

Numéro d'ordre : 3724

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

U.F.R. DE CHIMIE

DOCTORAT

Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs.

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement.

WISEZ Nicolas

**ETUDE DES PROCESSUS HETEROGENES DE
FORMATION ET DE DESTRUCTION DES « DIOXINES »**

Soutenue le mardi 06 décembre 2005

Jury

PAUWELS Jean-François	Professeur de l'Université de Lille 1	Président
MARQUAIRE Paul-Marie	Directeur de Recherche au CNRS-ENSIC-INPL	Rapporteur
VILLENAVE Eric	Professeur de l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur
FIANI Emmanuel	Ingénieur ADEME	Examineur
GRANGER Pascal	Professeur de l'Université de Lille 1	Examineur
SAWERYSYN Jean-Pierre	Professeur émérite de l'Université de Lille 1	Directeur de thèse

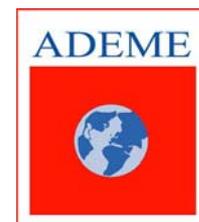


Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère

Unité mixte de recherche (UMR 8522)

CNRS / Université des Sciences et Technologies de Lille

ETUDE DES PROCESSUS HETEROGENES DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DES « DIOXINES »



Plus nous apprenons,
Plus nous découvrons que nous n'en savons rien.
Maître Yoda

☞ REMERCIEMENTS ☜

Je ne sais comment remercier Monsieur Jean-Pierre Sawerysyn, mon directeur de thèse pour tout ce qu'il m'a apporté. J'ai particulièrement apprécié la liberté que j'ai eue dans l'orientation de nos travaux de recherche. Et, malgré cette marge de manœuvre, je n'ai jamais été seul. Grâce à sa disponibilité, permettant de fréquentes réunions et discussions, Jean-Pierre a toujours su m'encadrer ou me recadrer. En réussissant cet équilibre subtil entre l'encadrement et l'initiative personnel, Jean-Pierre a créé les conditions dans lesquelles j'ai pu tirer le maximum de profit de ma thèse, tant sur le point scientifique que personnel. Je lui témoigne donc ici ma plus profonde gratitude et la certitude que je ne l'oublierai pas de si tôt.

Je tiens à remercier monsieur Jean-François Pauwels, tout d'abord pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider mon jury de thèse, et puis pour son acharnement à fournir aux doctorants du PC2A des conditions de travail si satisfaisantes.

J'exprime ma gratitude à Messieurs Paul-Marie Marquaire et Eric Villenave pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon jury de thèse. J'exprime également mes sincères remerciements à Messieurs Pascal Granger et Emmanuel Fiani pour leur participation à mon jury de thèse. Les réunions avec Monsieur Fiani, en tant que responsable du suivi de la thèse pour l'ADEME, ont toujours été instructives et constructives. Je le remercie également pour son soutien et l'intérêt témoigné pour nos travaux.

Madame Christiane Baillet, ingénieur de recherche, a eu en charge l'entretien du CG/SM pendant une bonne partie de ma présence au laboratoire. Je la remercie pour l'état impeccable de cet appareil 'crucial' malgré son âge certain et ses déménagements successifs. Mes remerciements concernent également les discussions intéressantes et toujours chaleureuses que nous avons menées tant sur les plans scientifiques que personnels.

J'exprime les plus vifs remerciements à Mademoiselle Christelle Briois pour le temps qu'elle a donné sans compter pour me former et m'aider. Merci en particulier pour les bases sur l'entretien et la réparation des « capricieux » chromatographes en phase gazeuse.

Monsieur Marc Martel, ingénieur, m'a permis d'utiliser dans le cadre de ma thèse une partie du matériel de l'Atelier de Technologie et d'Enseignement de second cycle et m'a promulgué de nombreux conseils et savoir sur différentes techniques d'analyses. Je le remercie pour ces connaissances acquises mais aussi pour tous ces innombrables petits services rendus au quotidien qui m'ont fait gagner énormément de temps.

Mademoiselle Céline Sprimont, étudiante en master 1, a effectué un stage de 6 semaines au sein de notre équipe. Je la remercie pour le sérieux et la précision qu'elle apporta aux expériences. Merci pour ta gentillesse et les marques d'amitié que tu m'as témoignées.

Monsieur Sebastien Guffroy, étudiant en IUT, a effectué un stage de 10 semaines sur la thématique. Je tiens à le remercier pour l'acharnement dont il a fait preuve face à la difficulté du sujet que je lui avais proposé. J'ai beaucoup apprécié ton autonomie dans le travail et aussi ta bonne humeur permanente dans l'adversité.

Monsieur Maille Gabriel, technicien souffleur de verre, fut à l'origine des tous premiers réacteurs pendant mon DEA. Je le remercie pour le cours sur les tubes scellés qui m'a permis, pendant ma thèse, de fabriquer, sceller et de traiter thermiquement tous ces tubes avec un taux d'échec minime.

Des analyses thermogravimétriques et les mesures d'aires spécifiques ont été réalisées au laboratoire de catalyse de l'université de Lille 1. Je tiens à remercier Monsieur Edmond Payen, professeur et directeur de laboratoire, pour nous avoir permis gracieusement la réalisation de ces analyses. Monsieur Olivier Gardol, ingénieur, mérite des remerciements tout spéciaux au vu du temps passé sur nos échantillons. Qu'il trouve ici ma reconnaissance pour cette précieuse aide et ses explications claires.

Je remercie Madame Béatrice Lecrenier pour son investissement dans les analyses ATG/SM réalisées au PC2A et pour sa grande motivation à soutirer un maximum d'informations à partir de ces expériences.

Les analyses en microspectrométrie Raman ont été effectuées au LASIR par Messieurs Guillaume Falgayrac, doctorant, et Jacky Laurentz, ingénieur. Je leur exprime mes plus vifs remerciements pour cette précieuse aide.

Je n'oublie pas dans ce long parcours les heures passées avec Monsieur Francis Clermont à remplir les tanks d'azote liquide. Merci pour les facilités et la disponibilité mais aussi la sympathie qui facilite tellement les conditions de travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble des étudiants de MST E² et de Maîtrise de chimie qui ont effectué un sujet de TER sous la direction conjointe de Jean-Pierre et de moi-même : Monsieur Loïc Bouchend'homme, Monsieur Olivier Delcroix, Monsieur Fabio Schifano, Monsieur Olivier Szajwaj, Monsieur Vincent Nojibaye, Monsieur Laurent Kosmalski, Monsieur Nicolas Chyra, Monsieur Arnold Demailly, Monsieur Eric Zouba, Monsieur Saïd El Medhoun, Monsieur Maxime Rio, Monsieur Xavier Secordel, Mademoiselle Katarzyna Woznica, Mademoiselle Emilie Boczkowski, Mademoiselle Anne-Emmanuelle Palis, Monsieur Sofiane Talbi, Monsieur Thibaut Parpex et Monsieur Reda Mhidia. Merci pour votre travail et votre persévérance.

Je remercie également mes deux collègues quand j'étais moi-même en TER sous la direction de Jean-Pierre : Monsieur Guy Nziengui Nziengui et Mademoiselle Marie Vasseur.

Il va de soi que chaque personne au laboratoire mériterait d'être citée ici. Entre le DEA, la thèse et l'ATER, j'ai passé cinq années inoubliables au PC2A et je remercie donc l'ensemble du personnel et des étudiants pour le soutien, les discussions, les petits et grands services...

Mes sincères remerciements vont finalement à l'ADEME et à la région Nord-Pas-De-Calais pour l'obtention de la bourse de thèse.

Remerciements « Personnels »

Par delà l'aspect scientifique, prioritaire, une thèse, c'est aussi plusieurs années de vie, des moments difficiles et des étapes à franchir. Certaines personnes méritent que je les cite ici, parce que sans leur soutien, faire cette thèse ça n'aurait pas été aussi génial.

Evidemment, je n'en serai pas arrivé là sans mes parents. Je remercie donc chaleureusement Monsieur et Madame Visez Pierre et Claudine. La seule chose que je puisse dire c'est que j'aimerais réussir aussi bien que vous à m'occuper de mes enfants, à les éduquer et à leur donner autant de possibilités d'épanouissement.

Je remercie grandement mon frère, Monsieur Pierre Visez. Sans s'en rendre compte, il m'a beaucoup aidé dans les moments où j'en avais le plus besoin. Merci de t'être montré aussi présent et disponible, ce que je n'ai pas souvent le temps de faire aussi bien à ton égard, surtout durant ces derniers mois de thèse.

Je réserve la spéciale dédicace à la plus chouette et zolie des copines : Mademoiselle **Muriel Montbarbon**, déesse du **yoshi**. Tu me rends la vie si heureuse et si agréable que je te dois un sacré 'thanks a lot' ! T ma nème ?

Je tiens à remercier Mademoiselle Carole Delcroix pour tout ce qu'on a partagé et aussi parce qu'elle m'a supporté de longues années, et je sais que je n'ai pas facilité les choses. Tu m'as poussé à toujours travailler plus pour la thèse et tu m'as permis d'avancer plus vite. Plus important que des remerciements, je t'envoie mes vœux les plus sincères de retour à la vie 'normale'.

Monsieur Eric Delbos et Mademoiselles Dussaussoyss Ssophies ont été de fantastiques amis normands lillois. Merci pour le soutien moral infaillible pendant les heures « sombres », merci pour les centaines d'heures passées chez vous, merci pour Deckerk, Mariokart, les colons de Katäne, les prises de têtes et les fous rires... Je vous remercie humblement.

Il faudrait plus que quelques lignes pour remercier à la juste mesure tous les doctorants/étudiants que j'ai côtoyé et avec qui j'ai tant de bons souvenirs en commun. J'adresse mes remerciements particuliers à ces quelques personnes parce que vous avez beaucoup compté pour moi (y'a pas d'ordre !) : Mademoiselle Christelle Briois, Monsieur Gontran Leyssens, Mademoiselle Isabelle Caplain, Monsieur Guillaume Vanhove, Monsieur Jérôme Delhaye, Monsieur Jérôme Thiebaud, Mademoiselle Sabine Crunaire, Mademoiselle Carole Aghnatos, Monsieur Guillaume Falgayrac, Monsieur Antoine Thiriez, Mademoiselle Corinne Sueur et Mademoiselle Benoîte Lefort.

Je tiens à citer et remercier Madame Valérie Vilain et Madame Sylvie Gosselin pour leur bonne humeur durant tous ces midis passés à manger ensemble. J'exprime également mes sincères remerciements à Monsieur Patrick Bartier, qui fait partie de ces personnes profondément humaines et gentilles qui sont si agréables à côtoyer sur un lieu de travail.

☞ SOMMAIRE ☜

INTRODUCTION GENERALE	p 01
Liste des abréviations.....	p 04

CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

I.A. Les « dioxines »	p 06
I.A.1. Définitions.	P 06
I.A.1.a. Définition de la famille des « dioxines »	p 06
I.A.1.b. Facteurs d'équivalence de toxicité.....	P 07
I.A.1.c. Impacts sanitaires des PCDD/F.	p 08
I.A.1.d. Propriétés physico-chimiques des PCDD/F.	p 09
I.A.1.e. Valeurs d'exposition et dose journalière tolérable.	P 11
I.A.2. Emissions et voies de formation des PCDD/F.	p 12
I.A.2.a. Evaluation des émissions des PCDD/F.	p 13
(i) Emissions de la Communauté Européenne	p 13
(ii) Emissions en France	p 15
I.A.2.b. Voies de formation des PCDD/F.....	p 16
I.A.3. L'incinération des déchets ménagers.....	P 17
I.A.3.a. Schéma d'une UIOM.	P 18
I.A.3.b. Formation des PCDD/F dans une UIOM.....	P 20
I.A.3.c. Un système multiphasique complexe.....	P 20
(i) Composés inorganiques gazeux.....	P 20
(ii) Composés organiques gazeux.	P 21
I.A.3.d. Caractéristiques physico-chimiques des cendres volantes d'UIOM.	p 22
(i) Eléments constituant les cendres volantes d'UIOM.	p 22
(ii) Composés organiques adsorbés sur les cendres volantes d'UIOM.	p 23
I.A.3.e. Répartition gaz/particules des PCDD/F.....	p 23
I.A.4. L'agglomération des minerais de fer.....	P 24
I.A.4.a. Principe d'une chaîne d'agglomération des minerais.	P 25
I.A.4.b. Formation des PCDD/F dans les procédés d'agglomération.....	p 25
I.B. Synthèse hétérogène par précurseurs.	P 25
I.B.1. Influence de la nature du précurseur.....	P 26
I.B.1.a. Chlorophénols.	P 26
I.B.1.b. Chlorobenzènes.	P 28
I.B.1.c. Autres précurseurs cycliques.	P 28
I.B.1.d. Précurseurs à deux atomes de carbone.	P 31
I.B.2. Influence des paramètres expérimentaux.	P 32

I.B.2.a. Influence de la nature de la matrice solide.	P 32
I.B.2.b. Influence de la température.	P 33
I.B.4. Propositions de mécanismes.	p 34
I.B.5. Corrélations entre les concentrations des précurseurs et la concentration des PCDD/F.	p 37
I.B.6. Conclusions sur la synthèse par précurseurs.	p 39
I.C. Synthèse hétérogène de novo.	P 41
I.C.1. Influence de la source de carbone.	P 41
I.C.2. Influence de la nature de la matrice solide.	P 43
I.C.3. Influence de la composition de la phase gazeuse.	P 45
I.C.3.a. Influence de la source de chlore.	p 45
I.C.3.b. Influence de l'eau.	p 46
I.C.3.c. Importance du dioxygène gazeux.	P 46
I.C.4. Influences de la température et du temps de séjour.	P 47
I.C.4.a. Domaine de température.	P 47
I.C.4.b. Importance du temps de séjour.	P 48
I.C.5. Mécanismes proposés pour la SdN.	P 48
I.C.6. Rendements massiques de la SdN publiés dans la littérature. ...	P 51
I.C.7. Importance relative entre la SdN et la voie par précurseurs. ..	P 52
I.C.8. Conclusions sur la SdN.	P 53
I.D. Le chlorure cuivrique et ses rôles dans la formation des PCDD/F.	p 55
I.D.1. Rôle du cuivre dans la gazéification du carbone (SDN).	P 55
I.D.2. Déchloration par le cuivre.	P 57
I.D.3. Chloration par le cuivre.	P 58
I.D.4. Réaction de Deacon.	P 59
I.D.5. Stabilité thermique de CuO, CuCl et de CuCl ₂	P 61
I.E. Inhibition chimique des PCDD/F.	p 62
I.E.1. Ajout de composés soufrés.	P 62
I.E.2. Ajout de composés azotés.	P 63
I.E.3. Ajout de composés azotés et soufrés.	P 64
I.E.4. Ajout d'adsorbants basiques.	P 64
I.E.5. Difficultés de mise en œuvre des techniques d'abattements primaires.	P 65
I.E.5.a. Perturbations liées à l'effet mémoire.	P 65
I.E.5.b. Difficultés d'adaptation des expériences de laboratoire aux incinérateurs.	P 65
I.E.6. Conclusions sur l'inhibition chimique.	P 66
I.F. Conclusions sur l'étude bibliographique.	P 67
I.G. Objectifs des travaux de thèse.	P 69

CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES.

