

E. R. Altwiker, R. K. N. V. Konduri, C. Lin and M. S. Milligan, *Combust. Sci. Tech.* 88 **1993** 349-388.

W. S. Hinton and A. M. Lane, *Chemosphere*, 25 (6) **1992** 811-819.

W. S. Hinton and A. M. Lane, *Chemosphere*, 23 (7) **1991** 831-840.

B. Zier, D. Lenoir, E. S. Lahaniatis and A. Kettrup, *Chemosphere*, 22 (12) **1991** 1121-1129.

B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach and A. M. Drago, *Chemosphere*, 25 (7-10) **1992** 1387-1392.

3. Synthèse "De Novo"

E. R. Altwicker, M. S. Milligan, S. Marlund and C. Rappe, *Organohalogen Compounds*, 20 **1994** 377-380.

E. Benfenati, G. Mariani, R. fanelli and S. Zuccotti, *Chemosphere*, 22 (11) **1991** 1045-1052.

R. Addink, W. C. M. Bakker and K. Olie, *Environ. Sci. Technol.*, 29 **1995** 2055-2058.

R. Luijk, D. M. Akkerman, P. Siot, K. Olie and F. Kapteijn, *Environ. Sci. Technol.*, 28 **1994** 312-321.

A. Beard, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (8) **1993** 1505-1511

W. S. Hinton and A. M. Lane, *Chemosphere*, 22 (5-6) **1991** 473-483A. .

4. Divers: Thèses, Combustion du bois, du charbon, des boues, Données thermodynamiques et cinétiques, Sources de PCDD/Fs, Inhibition etc...

R. Kolluri, Modeling of PCDD Formation in the Post-Combustion Region of a Municipal Solid Waste Incinerator, Ph. D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, New York, USA, **1994**.

T. Salthammer, H. Klipp, R. D. Peek and R. Marutzky, *Chemosphere*, 30 (11) **1995** 2051-2060.

H. Huang and A. Buekens, *Organohalogen Compounds*, 20 **1994** 425-429.

P. Wunsch, S. Leichsenring, K. W. Schramm and A. Kettrup, *Chemosphere*, 29 (6) **1994** 1235-1243.

H. Fiedler, *Organohalogen Compounds*, 11 **1993** 221-229.

R. Kolluri and E. Altwicker, *Hazard. Waste Hazard. Materials*, 11 (1) **1994** 145-156.

D. Lenoir, O. Hutzinger, G. Mützenich and K. Horch, *Organohalogen Compounds*, 4 **1990** 319-322.

I. D. Albrecht, P. P. S. Chan, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek, *Organohalogen Compounds*, 4 **1990** 253-260.

K. Scheidl, R. Boos, T. Prey and F. Wurst, *Organohalogen Compounds*, 3 **1990** 157-164.

D. Pitea, L. Bonati, E. Collina, U. Cosentino, M. Lasagni, G. Moro and R. Todeschini, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348 **1994** 111-120.

- E. Benfenati, G. Mariani, R. Fanelli and A. Farneti, *Chemosphere*, 23 (6) **1991** 715-722.
- U. Düwel, A. Nottrodt and K. Ballschmitter, *Chemosphere*, 20 (10-12) **1990** 1839-1846.
- A. Nottrodt, U. Düwel and K. Ballschmitter, *Chemosphere*, 20 (10-12) **1990** 1847-1854.
- G. H. Eduljee, P. Dyke and P. W. Cains, *Organohalogen Compounds*, 24 **1995** 125-130.
- J. Huotari and R. Vesterinen, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 13 (1) **1996** 1-10.
- W. Funcke, A. Hovemann, C. Philipp, F. E. Mark, G. Kerber and H. Dresch, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 461-466.
- K. Mohr, M. Wilken, C. Nonn and J. Jager, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 393-396.
- R. Hill and B. Zhao, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 36 (4) **1991** 1802-1809.
- U. Lahl, B. Zeschmar-Lahl and D. O. Reimann, *Organohalogen Compounds*, 23 **1995** 413-417.
- H. Hunsinger, S. Kreis and H. Vogg, *Stau. Rein. Luft*, 54 **1994** 369-377.
- E. Fleck, *Organohalogen Compounds*, 19 **1994** 419-424.
- M. Wilken, B. Cornelsen, B. Zeschmar-Lahl and J. Jager, *Chemosphere*, 25 (7-10) **1992** 1517-1523.
- J. P. Aitolla and M. Wihersaari, *Organohalogen Compounds*, 3 **1990** 21-26.
- U. Lahl, M. Wilken, B. Zeschmar-Lahl and J. Jager, *Chemosphere*, 23 (8-10) **1991** 1481-1489.

D. Lenoir, A. Kaune, O. Hutzinger, G. Mützenich and K. Horch, *Chemosphere*, 23 (8-10) **1991** 1491-1500.

W. M. Sierhuis, C. De Vries and J. G. P. Born, *Chemosphere*, 32 (1) **1996** 159-168.

L. B. Sonnenberg and K. M. Nichols, *Chemosphere*, 31 (10) **1995** 4207-4223.

M. Oehme and M. D. Müller, *Chemosphere*, 30 (8) **1995** 1527-1539.

A. Halaz, *Waste Manag. Research*, 14 **1996** 3-14.

I. Fängmark, B. Strömberg, N. berge and C. Rappe, *Environ. Sci. Technol.*, 28 **1994** 624-629.

C. J. Koster and R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, 26 **1992** 502-507.

I. Halonen, J. Tarhanen, J. Oksanen, B. Vilokki, T. Vartiainen and J. Ruuskanen, *Chemosphere*, 27 (7) **1993** 1253-1268.