II.A. Les tubes scellés.....	p 72
II.A.1. Etude bibliographique.....	P 72
II.A.1.a. Etude de la déchloration et de la destruction des PCDD/F et de leurs précurseurs.....	P 72
II.A.1.b. Etude des réactions de formation des PCDD/F.....	p 74
II.A.1.c. Conclusion.....	P 74
II.A.2. Protocole expérimental.....	p 77
II.A.2.a. Préparation des tubes.....	P 77
II.A.2.b. Introduction des réactifs.....	P78
II.A.2.c. Scellage des tubes.....	P 78
II.A.2.d. Traitement thermique.....	P 79
II.A.2.e. Analyses.....	P 79
II.A.3. Paramètres expérimentaux.....	P 79
II.A.3.a. Teneur en dioxygène dans les réacteurs.....	p 80
II.A.3.b. Condensation d'eau dans les tubes lors du scellage.....	P 81
II.A.3.c. Pression dans les tubes lors du traitement thermique.....	P 81
II.A.3.d. Vitesses de chauffe et de refroidissement des tubes.....	P 82
II.B. Réacteur à lit fixe.....	P 85
II.C. Analyse des composés organiques.....	P 86
II.C.1. Présentation des chromatographes utilisés.....	P 86
II.C.1.a. Chromatographe HP 5890 (identification).....	P 86
II.C.1.b. Chromatographe HP-6890 (quantification).....	P 87
II.C.2. Analyses de composés organiques mis en solution.....	P 89
II.C.3. Répétabilité des injections par seringue.....	P 90
II.C.4. Analyses de la phase gazeuse en ligne (réacteur à lit fixe)....	P 91
II.C.5. Détermination de la réponse du DIF aux composés organiques étudiés.....	P 92
II.C.6. Limites de détection du DIF.....	p 93
II.D. Analyses des oxydes de carbone dans les tubes scellés.....	p 95

**CHAPITRE III - SYNTHÈSE HÉTÉROGÈNE PAR PRÉCURSEURS ET ÉTUDE DE LA
DECOMPOSITION THERMIQUE DES PCDD/F.**

III.A. Évaluation du protocole expérimental pour l'analyse des composés organiques.	P 98
III.A.1. Récupération des composés organiques par solubilisation...	P 98
III.A.2. Quantification des composés organiques : tests de répétabilité. .	p 100
III.B. Réactivité du 2CP en présence de CuCl_x à 350°C.	p 103
III.B.1. Conditions expérimentales.	p 103
III.B.2. Dégradation du 2CP et distribution qualitative des composés identifiés.....	P 104
III.B.2.a. Dégradation du 2CP.....	p 105
III.B.2.b. Distribution qualitative des composés formés à partir de 2CP en absence de cuivre	p 106
III.B.2.c. Distribution qualitative des composés formés à partir de 2CP en présence de CuCl_x	p 108
III.B.2.d. Comparaison des distributions qualitatives des composés Formés à partir de la dégradation thermique du 2CP avec et sans Cuivre.....	p 112
III.B.3. Formation des polychlorophénols.	p 112
III.B.4. Formation des PCDD/F.....	p 114
III.B.4.a. Formation des PCDD/F en absence de CuCl_x	p 114
III.B.4.b. Formation des PCDD/F en présence de CuCl_x	p 116
III.B.4.c. Distribution des congénères formés en présence de CuCl_x	p 117
III.B.4.d. Corrélation entre les PCDD et les polychlorophénols.	p 119
III.B.5. Formation des chlorobenzènes.	P 121
III.B.5.a. Formation des PCBz en présence de CuCl_x	p 121
III.B.5.b. Distribution des PCBz formés en présence de CuCl_x	p 122
III.B.5.c. Corrélation entre la formation des PCBz et celles des PCDD. .	p 123
III.B.6. Tétrachloroéthène et tétrachlorocyclopentènedione.	P 124
III.B.6.a. Tétrachloroéthène.	P 124
III.B.6.b. Tétrachlorocyclopentènedione.	P 126
III.B.7. Bilans en atomes de carbone et de chlore	p 127
III.B.7.a. Bilans en atomes de carbone.....	p 127
(i) 2CP sans cuivre	p 127
(ii) 2CP en présence de chlorure cuivrique	p 128
(iii) 2CP en présence de chlorure cuivreux (éq. en cuivre). .	P 129
III.B.7.b. Origines potentielles du déficit en « carbone organique ».	p 129
III.B.7.c. Bilans chlore « organique ».	p 134
III.B.8. Conclusions sur la réactivité du système 2CP/ CuCl_x	p 135
III.C. Influence de la température sur la réactivité du système 2CP/CuCl_2.	P 137
III.C.1. Dégradation du 2CP et formation des polychlorophénols	p 137

III.C.1.a. Dégradation du 2CP.....	p 137
III.C.1.b. Formation des PCPOH.....	p 148
III.C.2. Formation des PCDD.	p 140
III.C.2.a. Somme des PCDD.....	p 140
III.C.2.b. Evolution du degré de chloration des PCDD.	p 142
III.C.3. Formation des chlorobenzènes.	P 143
III.C.3.a. Somme des chlorobenzènes.	P 143
III.C.3.b. Evolution de la chloration des chlorobenzènes.	P 143
III.C.4. Formation d'autres composés organiques.	P 145
III.C.4.a. Tétrachloroéthène.	P 145
III.C.4.b. Tétrachlorocyclopentènedione.	P 147
III.C.5. Bilans en carbone et chlore « organiques ».....	p 148
III.C.5.a. Bilan en carbone « organique ».....	p 148
III.C.5.b. Bilan en chlore « organique ».....	p 149
III.C.6. Conclusions sur l'influence de la température.....	P 150
III.D. Influence de trois oxydes métalliques sur la réactivité du système 2CP/CuCl₂ à 350°C.	p 151
III.D.1. Dégradation du 2CP et formation des polychlorophénols.	p 152
III.D.1.a. Disparition du 2CP.	p 152
III.D.1.b. Formation des polychlorophénols.	p 154
<i>(i) En absence de chlorure cuivrique.</i>	<i>P 154</i>
<i>(ii) En présence de chlorure cuivrique.</i>	<i>P 155</i>
III.D.2. Formation des PCDD/F.....	p 156
III.D.2.a. Formation des PCDD/F en absence de chlorure cuivrique.	P 156
III.D.2.b. Formation des PCDD en présence de chlorure cuivrique.	P 159
<i>(i) Evolution de la chloration des PCDD.</i>	<i>p 160</i>
<i>(ii) Corrélation entre la formation des PCPOH et celle des PCDD. p 161</i>	
III.D.3. Formation des chlorobenzènes.	P 165
III.D.4. Autres composés organiques.	P 168
III.D.4.a. Tétrachloroéthène.	P 168
III.D.4.b. Hexachloroéthane.	P 170
III.D.4.c. Tétrachlorocyclopentènedione.	P 172
III.D.6. Conclusions.	P 174
III.E. Etude des processus de dégradation hétérogènes des PCDD/F.	p 177
III.E.1. Etude préliminaire en réacteur à lit fixe.	P 177
III.E.2. Etude de la dégradation thermique de l'O8CDD en tubes scellés. ..	p 178
III.E.2.a. Réactivité de l'O8CDD en absence de CuCl _x	p 179
III.E.2.b. Réactivité de l'O8CDD en présence de CuCl _x	p 179
III.E.3. Etude de la dégradation thermique de la 2-M1CDD en présence de CuCl_x.....	p 182
III.E.3.a. Réactivité de la 2-M1CDD en absence de cuivre à 350°C.	p 182
III.E.3.b. Chloration de la 2-M1CDD par CuCl _x à 350°C.....	p 183
III.E.3.c. Produits formés lors de la dégradation de la 2-M1CDD. ..	p 184
III.E.5. Dégradation des PCDF en présence de CuCl₂.	P 188
III.E.5.a. Chloration du DBF par CuCl ₂	P 189

III.E.5.b. Produits organiques formés lors de la dégradation thermique des PCDF	P 189
III.E.6. Proposition de mécanismes de dégradation des PCDD.	p 190
III.E.7. Conclusions sur la dégradation thermique des PCDD	p 193
III.F. Résultats préliminaires sur l'inhibition de la formation des PCDD par l'urée.	p 194
III.F.1. Inhibition de la formation des PCDD.	p 195
III.F.2. Impact de l'urée sur la formation des produits de décomposition des PCDD.	p 197
III.F.3. Formation de produits secondaires.	P 198
III.F.4. Conclusion sur l'inhibition par l'urée.	p 199
III.G. Conclusion générale sur la synthèse par précurseurs.	P 200
CHAPITRE IV - SYNTHÈSE DE NOVO (étude préliminaire).	
IV.A. Etude préliminaire en tubes scellés.	p 203
IV.A.1. Conditions expérimentales.	p 203
IV.A.2. Composés identifiés.	P 203
IV.B. Utilisation du réacteur à lit fixe.	P 204
IV.B.1. Conditions expérimentales.	p 204
IV.B.2. Oxydation du carbone.	P 205
IV.B.2.a. Profils de formation de CO et de CO ₂	P 205
IV.B.2.b. Formation des oxydes de carbone : essais de répétabilité.	p 207
IV.B.3. Formation des composés organiques volatils.	P 208
IV.B.3.a. Analyse en ligne des composés organiques volatils.	P 208
IV.B.3.b. Analyse semi-quantitative des composés organiques formés.	P 210
IV.B.3.b. (i) Formation des PCDD/F.	p 211
IV.B.3.b. (ii) Formation des composés organiques chlorés hors PCDD/F.	p 212
IV.B.4. Expériences complémentaires sur la dégradation de l'O8CDF.	p 214
IV.B.5. Analyse des résidus solides par microspectrométrie Raman.	P 214
IV.B.6. Conclusions et perspectives sur la synthèse de novo.	P 218
CONCLUSION GENERALE	p 221
BIBLIOGRAPHIE.	P 226
ANNEXES	p 251

INTRODUCTION

❧ INTRODUCTION ❧

La gestion des déchets est un problème majeur de notre société de consommation. Leur enfouissement est considéré comme la moins bonne des solutions, coûteuse en espace, présentant des risques de contamination des sols de l'air et des eaux et n'exploitant pas le potentiel énergétique des déchets. La minimisation de la production, le recyclage et la réutilisation des déchets sont les solutions les plus écologiques mais aussi, sans doute, les plus difficiles à mettre en place. L'incinération des déchets avec récupération d'énergie présente le double avantage de réduire le volume des déchets et de produire de l'énergie thermique potentiellement convertible en énergie électrique. Toutefois, des problèmes d'ordre environnemental persistent en ce qui concerne le devenir des résidus ultimes (mâchefers et cendres volantes collectées) et l'émission des polluants gazeux et particulaires générés par ce type de procédés.

Depuis l'accident de Seveso (1976), l'émission par les procédés industriels de « dioxines » en particulier a fait l'objet d'une forte médiatisation. Cet accident a non seulement déclenché une prise de conscience de la communauté scientifique internationale, soudainement confrontée à de nombreuses questions sur l'évaluation de la pollution, les risques industriels et sanitaires encourus par la population exposée, les précautions à prendre pour les minimiser, mais également une prise de conscience des responsables politiques qui n'étaient pas préparés à gérer une situation aussi préoccupante.

Les « dioxines » font partie de la famille des Polluants Organiques Persistants (POP) définis non pas par leur formule chimique, mais par les propriétés qui les caractérisent : toxicité avérée sur la faune et la santé humaine, persistance dans l'environnement, bioaccumulation et transport à longue distance. La conjugaison de ces propriétés caractéristiques fait de ces polluants une menace préoccupante pour la protection de la santé humaine et la préservation de notre environnement à l'échelle globale.

L'incinération des ordures ménagères a longtemps été la source principale d'émissions de « dioxines ». Cependant, l'application de la réglementation fixant une valeur limite extrêmement basse à l'émission en dioxines pour les installations d'incinérations d'ordures ménagères et celle de déchets industriels spéciaux, a engendré une forte diminution des émissions de ce type de sources. Elle a eu pour conséquence de mettre en avant l'importance relative des émissions d'autres sources canalisées industrielles telles que les installations sidérurgiques et les installations de chauffage par combustion.

Par ailleurs, la connaissance des mécanismes de formation des « dioxines » dans les procédés de combustion hétérogène demeure nécessaire pour développer des techniques d'abattement efficaces. Depuis le début des années 80, les efforts de la communauté scientifique n'ont pas cessé pour établir les processus chimiques responsables de la formation des « dioxines ». Trois voies de formation ont été proposées. De nombreux paramètres influents ont été identifiés et discutés. Toutefois, en raison de la complexité des systèmes étudiés, un manque de connaissances et de nombreuses incertitudes persistent dans les mécanismes de formation et de destruction des « dioxines ».

Les études effectuées au sein de l'Unité Mixte de Recherche « Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère » (PC2A) s'inscrivent dans ce contexte. Elles ont pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des processus physico-chimiques de formation et de destruction des dioxines en vue de leur réduction à la source. Une première thèse, consacrée aux mécanismes de formation en phase gazeuse des dioxines, a été soutenue par C. Briois en 2002. Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse prolongent et complètent les travaux précédents. Ils sont plus particulièrement centrés sur les mécanismes hétérogènes (gaz / solide) de formation et de destruction des « dioxines ».

Ce manuscrit débute par une étude bibliographique. Après une description de la problématique générale des « dioxines », le chapitre I fait l'état actuel des connaissances sur les processus de formation hétérogène par précurseurs et par la synthèse de novo (SdN). Des données concernant le rôle du chlorure cuivrique et l'inhibition chimique sont également regroupées dans cette partie. A partir des conclusions tirées de cette étude bibliographique, nous définissons les objectifs des études expérimentales réalisées dans le cadre de cette thèse.

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales. L'utilisation de la technique des tubes scellés, utilisée de façon intensive pendant la thèse, y est présentée et justifiée. Les paramètres expérimentaux importants de cette méthode sont discutés. La technique du réacteur à lit fixe est ensuite exposée. Les méthodes et outils analytiques sont finalement présentés et critiqués.

Le chapitre III présente successivement les nombreux résultats obtenus sur la synthèse hétérogène par précurseurs. Les résultats expérimentaux concernant la réactivité du 2-chlorophénol en présence de CuCl_2 ou de CuCl à 350°C sont décrits et discutés. Ces données servent de référence pour les deux autres études effectuées sur le système 2-chlorophénol / CuCl_2 concernant d'une part, l'influence de la température et d'autre part, l'influence de l'ajout d'oxydes métalliques. L'étude de la dégradation hétérogène à 350°C de quelques « dioxines » vient ensuite compléter et confirmer certains résultats obtenus sur la synthèse par précurseurs. En dernier lieu, une étude exploratoire sur l'inhibition chimique par l'urée est décrite.

Le chapitre IV regroupe les résultats préliminaires obtenus sur la synthèse hétérogène de novo ainsi que les perspectives dégagées par cette étude.

Partie I.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.A. Les « dioxines ».

I.B. Synthèse hétérogène par précurseurs.

I.C. Synthèse hétérogène de novo.

I.D. Le chlorure cuivrique.

I.E. L'inhibition chimique.

I.F. Conclusions sur l'étude bibliographique.

I.G. Objectifs des travaux de thèse.

De nombreuses idées « reçues » ou erronées sont parfois véhiculées par les médias sur la famille des « dioxines ». Cet ensemble de composés est d'ailleurs souvent assimilé à tort à un seul et unique composé par l'expression « la dioxine ». Le caractère multiple, incertain et complexe des impacts sanitaires engendrés par ces composés, la multiplicité et la variété des sources de formation expliquent probablement la difficulté, pour le 'non initié', d'évaluer les risques sanitaires liés à l'exposition de ces molécules.

La première partie de ce chapitre a pour vocation de présenter les différents aspects de la problématique des « dioxines » : définitions, impacts sanitaires, propriétés physico-chimiques, sources et mécanismes de formation. Les caractéristiques de deux sources importantes d'émission, l'incinération des ordures ménagères et l'agglomération du minerai de fer, sont également décrites. Les parties I.B. et I.C. sont un aperçu de l'état des connaissances sur les deux voies de formation hétérogène des « dioxines » : la synthèse hétérogène par précurseurs et la synthèse de novo. Les résumés d'études bibliographiques sont ensuite reportés sur d'une part, les rôles du chlorure cuivrique dans la formation des PCDD/F et d'autre part, l'inhibition chimique des PCDD/F. Ce chapitre est conclu par les objectifs des travaux de thèse.

I.A. LES « DIOXINES ».

I.A.1. Définitions.

I.A.1.a. Définition de la famille des « dioxines ».

Le terme « dioxines » définit une famille de 217 composés aromatiques tricycliques chlorés :

- les PolyChloroDibenzoDioxines (PCDD),
- les PolyChloroDibenzoFurannes (PCDF).

L'abréviation PCDD/F sera utilisée dans ce manuscrit pour décrire tout ou partie de la famille des « dioxines ».

Les polychlorobiphényles (PCB) sont parfois inclus dans la famille des PCDD/F en raison de certaines similitudes dans les propriétés physico-chimiques et les effets toxicologiques. Ces composés, n'ayant fait l'objet d'aucune étude expérimentale dans le cadre de cette thèse, ont été exclus de la présente étude bibliographique.

Les formules semi-développées de la dibenzodioxine et du dibenzofuranne sont représentées dans la figure [1.01].



Figure [1.01] - Formules semi-développées de la dibenzodioxine et du dibenzofuranne.

Il existe 75 isomères de PCDD et 135 isomères de PCDF différenciés par le nombre et la position des atomes de chlore. Ces différents composés, ou congénères, sont dénombrés dans le tableau [1.01].

Nombre d'atomes de chlore	Nombre d'isomères de PCDD	Nombre d'isomères de PCDF
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Somme des isomères	75	135

Tableau [1.01] - Répartition des congénères des PCDD/F en fonction du nombre d'atomes de chlore.

I.A.1.b. Facteurs d'équivalence de toxicité.

Parmi les 210 congénères de PCDD/F, 17 isomères possédant quatre atomes de chlore aux positions 2,3,7 et 8 sont considérés comme toxiques. Le degré de toxicité est attribué par comparaison à la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (cf. figure [1.01] pour le positionnement des atomes de chlore), isomère établi comme étant le plus toxique. Le tableau [1.02] donne les facteurs d'équivalence de

toxicité (I-TEF : International Toxic Equivalent Factor) de ces 17 congénères (Organisation Mondiale pour la Santé, OMS, 1997).

Groupe	Isomères	I-TEF
T4CDD	2,3,7,8	1,000
P5CDD	1,2,3,7,8	1,000
H6CDD	1,2,3,4,7,8	0,100
	1,2,3,6,7,8	0,100
	1,2,3,7,8,9	0,100
H7CDD	1,2,3,4,6,7,8	0,010
O8CDD	1,2,3,4,6,7,8,9	0,001
T4CDF	2,3,7,8	0,100
P5CDF	1,2,3,7,8	0,050
	2,3,4,7,8	0,500
H6CDF	1,2,3,4,7,8	0,100
	1,2,3,6,7,8	0,100
	1,2,3,7,8,9	0,100
	2,3,4,6,7,8	0,100
H7CDF	1,2,3,4,6,7,8	0,010
	1,2,3,4,7,8,9	0,010
O8CDF	1,2,3,4,6,7,8,9	0,001

Tableau [1.02] - Facteurs d'équivalence de toxicité des 17 congénères de PCDD/F considérés comme toxiques.

La charge toxique équivalente d'un échantillon est exprimée en masse « équivalent toxique » et, plus couramment, en gramme : « g I-TEQ » (I-TEQ pour International Toxic Equivalent Quantity). Cette charge toxique est calculée en additionnant les masses de chaque isomère toxique pondérées par le facteur I-TEF correspondant.

I.A.1.c. Impacts sanitaires des PCDD/F.

Les PCDD/F sont de puissants cancérigènes chez les animaux (OMS). Mais seule la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine est classée comme « **cancérigène humain connu** » par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Néanmoins, elle n'atteint pas le matériel génétique et le risque de cancer serait

négligeable en-dessous d'un certain degré d'exposition (OMS). Les PCDD/F sont également de puissants promoteurs de tumeurs induites par d'autres cancérigènes (Wissing, 1998).

Une exposition à court terme, à des teneurs élevées en PCDD/F, peut être à l'origine de lésions cutanées (chloracné et formation de taches sombres sur la peau par exemple) ainsi que d'une altération de la fonction hépatique (OMS). Des expositions prolongées entraînent une atteinte du système immunitaire, la perturbation du développement du système nerveux ainsi que des troubles du système endocrinien et de la fonction de reproduction. Le fœtus et le nouveau-né seraient particulièrement sensibles à ces effets (OMS).

Le mode d'action des PCDD/F dans le corps humain est **similaire à celui d'une hormone**. L'impact des « dioxines » sur le milieu biologique se fait par l'intermédiaire d'un récepteur protéique cytoplasmique : **ArH** (Aromatic Hydrocarbon Receptor). La liaison avec le récepteur ArH permet aux PCDD/F le passage vers le noyau cellulaire. Le complexe ainsi formé agit comme facteur de transcription au niveau de la région promotrice de nombreux gènes. La toxicité plus ou moins aiguë des PCDD/F est liée à **leur affinité variable pour le récepteur ArH** (Wissing, 1998). Les différences de sensibilité aux PCDD/F entre les espèces humaine et animale s'expliquent par une plus faible affinité du récepteur ArH humain à ces composés (Maghuin et coll., 1999). Wissing (1998) insiste sur le caractère « incertain » des résultats concernant l'impact sanitaire des PCDD/F en raison des **difficultés caractérisant la réalisation d'études épidémiologiques probantes**. Les effets des PCDD/F ne sont souvent visibles qu'à long terme, voire d'une génération à l'autre. Des possibilités d'effets confondants et de synergie avec d'autres molécules ne peuvent pas être exclues.

I.A.1.d. Propriétés physico-chimiques des PCDD/F.

La menace sanitaire engendrée par les PCDD/F est aggravée par leurs propriétés physico-chimiques. Shiu et coll. (1988) ont mesuré et collecté dans la littérature un grand nombre de valeurs concernant ces propriétés. Le tableau [1.02] regroupe quelques-unes de ces données : point de fusion, solubilité, répartition octanol-eau et pression de vapeur saturante.

	Point de fusion (°C)	Solubilité (eau) µg/L	Répartition octanol - eau Log Kow	Pression de vapeur saturante P _s (Pa)
DIBENZODIOXINE	123	871 (25°C)	4,3	5,5.10 ⁻²
(1-) M1CDD	106	417 (25°C)	4,75	1,2.10 ⁻²
(2-) M1CDD	89	298 (25°C)	5,00	1,7.10 ⁻²
(2,3-) D2CDD	164	14,9 (25°C)	5,60	3,9.10 ⁻³
(2,7-) D2CDD	210	3,75 (25°C)	5,75	1,2.10 ⁻³
(2,8-) D2CDD	151	16,7 (25°C)	5,60	1,4.10 ⁻³
(1,2,4-) T3CDD	129	8,41 (25°C)	6,35	1.10 ⁻³
(1,2,3,4-) T4CDD	190	0,63 (25°C)	6,60	6,4.10 ⁻⁶
(1,2,3,7-) T4CDD	175	0,42 (20°C)	6,90	1.10 ⁻⁶
(1,3,6,8-) T4CDD	219	0,32 (20°C)	7,10	7.10 ⁻⁷ < < 5,4.10 ⁻⁴
(2,3,7,8-) T4CDD	305	0,00791 < < 0,2 (25°C)	6,80	9,8.10 ⁻⁸ < < 4,5.10 ⁻⁶
(1,2,3,4,7-) P5CDD	196	0,118 (20°C)	7,40	8,8.10 ⁻⁸
(1,2,3,4,7,8-) H6CDD	273	0,00442 (20°C)	7,80	5,1.10 ⁻⁹
(1,2,3,4,6,7,8-) H7CDD	265	0,0024 (20°C)	8,00	7,5.10 ⁻¹⁰
O8CDD	332	0,000074 < < 0,0004 (20°C)	8,20	1,1.10 ⁻¹⁰ < < 8,7.10 ⁻⁶

Tableau [1.02] - Point de fusion, solubilité, répartition octanol - eau et pression de vapeur saturante pour quelques congénères des PCDD (Shiu et coll., 1988).

Pour de faibles températures, les PCDD/F en phase gazeuse vont se condenser en raison de leur point de fusion élevé et de leur faible valeur de pression de vapeur saturante. Les PCDD/F vont alors s'adsorber sur la matière particulaire en suspension dans l'atmosphère ou encore sur les particules (cendres volantes, par exemple) émises simultanément par la plupart des sources industrielles (Kaupp et McLachlan, 2000). L'adsorption des PCDD/F sur des particules accroît alors considérablement leur capacité de transport dans l'atmosphère, transférant la pollution par les dioxines de l'échelle régionale à une échelle globale. A titre d'exemple, Lohman et Seigneur (2001) ont modélisé la dispersion atmosphérique de PCDD/F émis par les principales sources industrielles. Pour la plupart des sources, la fraction des PCDD/F déposée à moins de 100 km du point d'émission est typiquement inférieure à 10 % des émissions totales.

Le devenir atmosphérique des PCDD/F est mal connu. De nombreuses études expérimentales ou de simulations numériques se sont attachées à déterminer

l'importance des différents puits tels que les phénomènes de dépôt ou de l'action oxydante de l'atmosphère (Eitzer et Hites, 1989 ; Kwok et coll., 1994 ; Pennise et Kamens, 1996 ; Lohman et Seigneur, 2001 ; Ogura et coll., 2003).

La chaîne alimentaire dont le maillon ultime est l'homme, se trouve contaminée lorsque les PCDD/F sont ingérés par certains animaux par le biais de végétaux ou de sols pollués par dépôt. Peu solubles dans l'eau et lipophiles (cf. coefficient de partage Log Kow, tableau [1.02]), les PCDD/F s'accumulent dans les tissus adipeux et ne sont pas éliminés par excrétion urinaire (Wissing, 1998). On observe alors un phénomène de **bioaccumulation** : les organismes vivants constituant une chaîne alimentaire présentent des teneurs croissantes en polluants selon leur place dans la chaîne alimentaire (Keck et Vernus, 2005).

I.A.1.e. Valeurs d'exposition et dose journalière tolérable.

L'exposition humaine provient à plus de **90 % de l'alimentation** : lait, viandes et poissons (OMS). Le taux d'absorption cutanée est assez limité car les dioxines sont surtout solubles dans les triglycérides et beaucoup moins dans les phospholides et autres lipides à tête polaire dont la peau est essentiellement constituée (Maghuin et coll., 1999).

Une **dose journalière tolérable (DJT)** a été fixée par l'OMS à la valeur de **4 pg/kg** de poids corporel avec, pour objectif, la diminution à la valeur de **1 pg/kg** de poids corporel. La valeur actuelle a été obtenue en divisant par 1000 la dose sans effet toxique apparent chez l'animal le plus sensible (Maghuin et coll., 1999). Les niveaux moyens actuels d'exposition dans les pays industrialisés se situent entre **1 et 3 pg / kg** de poids corporel (OMS).

Maghuin et coll. (1999) ont fourni des valeurs indicatives des concentrations en PCDD/F le long de la chaîne alimentaire :

- ➔ Herbes à proximité d'un incinérateur : 1 à 50 pg/g de matière sèche,
 - ➔ Lait des vaches : 0,5 à 50 pg/g de matière sèche,
 - ➔ Lait maternel : 20 à 30 pg/g (pays industrialisés),
 - ➔ Nourrisson (alimentation la plus contaminée) 150 à 400 pg/kg de poids corporel.