I. Halonen, J. Tarhanen, T. Kospa, J. Palonen, H. Vilokki and J. Ruuskanen, *Chemosphere*, 26 (10) **1993** 1869-1880.

X. Song, A. Hase, A. Laukkarinen, S. Salonen and E. Hakala, *Chemosphere*, 24 (3) **1992** 249-259.

A. Poli, A. Peretti and C. Campello, *Inquinamento*, 32 (10) **1990** 64-68.

M. Frankenhaeuser, M. Hiltunen, H. Manninen, J. Palonen, J. Ruuskanen and T. Vartiainen, *Chemosphere*, 29 (9-11) **1994** 2057-2066.

D. Pitea, M. Lasagni, G. Moro, R. Todeschini, S. Clementi, G. Cruciani and G. Chiesa, *Chemosphere*, 20 (10-12) **1990** 1973-1979.

G. Laue, D. Herrmann, M. Möder and R. Herzsuh, *Chemosphere*, 29 (9-11) **1994** 1947-1956.

M. Frankhenhaeuser, M. Manninen, H. Kojo, J. Ruuskanen, T. Vartiainen, R. Vesterinen and J. Virkki, *Chemosphere*, 27 (1-3) **1993** 309-316.

M. Murabayashi and H. Moesta, *Environ. Sci. Technol.*, 26 **1992** 797-802.

K. Scheidl, R. Boos, T. Prey and F. Würtz, *Chemosphere*, 23 (8-10) **1991** 1507-1514.

D. K. Moyeda, W. R. Seeker and G. C. England, *Chemosphere*, 20 (10-12) **1990** 1817-1824.



ANNEXE 1

Répartition des PCDD/Fs dans un incinérateur d'ordures ménagères

(d'après G. Mariani, référence 6)

Le tableau suivant donne les concentrations en PCDD/Fs exprimées en ng / Nm³ dans les gaz en différents points de l'incinérateur.

Classes	Entrée Réfrigérant	Sortie Réfrigérant	Sortie Electrofiltres (entrée de cheminée)	Sortie Cheminée
T ₄ CDD	<0.1	6.83	<0.1	<0.1
P ₅ CDD	<0.1	22.85	7.24	<0.1
H ₆ CDD	0.29	21.03	22.70	<0.1
H ₇ CDD	1.32	11.52	90.99	0.77
OCDD	1.24	1.89	106.90	0.98
Total PCDD	2.85	64.12	227.83	1.75
T ₄ CDF	1.67	91.62	13.31	2.59
P ₅ CDF	1.99	126.56	24.80	1.18
H ₆ CDF	2.32	64.26	32.92	0.46
H ₇ CDF	2.29	10.38	53.16	0.52
OCDF	1.11	1.11	25.63	0.26
Total PCDF	9.39	293.93	149.82	5.01

ANNEXE 2

Définition de la Toxicité Equivalente (TEQ)

Il a été constaté qu'il existait une corrélation entre la toxicité des molécules et leur structure, plus particulièrement avec la position des chlores sur les cycles. Les 17 PCDD/F ayant des substituants Cl aux positions 2, 3, 7 et 8 apparaissent comme les plus toxiques. La 2, 3, 7, 8 TCDD a été choisie comme référence pour définir un Facteur de Toxicité Equivalente Spécifique (TEF) pour l'ensemble des congénères.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des facteurs de toxicité équivalente spécifique pour les principaux PCDD/Fs convenus par le système international (81).

Composés	TEF
2, 3, 7, 8 T ₄ CDD	1.0
1, 2, 3, 7, 8 P ₅ CDD	0.5
1, 2, 3, 4, 7, 8 H ₆ CDD	0.1
1, 2, 3, 7, 8, 9 H ₆ CDD	0.1
1, 2, 3, 6, 7, 8 H ₆ CDD	0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 H ₇ CDD	0.01
OCDD	0.001
2, 3, 7, 8 T ₄ CDF	0.1
2, 3, 4, 7, 8 P ₅ CDF	0.5
1, 2, 3, 7, 8 P ₅ CDF	0.05
1, 2, 3, 4, 7, 8 H ₆ CDF	0.1
1, 2, 3, 7, 8, 9 H ₆ CDF	0.1
1, 2, 3, 6, 7, 8 H ₆ CDF	0.1
2, 3, 4, 6, 7, 8 H ₆ CDF	0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 H ₇ CDF	0.01
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 H ₇ CDF	0.01
OCDF	0.001

La toxicité équivalente (TEQ) pour un ensemble de dioxines et furanes dans un échantillon de cendres ou de fumées est calculée en multipliant la quantité de chaque composé présent dans l'échantillon par son facteur de toxicité spécifique, et en faisant la somme de chacun des termes ainsi obtenus.