Il est surprenant de constater les hauts niveaux de contamination du lait maternel. A titre de comparaison, le lait de vache est considéré comme impropre à la consommation dès que la valeur de **6 pg/g** de graisse est atteinte (Wissing,

1998). Les nourrissons nourris au lait maternel constituent donc la population la plus sensible mais également la plus exposée. Hours (2000) précise toutefois que l'allaitement n'est pas à déconseiller en raison de la durée extrêmement courte de la période d'allaitement et des avantages très importants qu'il offre.

La stabilité physico-chimique des « dioxines » aggrave les effets liés à leur ingestion. La durée de demi-vie de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine dans le corps humain est approximativement de 7 à 11 ans (Mukerjee, 1998). L'élimination d'une substance à 99 % nécessitant environ 7 demi-vies, il faut donc entre 50 à 70 ans à l'organisme humain pour éliminer une quantité ingérée (Maghuin et coll., 1999).

A la lumière de ces différentes données d'informations, l'application du **principe de précaution** concernant la problématique des PCDD/F apparaît essentielle dans la mesure où les possibilités d'effets graves et irréversibles sont fondées bien que non clairement prouvées scientifiquement (Wissing, 1998).

L'essentiel à retenir.

En résumé, les PCDD/F constituent une famille de 210 composés aromatiques tricycliques chlorés. 17 congénères portant au moins 4 atomes de chlore dans des positions particulières (2,3,7,8-) ont un fort potentiel de toxicité. Les propriétés physico-chimiques des PCDD/F leur permettent de s'accumuler le long de la chaîne alimentaire (bioaccumulation). Ces composés pénètrent dans l'organisme humain majoritairement par le biais de l'alimentation. Ils y persistent pendant de longues périodes (durée de demi-vie de l'ordre de 10 ans).

I.A.2. Emissions et voies de formation des PCDD/F.

Cette partie vise à répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les sources d'émission de PCDD/F en Europe et en France ?
- Quelles sont les voies de formation des « dioxines » ?

I.A.2.a. Evaluation des émissions des PCDD/F.

I.A.2.a.(i) Emissions de la Communauté Européenne.

Le tableau [1.03] permet de comparer les différentes sources d'émissions de PCDD/F dans la Communauté Européenne entre les années 1985 et 2005 (g I-TEQ/an). Ce tableau est tiré des résultats finaux de l'Inventaire Européen sur les Emissions Atmosphériques de Dioxines (Quass et coll., 2004).

La source historiquement la plus importante est l'incinération d'ordures ménagères. Toutefois, à l'heure actuelle, les sources industrielles principales d'émission de PCDD/F en Europe sont les procédés d'agglomération des industries métallurgiques.

Les émissions liées aux sources non industrielles (notamment les installations de chauffage résidentiel) pourraient rapidement dominer les émissions annuelles de PCDD/F en Europe.

Certaines sources diffuses deviennent préoccupantes. L'exemple de l'incinération sauvage de déchets étudiée par Gullet et coll. (2001) est le plus frappant. L'Agence de Protection de l'Environnement Américaine (EPA) estime que les émissions de PCDD/F liées aux feux domestiques aux Etats Unis pourraient atteindre la quantité impressionnante de 1000 g I-TEQ/an. Des données précises sur les émissions de PCDD/F par cette source sont particulièrement difficiles à obtenir.

Il est clair que les stratégies de réduction des PCDD/F adoptées par les états membres de la Communauté Européenne ont remporté un succès appréciable. Toutefois, certains problèmes persistent (manque de données à l'émission pour certaines sources et/ou pour certains pays, et persistances d'émissions particulièrement importantes sur certains sites industriels) et d'autres challenges pourraient surgir avec l'élargissement de la Communauté Européenne.

Sources	Estimation	Estimation 2005	
	maximale 1985 g I-TEQ	Minimale g I-TEQ	Maximale g I-TEQ
Centrales électriques (combustibles fossiles)	666	50	67
Chauffage résidentiel	Bois	989	969
	Charbon	900	337
Combustions dans l'industrie	238	39	78
Procédés d'agglomération du minerais (industrie métallurgique)	1 650	387	470
Production de zinc	450	20	20
Production de cuivre	29	15	17
Production d'aluminium	65	21	60
Cimenterie	21	14	50
Récupération de métaux par brûlage de câbles	750	40	50
Four électrique des aciéries	120	141	172
Autres : fonderie de métaux non ferreux	50	38	72
Autres procédés d'agglomération et de traitement de matériaux spéciaux	200	1	1
Préservation du bois	390	118	310
Transport routier	262	41	60
Incinération des déchets ménagers et municipaux (combustion légale)	4 000	178	232
Incinération des déchets ménagers et municipaux (combustion illégale)	200	116	187
Incinération des déchets industriels (déchets spéciaux)	300	16	45
Incinération des déchets hospitaliers	2 000	51	161
Crémation : incinération de corps	28	13	22
<i>Total des sources</i>	13 690	1 963	3 752
Sources industrielles	10 539	1 011	1 495
Sources non industrielles	3 151	952	2 257

Tableau [1.03] - Inventaire des sources d'émissions de PCDD/F en Europe entre 1985 et 2005 (d'après Quass et coll., 2003).

I.A.2.a. (ii) Emissions de la France.

Les données présentées dans le tableau [1.04] concernent les émissions par secteur pour la France métropolitaine de 1990 à 2003 ; elles sont issues des données du Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA/CORALIE/format SECTEN, mise à jour février 2004). Les valeurs pour l'année 2003 sont une estimation préliminaire de la mise à jour disponible la plus récente (mai 2005).

Année	Transfor- mation énergie	Industrie manufac- turière	Résidentiel / tertiaire	Agriculture sylviculture	Transport routier	Autres Transports	Total
	g I-TEQ / an						
1990	836	844	49	1,7	9,2	0,1	1741
1991	905	823	57	1,6	9,0	0,1	1796
1992	956	804	49	1,4	9,0	0,1	1820
1993	933	891	47	1,4	8,4	0,1	1881
1994	865	969	38	1,4	7,7	0,1	1882
1995	732	902	42	1,5	6,8	0,2	1684
1996	676	743	45	1,5	6,1	0,2	1471
1997	402	588	37	1,5	5,5	0,2	1034
1998	388	502	37	1,5	4,9	0,2	934
1999	287	291	36	1,4	4,5	0,2	621
2000	268	219	34	1,3	4,0	0,2	526
2001	220	151	35	1,4	3,5	0,2	411
2002	197	147	31	1,4	3,1	0,2	380
2003	111	134	32	1,5	2,7	0,2	281

Tableau [1.04] - Evolution des émissions de PCDD/F en France métropolitaine de 1990 à 2003 par secteur et en g I-TEQ/an (CITEPA/CORALIE/format SECTEN, 2004).

Les secteurs prépondérants en France sont l'industrie manufacturière et la transformation de l'énergie. La forte diminution des émissions de PCDD/F depuis 1990 s'explique par les progrès réalisés dans les domaines de l'incinération des ordures ménagères et de la sidérurgie (en particulier les procédés d'agglomération). La part de l'incinération des déchets est passée de 74 % des émissions totales en 1990 à 69 % en 2002 malgré une diminution de 79 % des émissions de cette source. L'incinération des déchets (avec récupération

d'énergie) représente 99 % des émissions du secteur de la transformation d'énergie. L'incinération des déchets sans récupération d'énergie représente environ 45 % des émissions de l'industrie manufacturière. La part de la sidérurgie/métallurgie dans les émissions totales de la France métropolitaine est passée de 22 % en 1990, à 14 % en 2001 et à 21 % en 2002 ; dans le même temps, les émissions de cette source ont diminué de 80 %.

I.A.2.b. Voies de formation des PCDD/F.

Les points communs à toutes les sources d'émissions de PCDD/F (tableaux [1.03] et [1.04]) sont la présence d'une source de chaleur et, évidemment, de sources de carbone, d'oxygène et de chlore. A partir de ces conditions nécessaires, la formation des PCDD/F peut s'expliquer par trois voies (Tuppurainen et coll., 1998 ; Olie et coll., 1998 ; McKay, 2002 ; Stanmore, 2004) :

- 1 ► voie homogène à partir de précurseurs gazeux,
- 2 ► voie hétérogène à partir de précurseurs gazeux réagissant à la surface de cendres volantes,
- 3 ► voie hétérogène à partir du carbone imbrûlé contenu dans les cendres volantes et différents gaz inorganiques (typiquement O₂, HCl ou Cl₂).

Un précurseur, ou prédiioxine, est un composé organique qui, sous certaines conditions (température, présence de métaux...), peut réagir et permettre la formation des PCDD/F. La voie de synthèse à partir de carbone imbrûlé est nommée **synthèse de novo** (SdN). Ce nom provient de sa découverte après celle des voies de synthèse par précurseurs. La figure [1.02], adaptée d'après Stanmore (2004), présente de façon schématique ces trois voies de formation.

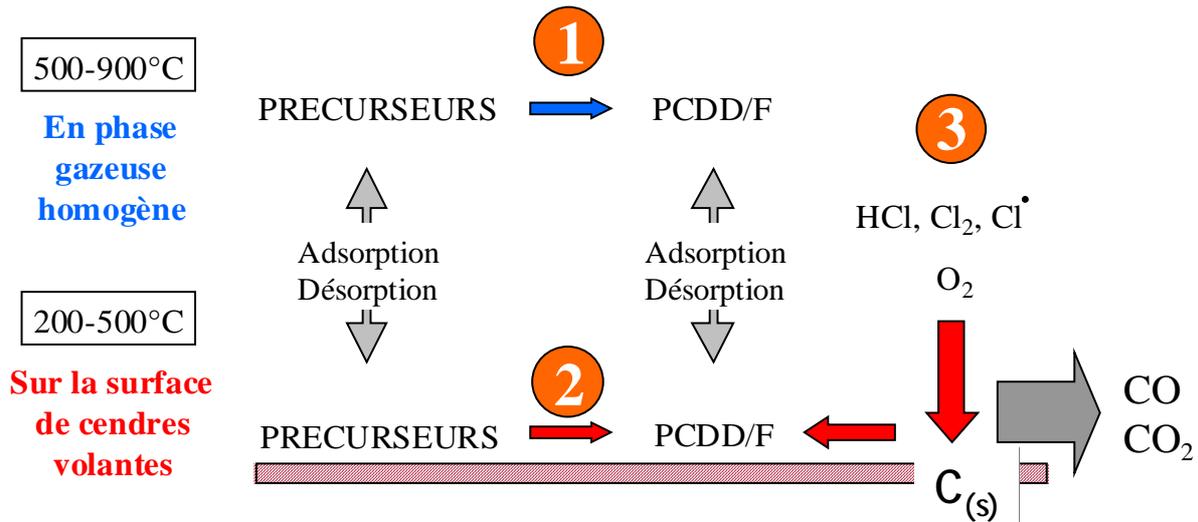


Figure [1.02] - Représentation schématique des trois voies de formation des PCDD/F (adaptée d'après Stanmore (2004)).

- 1 : Voie homogène par précurseurs (phase gazeuse).
- 2 : Voie hétérogène par précurseurs.
- 3 : Synthèse de novo (à partir de carbone imbrulé).

La voie homogène en phase gazeuse par précurseurs a déjà fait l'objet d'une thèse au PC2A cofinancée par l'ADEME et la région Nord-Pas-De-Calais (Briois, 2002). Cette voie ne sera donc pas incluse dans la présente étude bibliographique. Pour plus d'informations, il convient de se reporter aux différentes publications issues de cette thèse (Briois, 2002 ; Sawerysyn et coll., 2004 ; Briois et coll., 2005). La voie homogène en phase gazeuse, comparée aux voies hétérogènes, est généralement considérée comme une voie minoritaire, d'importance négligeable dans les émissions de PCDD/F. Les deux voies de synthèse hétérogène ont fait chacune l'objet d'une étude bibliographique détaillée (parties I.B. et I.C.). La controverse actuelle concernant l'importance relative entre ces deux voies de formation est décrite dans la partie I.C.7.

I.A.3. L'incinération des déchets ménagers.

Avant la fin des années 1990, l'incinération des ordures ménagères était la principale source d'émission des PCDD/F dans les pays industrialisés. La majorité des études de laboratoire sur les mécanismes de formation (parties I.B., I.C. et I.D.) des « dioxines » a donc été appliquée aux conditions de fonctionnement propres aux Usines d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM). La découverte des trois voies de formation des PCDD/F est issue des recherches sur cette source,

suite à la découverte par Olie et coll. en 1977 de la présence de PCDD/F dans les émissions d'une UIOM en Hollande. Cette partie présente des informations relatives à la formation des PCDD/F et aux caractéristiques techniques et physico-chimiques des UIOM.

L'annexe 1 présente les textes réglementaires relatifs aux normes à l'émission de PCDD/F par les UIOM.

I.A.3.a. Schéma d'une UIOM.

La plupart des UIOM actuelles sont conçues selon le même modèle mais comporte quelques variantes dans les systèmes de filtration et/ou de dépollution. La figure [1.03] (Abad et coll., 2002) présente les différentes parties d'une UIOM moderne équipée de plusieurs étages de dépollution des effluents gazeux.

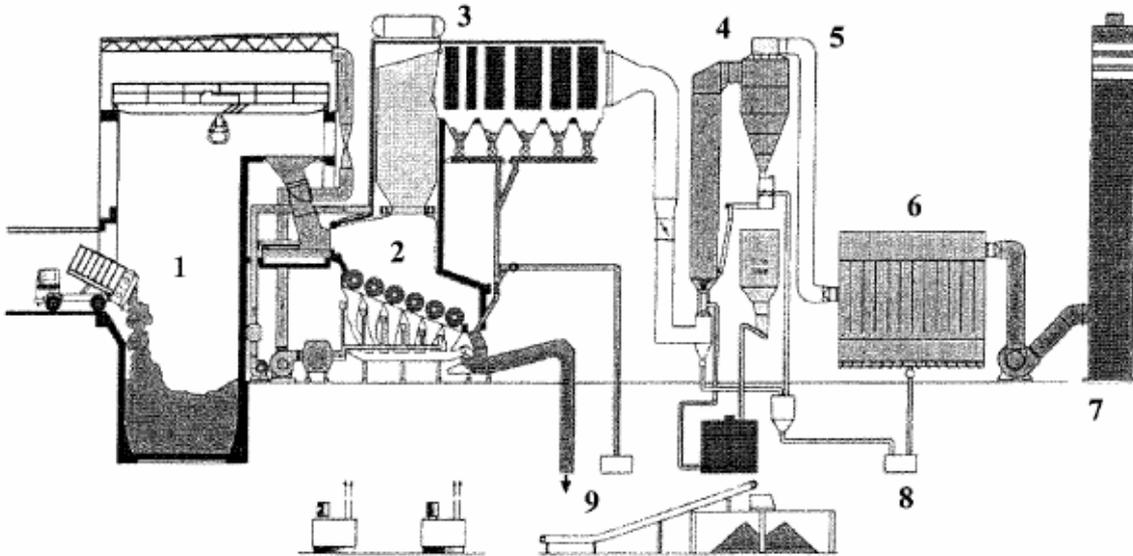


Figure [1.03]- Schéma d'une UIOM (Abad et coll., 2002).

Les différentes parties de l'UIOM présentée sur la figure [1.03] sont :

1. Réservoir à déchets,
2. Four,
3. Chaudière (récupération d'énergie),
4. Injection d'adsorbants (et cyclone),
5. Ajout de carbone activé,
6. Filtres à manches,
7. Cheminée,
8. Traitement des cendres volantes,
9. Traitement des mâchefers.

Des procédés catalytiques d'abattement des NOx et des PCDD/F peuvent également être installés en sortie de filtres à manches.

Les trois systèmes de dépoussiérage utilisés sont les cyclones, les filtres électrostatiques et les filtres à manches. La synthèse hétérogène des PCDD/F pouvant s'opérer dans ces systèmes de filtration, la connaissance des gammes de température et de temps de séjour typiques de ces installations est donc primordiale.

NB :

Cyclone. Le gaz pollué est soumis à un mouvement de rotation. Sous l'influence de la force centrifuge, les particules se dirigent vers les parois du cyclone où elles s'agglomèrent et sont transportées sous l'effet de leur masse dans la trémie du cyclone (Biccochi, 1998). La température dans ce type de filtre peut atteindre 300°C (Le Goux et Le Douce, 1995).

Précipitateur électrostatique (ESP : ElectroStatic Precipitator). Son principe de fonctionnement repose sur les phénomènes physiques de précipitation électrostatique. Les particules sont chargées électriquement par des décharges électriques (typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de kV (Le Goux et Le Douce, 1995) et sont attirées vers des plaques chargées positivement. La température de fonctionnement est généralement de l'ordre de 200 à 350°C (Biccochi, 1978 ; Huang et Buekens, 2001), pour des temps de séjour maximum des cendres volantes de deux heures (Schoonenboom, 1995).

Filtre à manches. Ce filtre est constitué de rangées de manches filtrantes en feutre ou en tissu suspendues dans un caisson. Le gaz pollué traverse les manches et les poussières sont retenues sous forme de couche (Biccochi, 1998). La collecte de poussières se fait périodiquement par soufflage d'air comprimé à l'intérieur des manches. La température peut varier entre 125°C à plus de 260°C (Biccochi, 1998 et Huang et Buekens, 2001) et le temps de séjour des cendres volantes peut atteindre 30 minutes (Stanmore, 2004).

Les particules collectées par ces différents systèmes peuvent avoir des temps de séjour maximums de plusieurs heures en fonction des fréquences de décolmatage alors que les particules non collectées ont des temps de séjour de l'ordre de quelques secondes. L'efficacité de filtration est maximale pour le filtre à

manches et le cyclone est le filtre le moins efficace. Le filtre à manches permet d'obtenir des teneurs en poussières de l'ordre de 3 à 5 mg/Nm³ (Biccochi, 1998).

I.A.3.b. Formation des PCDD/F dans une UIOM.

Il existe trois sources possibles pour l'émission de PCDD/F dans une UIOM :

- apport initial de PCDD/F par les déchets à traiter et subsistant durant l'incinération,
- formation en phase gazeuse homogène par synthèse à partir de précurseurs dans le foyer et la chaudière,
- formation hétérogène par synthèse à partir de précurseurs ou par SdN (synthèse de novo) dans la chaudière et les systèmes de dépollution.

La première possibilité est très limitée en raison d'une part, des concentrations extrêmement faibles en PCDD/F susceptibles d'être introduites avec les déchets ménagers et d'autre part, en raison de la gamme de température élevée atteinte dans le foyer qui permet une élimination importante des composés organiques. Il est couramment admis que la voie de formation en phase gazeuse homogène à partir de précurseurs est minoritaire par comparaison aux voies hétérogènes de formation. Celles-ci sont décrites en détail dans les parties I.B. et I.C.

I.A.3.c. Un système multiphasique complexe.

Les effluents gazeux des UIOM sont chargés en composés inorganiques et organiques gazeux et sont également porteurs de quantités importantes de poussières, ou de cendres volantes, générées pendant la combustion. Cette « soupe » chimique contient tous les éléments nécessaires à la formation des PCDD/F. Certaines caractéristiques physico-chimiques des effluents gazeux des UIOM sont décrites en détail dans cette partie. Elles permettent d'appréhender la complexité des réactions mises en jeu et de mesurer la distance entre le procédé industriel réel et le système simplifié mis en œuvre au laboratoire pour les expériences.

I.A.3.c.(i). Composés inorganiques gazeux.

Le tableau [1.05] fournit la composition typique des effluents gazeux émis en sortie de foyer d'une UIOM (Huang et Buekens, 2000).

Composé chimique	Concentration
O ₂	6-15 %
H ₂ O	8-20 %
CO ₂	5-10 %
CO	10-200 ppm
HCl	10-1500 ppm
Cl ₂	5-50 ppm

Tableau [1.05] - Composition typique des gaz en sortie de foyer d'une UIOM (Huang et Buekens, 2000).

1.A.3.c. (ii). Composés organiques gazeux.

250 composés ont été identifiés et quantifiés dans les effluents gazeux d'une UIOM par Jay et Stieglitz (1995). Ces composés représentent 42 % du bilan en carbone « organique » de la phase gazeuse, le complément (58 %) serait constitué par des hydrocarbures aliphatiques (non individuellement identifiés). La somme des composés identifiés correspond à 525 µg/m³ (la limite allemande à l'émission pour les UIOM était de 10 mg/Nm³ (valeur 1995). Les données correspondantes aux émissions de PCDD/F de cet incinérateur ne sont pas fournies par les auteurs. Le tableau [1.06] fournit une partie de ces résultats.

Composé	Concentration (µg/m ³)	Composé	Concentration (µg/m ³)
Dichlorométhane	20,00	Chlorobenzène	2,11
Chloroforme	2,00	1,3-Dichlorobenzène	0,21
Trichloroéthène	4,00	1,4-Dichlorobenzène	0,51
Tétrachloroéthène	0,16	1,2-Dichlorobenzène	0,02
		1,2,3-Trichlorobenzène	0,07
Toluène	34,00	1,2,4-Trichlorobenzène	0,55
Benzène	15,00	1,2,5-Trichlorobenzène	0,12
		1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	0,30
Phénol	1,40	Tétrachlorobenzène	0,28
2-Chlorophénol	0,53	Pentachlorobenzène	0,42
4-Chlorophénol	1,25	Hexachlorobenzène	0,11
2,4-Dichlorophénol	2,39	Somme des chlorobenzènes	4,70
Trichlorophénol	0,18	Tétrachlorobenzofurane	0,26
2,4,6-Trichlorophénol	9,55	Pentachlorobiphényl	0,16
2,3,5-Trichlorophénol	0,49	Pentachlorobiphényl	0,21
2,3,4-Trichlorophénol	0,48	Hexachlorobiphényl	0,30
3,4,5-Trichlorophénol	0,04	Naphtalène	1,51
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	4,42	Bibenzyl	0,82
Pentachlorophénol	1,92	Fluorène	0,01
Somme des chlorophénols	21,25	Diméthylbiphényl	1,87
Acide benzoïque C₆H₅CO₂H	100,92	Phénanthrène	1,09
		Anthraquinone	0,14
		Fluoranthène	0,19
		Pyrène	0,25

Tableau [1.06] - Concentration (µg/m³) de quelques composés identifiés dans les effluents gazeux d'un incinérateur d'ordures ménagères (Jay et Stieglitz, 1995)

I.A.3.d. Caractéristiques physico-chimiques des cendres volantes d'UIOM.

L'incinération des déchets ménagers produit jusqu'à 30 kg de poussières par tonne de déchets traitée (Kanters, 1996). En sortie de foyer, les cendres volantes sont présentes en concentration comprise entre 1,5 et 5 g/Nm³ (Biccochi, 1998). Des systèmes de rétention permettent d'atteindre les normes fixées en matière de rejets de poussières dans l'atmosphère (cf. partie I.A.3.a.).

Les propriétés des cendres volantes sont très variables selon l'équipement de l'UIOM considérée, les conditions de combustion et, la composition des déchets incinérés. Les diverses études portant sur la caractérisation physico-chimique des cendres volantes d'UIOM présentent donc de grandes différences dans leurs résultats. Les valeurs présentées dans cette étude bibliographique ont simplement pour vocation de donner des ordres de grandeur.

La granulométrie des poussières émises par l'incinération d'ordures ménagères se situe entre 1 µm et 1 mm. Leur surface spécifique varie entre 1 et 15 m²/g (Biccochi, 1998 ; Lino et coll., 2000) et comporte un nombre de sites actifs de l'ordre de 3 à 9.10¹⁸ sites/g (Hell et coll., 2000). Les cendres volantes ont généralement un caractère basique (Hejmar et coll., 1997). Wiles (1996) précise le pH des résidus solides selon le système de dépollution employé :

- ◆ procédés secs ou semi-humides : pH > 12,
- ◆ procédés humides : pH ≈ 10,5.

Cet auteur indique également que les cendres volantes issues des systèmes de dépollution ont une forte solubilité (25 à 80 % en masse) dans l'eau due à la présence de nombreux sels solubles.

I.A.3.d.(i). Eléments constituant les cendres volantes d'UIOM.

Les poussières émises par les UIOM peuvent contenir une large variété de matériaux tels que du carbone imbrûlé, des oxydes métalliques, des silicates, des sels ainsi que de nombreux composés issus de la condensation d'espèces gazeuses (Biccochi, 1998). Le tableau [1.07] regroupe les fractions massiques maximales publiées dans la littérature pour certains éléments constituant les cendres volantes :

Al	C	Ca	Cl	Cu	Fe	K	Mg
14 %	8%	38 %	32 %	≈ 1 %	10 %	8 %	5 %
N	Na	P	Pb	S	Si	Ti	Zn
0,3 %	11 %	3 %	8 %	12 %	34 %	3 %	21 %

Tableau [1.07] - Fractions massiques maximales de quelques éléments constituant les cendres volantes d'UIOM^(*).

(*) Ces valeurs sont issues des publications de Kanters (1996), Schoonenboom (1995), Hejmar et coll. (1997), Hinton et Lane (1991), Addink et coll. (1995ab), Grabic et coll. (2002), Born et coll. (1993b) et Jung et coll. (2004).

I.A.3.d.(ii). Composés organiques adsorbés sur les cendres volantes d'UIOM.

Wikstrom et coll. (2003b) fournissent les concentrations suivantes en composés organiques adsorbés à la surface de cendres volantes d'UIOM collectées dans un filtre électrostatique :

- ◆ PCB : 560 pmol/g,
- ◆ PCBz : 7160 pmol/g,
- ◆ PCPh : 6760 pmol/g,
- ◆ PCDD : 910 pmol/g,
- ◆ PCDF : 520 pmol/g.

D'après Wiles (1996), la masse totale de composés organiques adsorbés sur les cendres volantes est inférieure à 10 mg/g.

I.A.3.e. Répartition gaz/particules des PCDD/F.

La teneur en PCDD/F des cendres volantes d'UIOM varie fortement d'un échantillon à l'autre : de 20 à 11 000 ng/g pour les PCDD et de 9 à 4 400 ng/g pour les PCDF. Les concentrations les plus importantes sont obtenues sur les particules les plus fines (Stanmore, 1994). En cheminée, environ 10 % des PCDD/F émis seraient présents sous forme adsorbée sur les particules (Huang et Buekens, 1995). Mätzing et coll. (2001) ont modélisé la répartition gaz/particules des PCDD/F à partir d'expériences réalisées avec un isomère du H6CDD en incinérateur-pilote. Leurs conclusions sont les suivantes :

- la surface d'adsorption disponible n'est pas le facteur limitant,
- la température et la composition chimique des cendres volantes sont les facteurs les plus importants.

Lors d'expériences réalisées avec un flux de H6CDD et de particules d'UIOM, les auteurs ont observé qu'environ 90 % de l'hexachlorodibenzodioxine sont retrouvés adsorbés sur les particules à température ambiante. La quantité adsorbée atteint 10 % lorsque la température s'élève à 135°C.

I.A.4. L'agglomération des minerais de fer.

L'agglomération des minerais de fer est la première étape de la fabrication de l'acier. L'opération a pour but de fabriquer, à partir d'un mélange de matières recyclées de coproduits sidérurgiques et d'un mélange de minerais de fer fin, un produit synthétique calibré directement utilisable dans les hauts fourneaux. La technique employée est un procédé d'agglomération continu sur chaîne de Dwight-Lloyd (Leblanc et Pons, 2004).

I.A.4.a. Principe d'une chaîne d'agglomération des minerais.

La figure [1.04] présente le schéma d'une installation d'agglomération de minerais de fer (d'après Fischer et coll., 2004).

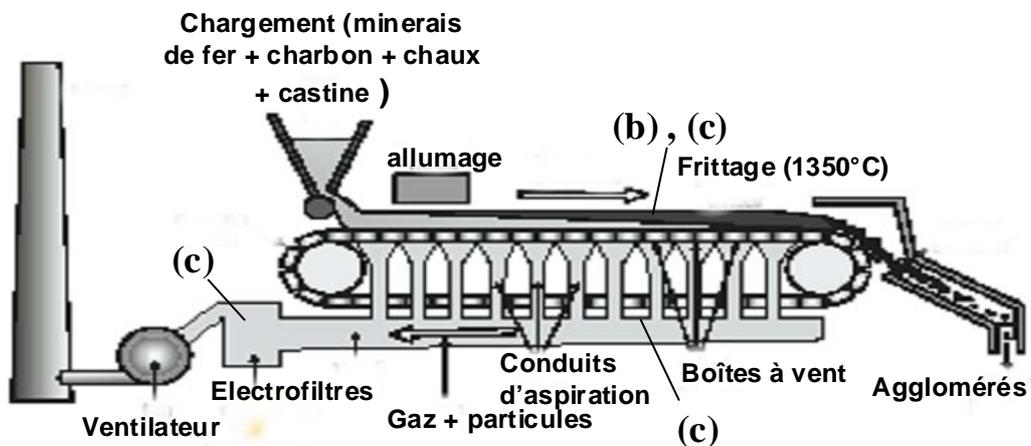


Fig. [1.04] - Schéma d'un procédé d'agglomération de minerais de fer.

(b - Formation en phase gazeuse par voie homogène)

(c - Formation par voies hétérogènes) (d'après Fischer et coll., 2004).

Le principe de fonctionnement de l'agglomération des minerais de fer est comparable à l'action de fumer une cigarette, consistant à forcer le passage d'air à travers un solide combustible en cours de combustion.

I.A.4.b. Formation des PCDD/F dans les procédés d'agglomération.

Les trois voies de formation observées pour les UIOM interviennent également dans les procédés d'agglomération. La figure [1.04] précise les zones du procédé d'agglomération où la formation des PCDD/F peut intervenir et selon quels mécanismes (b : Formation en phase gazeuse par voie homogène, c : Formation par voies hétérogènes).

La formation en phase gazeuse homogène peut être effective dans le front de flamme où la température peut atteindre 1350°C. Le front de flamme est la zone de combustion hétérogène séparant les matériaux agglomérés des matériaux 'crus' (qui vont subir l'agglomération). La formation des PCDD/F par voies hétérogènes peut se produire en aval du front de flamme (zone 'crue'). De plus, l'avancée du front de flamme crée une zone en avant de celui-ci où la température est suffisante pour entraîner la vaporisation des PCDD/F initialement présentes dans les matériaux de départ (Leblanc et Pons, 2004 ; Cieplik et coll., 2003).

Parallèlement à la formation et à la libération des PCDD/F durant le processus d'agglomération, les voies de formation hétérogènes peuvent également se produire dans les installations de traitement des effluents gazeux (Leblanc et Pons, 2004). Les conditions de formation des PCDD/F sont alors proches de celles observées dans une UIOM.

I.B. SYNTHÈSE HÉTÉROGÈNE PAR PRÉCURSEURS.

La synthèse hétérogène par précurseurs est la formation des PCDD/F par réactions entre des composés organiques gazeux et la surface d'un solide (généralement des cendres volantes issues de la combustion hétérogène et collectées par les filtres ou adsorbées sur les parois des canalisations).

Cette voie hétérogène a fait l'objet d'études intensives pour dégager les paramètres influant sur la formation des PCDD/F. Les points suivants sont abordés successivement :

- nature du précurseur,
- nature de la matrice solide,
- influence de la température et du temps de réaction,
- composition de la phase gazeuse,
- propositions de mécanismes.

Une comparaison entre les deux voies de formation hétérogène (synthèse par précurseurs et synthèse de novo (SdN)) est effectuée dans la partie I.C.7.

I.B.1. Influence de la nature du précurseur.

Une multitude de composés organiques est susceptible d'agir en tant que précurseurs de PCDD/F. Il est difficile, voire impossible, d'évaluer la contribution de chacun de ces précurseurs potentiels dans les émissions en PCDD/F d'un processus de combustion (cf. tableau [1.06], exemples de composés organiques présents dans les effluents gazeux d'une UIOM). Du fait de leurs concentrations importantes dans les incinérateurs et de leurs structures proches des PCDD/F, les précurseurs les plus étudiés sont les chlorophénols et les chlorobenzènes.

I.B.1.a. Chlorophénols.

Plusieurs dizaines d'études ont été publiées sur la formation des PCDD/F par synthèse hétérogène à partir des polychlorophénols. Les études présentant des informations sur les composés organiques formés simultanément aux PCDD/F ont été préférentiellement présentées dans notre étude bibliographique.

Born et coll. (1993a) ont étudié les réactions de formation des PCDD/F sur différents supports solides (cendres volantes et modèles (alumine et CuCl_2 ou CuO)) à partir de **phénol** et des **trois isomères du monochlorophénol**. Sur la gamme de température de 350 à 450°C, les produits de réactions observés sont : CO , CO_2 , les 2,4- et 2,6-dichlorophénols, le 2,4,6-trichlorophénol, des PCDD, le monobenzofuranne, des polychlorodiphényls éthers, des PCDF (uniquement à partir du phénol), des polychlorobenzènes ($T > 330^\circ\text{C}$) et les composés CH_2Cl_2 et C_2Cl_4 ($T > 330^\circ\text{C}$). Les auteurs constatent que la chloration du phénol se fait préférentiellement selon les positions 2 et 4. Les produits de réactions observés **ne dépendent pas de l'isomère du monochlorophénol étudié**. Concernant le rôle joué par la position de l'atome de chlore, Tuppurainen et coll. (2000) précisent que sa présence en **ortho** facilite la formation des PCDD/F. Toutefois, il ne s'agit pas d'un pré-requis essentiel puisque les atomes de chlore en position méta/para peuvent facilement migrer vers la position ortho.

Mulholland et coll. (2001) ont étudié la dégradation thermique du **3-chlorophénol** sur matrice-modèle de silice, dopée par du chlorure cuivrique (0,5 à 1 % en masse). Les produits de dégradation observés sont : le phénol, le

chlorobenzène, le naphthalène, le cyclopentaphénanthrène, le monochlorodibenzofuranne, le dibenzofuranne, le monochlorodibenzofuranol, la dichlorodibenzodioxine et des suies. Un rendement maximum en dichlorodibenzodioxine de 4 % (en masse de carbone) est observé à 400°C.

Lomnicki et Dellinger (2003) ont étudié la dégradation thermique du **2-chlorophénol** (29 à 177 ppm) en présence d'une matrice de CuO (5 %) / SiO₂ à l'aide d'un réacteur à lit fixe. Les PCDD/F formés sont par ordre d'abondance : 1-M1CDD > 4,6-D2CDF > DD. L'orthochochloroquinone, le chlorocatéchol et le dichlorohydroxydiphényl éther sont formés simultanément aux PCDD/F. En absence de dioxygène, mais à partir des mêmes réactifs, Lomnicki et Dellinger (2004) ont également observé la formation de 4-chlorocyclohexa-1,4-diène-5,6-dione et de 3-chlorobenzène-1,2-diol.

Ryu et Mulholland (2005) ont examiné la formation des PCDD/F à partir d'un **mélange d'air, de benzène et de phénols** (phénol, 3-chlorophénol, 3,4-dichlorophénol et 2,4,6-trichlorophénol) traversant un lit fixe de silice dopée par CuCl₂. Le rendement maximum en PCDD/F est de 7,1 %. Simultanément aux PCDD/F, les formations de tétrachloroéthène et de quinones ont été observées.

Hell et coll. (2000 et 2001 (a et b)) ont travaillé sur les réactions du **2,4,6-trichlorophénol** sur des cendres volantes réelles et matrices-modèles [florisil (85 % SiO₂ et 15 % MgO), KCl et CuCl₂]. La conversion en PCDD/F est de 6 % au maximum. Le rapport PCDD/PCDF dépend de la concentration du précurseur. La cinétique de la condensation du trichlorophénol en PCDD semble être du premier ordre sur cendres volantes réelles et modèles. La façon dont le précurseur mis en contact avec le support solide est particulièrement importante : lorsque le précurseur est mélangé directement avec les cendres volantes, les rendements sont jusqu'à 6 fois inférieurs, comparativement à l'apport du précurseur en phase gazeuse.

La formation des PCDF à partir de chlorophénols semble être plus difficile que la formation de PCDD. Altwicker (1996) a observé la formation de PCDF à partir de chlorophénols uniquement pour des températures supérieures à 350°C. De même, Qian et coll. (2005) n'ont également pas détecté de PCDF à partir de pentachlorophénol en présence de différents oxydes pour des températures de 280 à 340°C.

I.B.1.b. Chlorobenzènes.

Plusieurs études établissent des comparaisons entre les rendements en PCDD/F formés à partir des polychlorophénols et ceux formés à partir des polychlorobenzènes.

Ross et coll. (1989) ont étudié les réactions de formation des PCDD/F à partir de chlorophénols et de chlorobenzènes sur cendres volantes réelles. Les rendements massiques en PCDD/F sont 50 fois plus importants avec les chlorophénols. De même, Schoonenboom (1995) a obtenu des taux de conversion en PCDD/F de $6 \cdot 10^{-3}$ à 5 % pour le chlorophénol, et des taux compris entre $9 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ % pour le chlorobenzène (soit un rapport d'environ 90 entre les deux maximums).

Addink et coll. (1995) ont rapporté des taux de conversion en PCDD/F pour trois chlorobenzènes à 350°C réagissant sur des cendres volantes dopées par du chlorure cuivrique :

- chlorobenzène, conversion de $3 \cdot 10^{-4}$ %, rapport PCDD/PCDF = 0,9-1,0,
- tétrachlorobenzène, conversion de $2 \cdot 10^{-3}$ %, rapport PCDD/PCDF = 0,5-5,0,
- pentachlorobenzène, conversion de $4 \cdot 10^{-5}$ %, rapport PCDD/PCDF = 0,6-1,3.

Aucune corrélation n'a été obtenue entre le nombre d'atomes de chlore initial et le degré de chloration des PCDD/F formés.

I.B.1.c. Autres précurseurs cycliques.

Quelques composés utilisés en tant que précurseurs ont une structure similaire aux motifs des feuillets hexagonaux du carbone graphite (par exemple le coronène ou l'ovalène). La formation des PCDD/F à partir de ces composés se rapproche d'une certaine façon de la synthèse de novo. Les résumés des travaux sur ce type de composés sont néanmoins intégrés dans la synthèse par précurseurs, réservant le chapitre de novo à la formation de PCDD/F uniquement à partir de carbone « inorganique » solide.

NB : les formules développées des molécules peu usuelles sont présentées en annexe 3.

La dégradation thermique (1h, 250°C) d'un grand nombre de précurseurs polycycliques a été étudiée par Wilhelm et coll. (2001) sur un support de florisil et de chlorure cuivrique. Le tableau [1.08] récapitule les concentrations en PCDD/F, polychlorobenzènes (PCBz) et polychlorophénols (PCPHOH) obtenues dans cette étude. Le biphenyl, le diphenyl méthane et le diphenyl éther sont les précurseurs les plus efficaces parmi les composés étudiés. Les rendements maximums sont similaires à ceux obtenus avec les polychlorophénols : de l'ordre de quelques pourcents.

Précurseur (26 mg/g)	PCDD (ng/g)	PCDF (ng/g)	PCBz (ng/g)	PCPHOH (ng/g)
Phénanthrène	20	3 170	31 790	2 220
Anthracène	20	140	29 070	2 410
9,10-Dihydroanthracène	530	2 760	79 140	8 560
Xanthène	2 670	1 310	2 510	70 420
Fluoranthène	460	2 640	18 000	3 340
9-Méthylfluorène	490	84 820	21 210	2 580
Fluorène	20	58 410	32 590	1 870
9-Fluorènone	0	2 670	282 480	3 670
Diphenylméthane	2 160	23 400	308 460	52 000
Diphenyl éther	10 850	127 290	40 980	116 560
Carboxy-biphenyl	40	36 970	78 950	10 320
Biphenyl	0	1 419 690	301 950	5 420
Blanc	0	70	10	0

Tableau [1.08] - Concentrations en PCDD/F, PCBz et PCPHOH en fonction du précurseur utilisé (Wilhelm et coll., 2001).

Schoonenboom (1995) a employé l'anthracène et le chloroanthracène comme précurseurs de PCDD/F. Les produits de la dégradation de ces précurseurs sont : le naphthalène, le diphenyléther, le biphenyl, le biphenylène, le benzylnaphthalène, le benzylanthracène et le binaphthalène.

lino et coll. (1999) ont également comparé la réactivité de différents précurseurs. L'étude a été menée à 300°C pendant 30 min sur gel de silice dopée par du chlorure cuivrique (1,7 % en masse) avec les précurseurs suivants : l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène, le pérylène, le 1,2:8,9-dibenzopentacène, le coronène, l'ovalène et le phénol. Chaque composé aromatique polycyclique a permis la formation de PCDD/F avec un rapport moyen

PCDF/PCDD de 10. Le pérylène a montré le potentiel de formation le plus important. Le phénol a induit la formation préférentielle de PCDD avec un rapport PCDD/PCDF de 10.

Addink et coll. (1995) ont étudié, conjointement aux chlorobenzènes, quelques précurseurs pour la formation de PCDD/F sur cendres volantes dopées au CuCl_2 (350°C, 60 min). Le tableau [1.09] fournit les taux de conversion en PCDD/F et les rapports PCDD/PCDF. L'antraquinone dihydroxylée s'est montrée particulièrement réactive. La comparaison des taux de conversion pour les isomères de fonction de ce composé indique clairement l'importance des groupements fonctionnels sur la formation des PCDD/F.

Précurseurs	Taux de conversion en PCDD/F (%)	Rapport PCDD/PCDF
Phénol	$3 \cdot 10^{-3}$	1,0 - 1,1
Hexane	$2 \cdot 10^{-4}$	0,2 - 0,4
Toluène	$7 \cdot 10^{-4}$	0,1 - 0,4
Antraquinone	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,3$
Carboxy-antraquinone	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0 - 1,1
2,6-dihydroxy-antraquinone	> 1	> 21

Tableau [1.09]- Conversion de quelques précurseurs en PCDD/F (Addink et coll., 1995).

Weber et coll. (2001 (a) et (b)) ont étudié à 300°C la transformation de trois hydrocarbures aromatiques polycycliques sur des matrices-modèles de silice et de cuivre (hydroxyde de cuivre ou chlorure cuivrique). Les quantités de PCDD/F formées par gramme de précurseurs sont :

- pour le pyrène : PCDF = 760 µg/g PCDD = 370 µg/g,
- pour le pérylène : PCDF = 12 212 µg/g PCDD = 298 µg/g,
- pour le benzo[ghi]pérylène : PCDF = 3 667 µg/g PCDD = 457 µg/g.

Ces valeurs correspondent à des rendements en PCDD/F compris entre 0,04 et 0,08 %. Durant ces expériences, le rendement de la transformation des précurseurs en aromatiques chlorés (principalement des chlorobenzènes) est de l'ordre de 50 %. Les autres espèces identifiées sont des polychlorobiphényles, des polychloronaphtalènes et des polychlorophénols.

Lindhal et Rappe (1980) ont examiné la formation des PCDD/F à partir de diphenyl éthers portant 3 à 8 atomes de chlore. les rendements en PCDD/F sont

compris entre 0,1 et 4,5 % pour des températures entre 500 et 600°C. La formation des PCBz a été observée mais non quantifiée. Un rendement maximal en PCDD/F du même ordre de grandeur a été obtenu par Ross et coll. (1989, 1990) à partir de pentachlorodiphényl éther. En réagissant avec des cendres volantes réelles, ce composé donne un rendement maximal en PCDD/F d'environ 4 %.

I.B.1.d. Précurseurs à deux atomes de carbone.

La formation des PCDD/F à partir de précurseurs possédant deux atomes de carbone n'a jamais été mise directement en évidence. Toutefois, ces composés peuvent former des précurseurs (comme des chlorobenzènes par exemple) et donc permettre de façon indirecte la formation de PCDD/F. Quelques exemples d'études sur ce type de précurseurs sont répertoriées ci-après.

La pyrolyse du tétrachloroéthène a été réalisée à des températures de 300 à 1050°C par Tirey et coll. (1990). Avec un rendement molaire de 1,2 %, l'hexachlorobenzène est le produit majoritaire observé. Le tétrachlorocarbène, l'hexachloropropène, l'hexachlorobutadiène, l'octachlorostyrène, l'octachloronaphtalène et l'octachloroacénaphtalène ont également été formés. La réactivité de C_2Cl_4 en absence de dioxygène est très faible pour des températures inférieures à 800°C.

Wehrmeier et coll. (1998) ont étudié les réactions de l'éthyne en présence de $CuCl_2$ ou de CuO sur un lit de mousse de borosilicate. $CuCl_2$, en présence de HCl , a permis d'obtenir les taux de conversion molaire de l'éthyne en produits chlorés de C_2 à C_8 de l'ordre de 10 %. Parmi les produits identifiés se trouvent le tétrachloroéthylène, l'hexachlorobutadiène, l'hexachlorobenzène et le pentachlorobenzène.

Froese et Hutzinger (1994) ont observé la formation de chlorobenzènes et de chlorophénols à partir de trichloroéthène sur un lit de cendres volantes entre 400 et 600°C. Des composés similaires (H_6CBz , C_2Cl_4 et C_4Cl_6) ont été formés à partir de dichloroéthène en présence de $CuCl_2$ entre 150 et 500°C (Taylor et Dellinger, 1999).

Comme l'attestent ces quelques exemples, la formation des chlorobenzènes, voire celles des chlorophénols, à partir de molécules à deux atomes de carbone est avérée. A la lumière de ces résultats, Taylor et coll. (1998) ont proposé une voie de formation des PCDD/F selon le schéma suivant :



I.B.2. Influence des paramètres expérimentaux.

La diversité des études sur la formation des PCDD/F par synthèse par précurseurs induit nécessairement une diversité dans les conditions expérimentales employées. Les paramètres les plus documentés dans la littérature sont revus en détail.

I.B.2.a. Influence de la nature de la matrice solide.

L'utilisation de cendres volantes réelles ou modèles (fabriquées au laboratoire) est évidemment un facteur déterminant sur la nature des résultats expérimentaux. Hell et coll. (2001) ont comparé la formation de PCDD/F à partir de 2,4,6-trichlorophénol sur des cendres volantes et sur une matrice-modèle (florisil, KCl et CuCl₂). Ils obtiennent des vitesses de formation de PCDD/F trois fois supérieures à celles observées sur les cendres volantes réelles.

Les cendres volantes réelles sont des solides complexes comportant de nombreuses espèces chimiques et aux propriétés physico-chimiques extrêmement diverses (cf. I.A.3.d.). Hinton et Lane (1991) ont effectué une analyse statistique de l'influence des caractéristiques physico-chimiques de cendres volantes réelles sur la formation des PCDD/F à partir de pentachlorophénol (300°C, 1 heure, N₂). Les éléments suivants sont liés à un effet positif sur la formation des PCDD/F : cuivre, potassium, sodium, soufre et zinc ; l'effet le plus marqué est obtenu pour le cuivre. Aucune relation n'est constatée entre le rendement en PCDD/F, la quantité de chlore, de carbone ou les propriétés physico-chimiques des cendres volantes.

L'utilisation de cendres volantes modèles permet d'obtenir des informations sur la réactivité de chaque espèce constitutive des cendres volantes réelles. Qian et coll. (2005) ont étudié l'influence d'une série d'oxydes (MgO, Al₂O₃, CaO, BaO, TiO₂, V₂O₅, MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, CuO, Ag₂O, ZnO, HgO, SnO, PbO, La₂O₃, CeO₂, et Eu₂O₃) sur la formation des 17 congénères toxiques des PCDD/F à partir de pentachlorophénol en tubes scellés. La plupart des oxydes testés ont un effet inhibiteur sur la formation des PCDD/F. CaO, BaO et PbO ont l'effet inhibiteur le plus marqué. Ces effets pourraient être liés à des réactions acido-basiques entre le précurseur et l'oxyde. CuO, ZnO, MnO₂, TiO₂ et Co₃O₄ ont quant à eux un effet

promoteur. L'oxyde de cuivre CuO est responsable de l'effet le plus marqué : + 130 % de PCDD/F formés par comparaison au précurseur seul.

Li et Klabunde (1994) ont examiné les réactions de dégradation de chlorobenzènes sur MgO et CaO entre 500 et 900°C. Seul CaO permet, en présence d'air, la formation de dibenzodioxine et de monochlorodibenzodioxine. Cette différence est peut être liée à l'écart d'aire spécifique entre ces deux solides (10 m²/g pour CaO, 130 m²/g pour MgO). A la suite de la dégradation des chlorobenzènes, les surfaces des solides se recouvrent de chlore par le biais des espèces MgCl₂ et CaCl₂.

Minghui et coll. (1996) ont mis en évidence l'influence de Fe₂O₃ sur la dégradation de l'hexachlorocyclohexane entre 250 et 400°C. Le tableau [1.10] récapitule les résultats de leurs travaux.

Produits observés	Masse formée pour 1 mg d'hexachlorocyclohexane	
	Sans Fe ₂ O ₃	Avec Fe ₂ O ₃
Chlorobenzènes	0,15 mg	0,18 mg
Chlorophénols	0,1 µg	14 µg
PCDD/F	Non détectés	0,81 µg

Tableau [1.10] - Influence de Fe₂O₃ sur la dégradation de l'hexachlorocyclohexane (Minghui et coll., 1996).

L'oxyde ferrique facilite de façon nette la formation de chlorophénols et de PCDD/F. La quantité de chlorobenzènes formée, quant à elle, n'est pas influencée par cet oxyde.

Le rapport entre la quantité de cendres volantes et la quantité de précurseurs est également d'importance primordiale (Altwicker, 1996). Ce rapport influe aussi bien sur les quantités formées que sur la répartition des PCDD/F entre la phase gazeuse et les cendres volantes.

I.B.2.b. Influence de la température.

La température est évidemment l'un des paramètres ayant fait l'objet de nombreuses recherches. Hell et coll. (2001) ont étudié les réactions du 2,4,6-trichlorophénol sur matrices modèles constituées de Florisil, de KCl et de CuCl₂. La température optimale de formation des PCDD est de 300°C et de 350°C pour les PCDF.

Mulholland et coll. (2001) ont travaillé sur des matrices-modèles $\text{SiO}_2/\text{CuCl}_2$ (0,5-1 % en masse de chlorure cuivrique). La transformation du 3-chlorophénol en dichlorodibenzodioxine est maximale pour une température de 400°C.

Minghui et coll. (1996) ont évoqué une température optimale de 350°C pour la formation des PCDD/F à partir de l'hexachlorocyclohexane sur Fe_2O_3 .

Milligan et Altwicker (1996) ont étudié la réactivité d'un flux de 2,3,4,6-tétrachlorophénol gazeux sur un lit de cendres volantes. L'évolution de la formation des PCDD/F en fonction de la température est liée à la concentration du tétrachlorophénol. La formation des PCDD/F est maximale à 350°C pour de faibles concentrations. L'augmentation de la concentration du précurseur n'entraîne pas d'évolution du rendement à 350°C. Pour des concentrations plus élevées, la concentration des PCDD/F paraît dépendre directement de la température.

A partir d'un mélange complexe de benzène, de 3-chlorophénol, de 3,4-dichlorophénol, de 2,4,6-trichlorophénol, Ryu et Mulholland (2005) ont obtenu une concentration maximale des PCDD/F à 425°C.

Ross et coll. (1989) ont obtenu une concentration maximale de PCDD/F entre 300 et 350°C à partir d'un mélange de tétrachlorobenzène et de pentachlorophénol réagissant sur cendres volantes réelles. Les réactions de formation des « dioxines » ont débuté dès 200°C.

Lomnicki et Dellinger (2002) ont obtenu les concentrations maximales des PCDD/F entre 375 et 450°C à partir de 2-chlorophénol en présence de CuO et en absence de dioxygène.

Ces quelques exemples montrent que la température optimale de formation hétérogène des PCDD/F varie selon les études entre 300 et 425°C en fonction du précurseur, de la matrice-solide employée et des conditions expérimentales (débit gazeux, concentration en oxygène...). La formation des PCDD/F est possible avec certains précurseurs à des températures de l'ordre de 200°C.

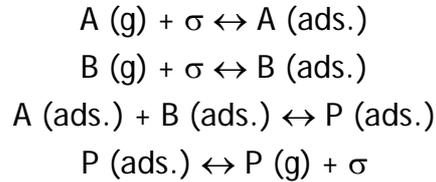
I.B.3. Propositions de mécanismes.

Deux mécanismes de catalyse hétérogène sont proposés pour la formation des PCDD/F par voie hétérogène par précurseurs. Ces mécanismes comportent les étapes suivantes :

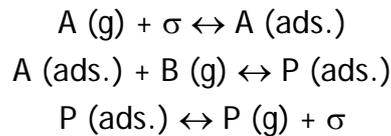
- adsorption du (ou des) réactif(s) sur un (ou des) site(s) catalytique(s),
- réaction surfacique de formation,
- désorption des produits,
- adsorption d'une autre molécule de réactif.

Ces étapes peuvent être décrites par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (L-H) ou de type Eley-Rideal (E-R).

Mécanisme L-H (σ = site actif) :



Mécanisme E-R :



Milligan et Altwicker (1996) ont estimé que la conversion catalytique des chlorophénols en PCDD relevait d'un mécanisme de type L-H. En accord avec ces auteurs, Huang et Buekens (2000) ont développé un modèle cinétique pour la formation des PCDD à partir de chlorophénols catalysée par des cendres volantes d'incinérateur. Ces auteurs estiment que le mécanisme L-H est plus satisfaisant que le mécanisme E-R. Le modèle obtenu est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature. Appliqué aux conditions d'un incinérateur, le modèle donne une concentration maximale en PCDD de $10^{-3} \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (concentration typique réelle en PCDD/F comprise entre 0,1 et $0,75 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$). La contribution de la voie de formation de PCDD/F à partir des chlorophénols semblerait donc négligeable selon ce modèle.

Lomnicki et Dellinger (2002 et 2003) ont proposé deux mécanismes différents pour la formation des dibenzodioxines et des dibenzofurannes à partir de 2CP sur une matrice-modèle de CuO/SiO_2 . La première étape, commune à ces deux mécanismes, est l'adsorption du 2CP par perte d'une molécule d'eau et la formation d'un radical phénoxy (le radical est porté par un atome de carbone) (figure [1.05]). Un mécanisme E-R est ensuite envisagé pour la formation des dibenzodioxines (figure [1.06]) et un mécanisme L-H pour la formation des dibenzofurannes (figure [1.07]). Ces mécanismes sont basés sur leurs observations expérimentales et les ordres des réactions de formation des PCDD/F. Les PCDD/F observés sont identiques lors de l'étude en phase hétérogène et en phase gazeuse homogène. Les auteurs suggèrent donc la mise en jeu des mêmes radicaux et intermédiaires dans ces deux types de réaction.

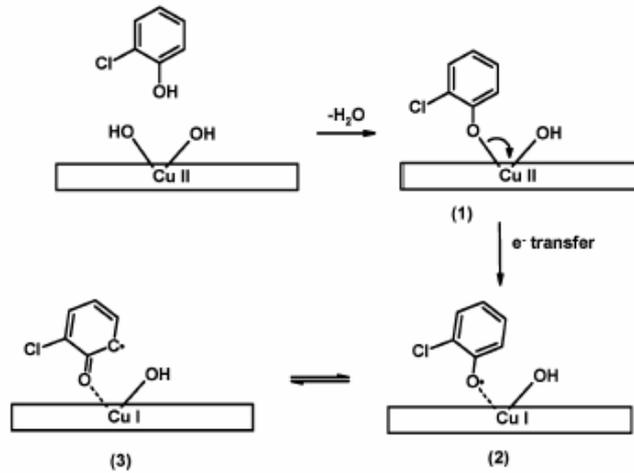


Figure [1.05]- Proposition de mécanisme d'adsorption du 2CP sur l'oxyde de cuivre (Lomnicki et Dellinger, 2003).

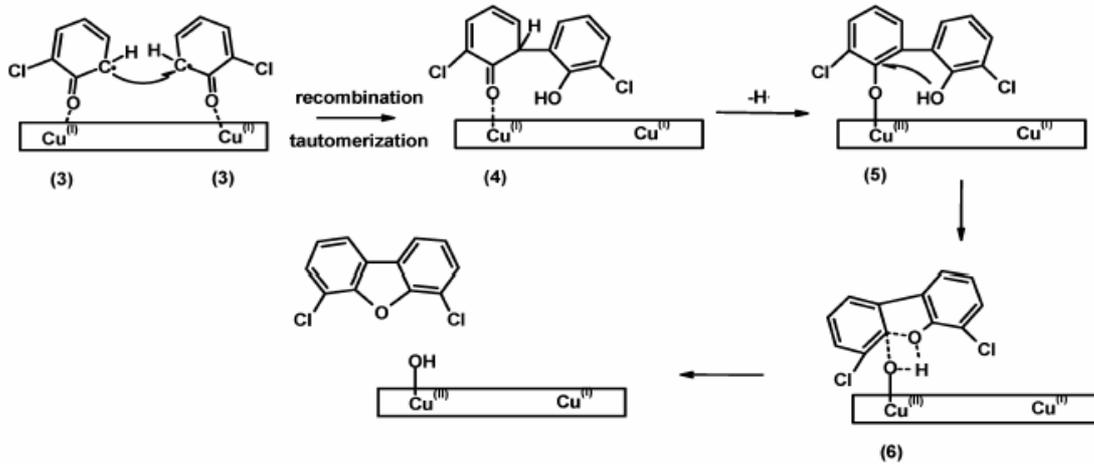


Figure [1.06]- Formation des dibenzofurannes à partir de 2CP et d'oxyde de cuivre par un mécanisme de type L-H. (Lomnicki et Dellinger, 2003).

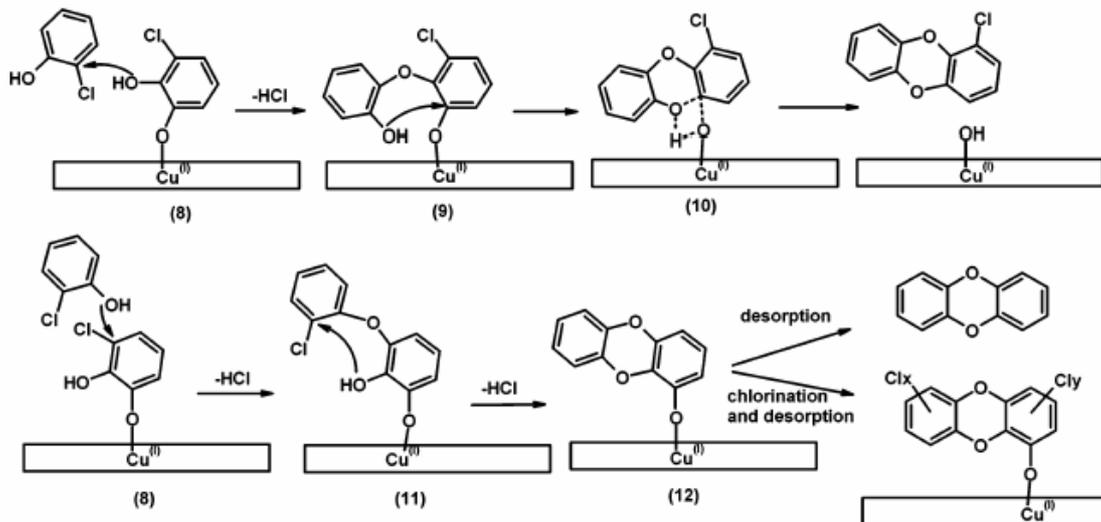


Figure [1.07]- Formation et chloration des dibenzodioxines à partir de 2CP et d'oxyde de cuivre par un mécanisme de type E-R. (Lomnicki et Dellinger, 2003).

I.B.4. Corrélations entre les concentrations des précurseurs et la concentration des PCDD/F.

Le dosage des PCDD/F à l'émission de procédés industriels fait appel, à l'heure actuelle, à des techniques analytiques de faibles résolutions temporelles (plusieurs heures) et coûteuses. Ces limitations rendent impossibles le suivi en continu des quantités de PCDD/F émises par une source. D'après Lavric et coll. (2005), le contrôle et l'optimisation des conditions de combustion peuvent être réalisés en surveillant en temps réel la formation des PCDD/F. L'analyse en ligne des PCDD/F est délicate à réaliser, diverses méthodes pour la détermination indirecte de la quantité de PCDD/F émise dans les fumées d'un procédé de combustion sont donc proposées (Lavric et coll., 2005) :

1. Un composé chimique est émis simultanément aux dioxines (composé traceur, témoin ou « *surrogates* » en anglais), les émissions de ce composé peuvent être corrélées aux émissions en cheminée des PCDD/F.
2. Un congénère de PCDD/F peut être identifié, sa concentration a une relation connue avec la somme des PCDD/F.
3. La charge équivalente toxique peut être mesurée par des techniques biologiques émergentes (tests enzymatiques) et qui donnent une réponse proportionnelle aux congénères chlorés en positions 2,3,7,8.

De nombreuses études expérimentales prouvent qu'une relation existe entre certains composés organiques (qui peuvent être utilisés comme traceurs) et les PCDD/F. Cette corrélation dépend de l'incinérateur, du combustible et des installations de dépollution (Lavric et coll., 2005).

Malgré la diversité des usines d'incinération étudiées (UIOM et incinérateur de déchets spéciaux), Öberg et Bergström (1985) ont observé une corrélation moyenne entre la concentration de l'hexachlorobenzène et celle de la somme des congénères des T4CDD, des P5CDD et des P5CDF.

Kaune et coll. (1998) ont établi les corrélations suivantes en différents points d'une installation d'incinération des déchets spéciaux :

- les concentrations du pentachlorophénol, du pentachlorobenzène et de l'hexachlorobenzène sont corrélées avec la charge toxique des PCDD/F,
- la concentration du pentachlorophénol est corrélée avec la concentration du penta- et celle de l'hexachlorobenzène .

Blumenstock et coll. (1999ab, 2000 et 2001) ont mis en évidence une corrélation entre les PCBz et les PCDD/F à l'émission d'un incinérateur de déchets spéciaux (en particulier entre les congénères les moins chlorés et la charge équivalente de toxicité). Aucune corrélation n'est détectable entre les congénères de PCDD peu chlorés et la charge équivalente de toxicité. Blumenstock et coll. (2001) ont recherché des corrélations entre les concentrations des chlorophénols, des chlorobenzènes et des PCDD/F à l'émission d'une UIOM. Les corrélations entre les isomères des chlorobenzènes et celles des PCDD/F sont toujours meilleures à celles établies entre les isomères des chlorophénols et celles des PCDD/F. Ce résultat est surprenant. **Si l'on considère le fait que les chlorophénols sont des précurseurs plus efficaces pour la formation des PCDD/F que les chlorobenzènes, un résultat inverse aurait pu être attendu.**

Dans leur revue sur les composés-traceurs de dioxines, Lavric et coll. (2005) notent que les chlorobenzènes ont été le plus étudiés et de nombreuses études ont montré une corrélation linéaire positive entre un isomère particulier des chlorobenzènes (ou la somme des chlorobenzènes avec les PCDD/F). Aucune explication mécanistique supportant cette corrélation n'a jusqu'à présent été développée. Certains auteurs tentent d'expliquer ces corrélations. Ainsi, Nakka et coll. (2004) suggèrent que la corrélation entre les concentrations des polychlorobenzènes et celles des PCDD peut être due au fait que ces deux familles de composés seraient formées à partir de la même source (HAP ou suies par exemple).

Pandelova et coll. (2004) ont étudié les corrélations entre les PCBz, les PCDD/F et les polychlorobiphényles formés à partir de charbon, de cendres volantes d'UIOM et de PVC. En plus de la corrélation linéaire excellente obtenue entre les concentrations en PCBz et la charge toxique en PCDD/F, les auteurs ont également observé une corrélation entre les PCBz et les polychlorobiphényles. La corrélation entre les PCBz et les PCDD/F pourraient s'expliquer selon les auteurs par la formation des PCB à partir de radicaux chlorophényles, suivie de la formation des PCDD/F par oxydation des PCB.

Selon Lenoir et coll. (1998), la corrélation entre les PCBz, les PCPOH et les PCDD/F s'expliqueraient par les équilibres suivants :



La plupart des systèmes de mesures en cours de mise au point pour le suivi en ligne des PCDD/F sont basés sur l'analyse des chlorobenzènes, en raison de la simplicité relative de détection de ces composés (Lavric et coll., 2005).

I.B.5. Conclusions sur la synthèse par précurseurs.

La plupart des études utilisent des surfaces solides ou des conditions expérimentales différentes les unes des autres. Il en résulte une grande disparité, et parfois des contradictions dans les résultats expérimentaux.

Les chlorophénols sont les précurseurs les plus efficaces. Certaines molécules polycycliques, en particulier des biphényles ou des diphényles éthers, ont des rendements en PCDD/F proches de ceux obtenus avec les polychlorophénols. Les rendements de formation des PCDD/F à partir des chlorobenzènes sont très faibles.

De nombreuses études ont montré l'existence de corrélation linéaire entre les concentrations des chlorobenzènes ou des chlorophénols et les concentrations des PCDD/F. Etant donné que les chlorobenzènes sont des précurseurs de PCDD/F peu efficaces, il est surprenant que les corrélations observées entre les chlorobenzènes et les PCDD/F soient meilleures que celles établies entre les chlorophénols et les PCDD/F. Des processus autres que la formation par précurseurs devraient donc exister entre ces deux espèces.

Un grand nombre de publications ne présentent que l'analyse des 17 congénères toxiques des PCDD/F. Les sous-produits de la formation des PCDD/F sont rarement identifiés et dosés, rendant difficile toute interprétation mécanistique. De plus, aucune de ces études ne présente de bilan-carbone permettant d'évaluer de l'importance des réactions étudiées dans les mécanismes globaux mis en jeu.

La composition des cendres volantes est évidemment de première importance. Il est clair que certains composés ont des effets de promotion ou de catalyse sur la formation des PCDD/F (dérivés du cuivre, par exemple). Lors d'études en présence de cendres volantes modèles, les métaux employés sont souvent supportés par du florisil, de la silice ou de l'alumine. Bien que ces composés présentent des capacités de promotion pour la formation des PCDD/F faibles voire nulles, leurs effets sur la réactivité du métal supporté n'ont pas été déterminés.

L'influence des caractéristiques physico-chimiques des cendres volantes telles que l'aire spécifique ou la granulométrie reste difficile à déterminer mais

semble à priori faible. La température est probablement le paramètre le plus important. La formation des PCDD/F par précurseurs est observée dès 200°C. Un grand nombre d'études s'accordent pour considérer que 350°C représente la température de formation optimale des PCDD/F. Certains auteurs ont proposé des températures pouvant aller jusqu'à 450°C pour obtenir la concentration maximale de PCDD/F dans leurs conditions expérimentales.

Concernant les mécanismes de condensation des polychlorophénols lors de la formation des PCDD/F, la plupart des publications à ce sujet s'accordent pour proposer un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (L-H) pour la formation des PCDD et un mécanisme de type Eley-Rideal (E-R) pour la formation des PCDF. Certains auteurs proposent un mécanisme unifié incluant la formation de chlorobenzènes (et plus généralement de précurseurs de PCDD/F) à partir de condensations de molécules à deux atomes de carbone.

Il paraît clair que la formation de PCDD/F à partir de précurseurs peut se produire dans un processus d'incinération ou de combustion. La difficulté est de quantifier son impact sur la quantité et la distribution des PCDD/F formés.

La formation des PCDF par synthèse par précurseurs semble être plus difficile que celle des PCDD à partir des chlorophénols (principaux précurseurs). De plus, les rendements obtenus en utilisant les concentrations en précurseurs typiques des incinérateurs sont insuffisants. D'autres voies de formation seraient donc nécessaires pour expliquer les concentrations et distributions typiques des PCDD/F observées à l'émission des UIOM.

I.C. SYNTHÈSE HÉTÉROGÈNE DE NOVO.

Les cendres volantes piégées dans les filtres des systèmes de dépollution des effluents gazeux ou adsorbées sur les parois des canalisations peuvent avoir des temps de séjour longs à des températures de l'ordre de quelques centaines de degrés Celsius. Le dioxygène gazeux peut oxyder le carbone imbrulé présent dans ces cendres volantes piégées et permettre la formation des PCDD/F.

La synthèse de novo (SdN) décrit la formation de PCDD/F à partir d'une source de carbone « inorganique », de chlore et d'oxygène. Cette voie de formation a été proposée pour la première fois par Vogg et Stieglitz en 1986.

Différents points seront examinés dans l'ordre suivant :

- influence de la source de carbone,
- influence de la nature du support solide (cendres volantes réelles, matrice modèle, catalyseurs),
- influence de la composition de la phase gazeuse (O₂, H₂O, Cl₂ et/ou HCl),
- influence de la température et du temps de séjour,
- mécanismes proposés dans la littérature,
- importance relative entre la SdN et la synthèse par précurseurs.

I.C.1. Influence de la source de carbone.

Les expériences de laboratoire sur la SDN sont réalisées soit directement avec des cendres volantes, soit avec différents types commerciaux de carbone (amorphe ou activé, de caractéristiques différentes).

La nature de la source de carbone est un paramètre primordial pouvant influencer sur le rendement total en PCDD/F, sur le rapport PCDD/PCDF et sur la distribution des congénères. Plus le degré de graphitisation (rapport aromatique / aliphatique) du carbone est élevé, plus la réactivité de celui-ci diminue (Addink et Olie 1995, Fermo et coll., 2000). Le classement de la réactivité des différents types de carbone rencontré a donc été établi selon l'ordre :

C (cendres volantes) > C (activé) > C (amorphe)

Milligan et Altwicker (1993) ont étudié la SdN sur des cendres volantes réelles en réacteur à lit fixe. Leurs travaux montrent que la vitesse de gazéification du carbone natif des cendres volantes est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du carbone activé pur. De plus, le carbone activé mélangé avec des cendres

volantes montre une vitesse de gazéification accélérée. Ces résultats suggèrent un rôle catalytique (ou promoteur) des cendres volantes dans les réactions de décomposition/gazéification du carbone.

Ryan et Altwicker (2000) ont comparé la réactivité de différents carbones (activé, graphite, noir de carbone et spherocarb) en présence de $FeCl_2$ et d'un mélange d'oxydes (alumine, calcite et silice) à $300^\circ C$. La figure [1.08] présente les rendements en PCDD/F pour chaque type de carbone.

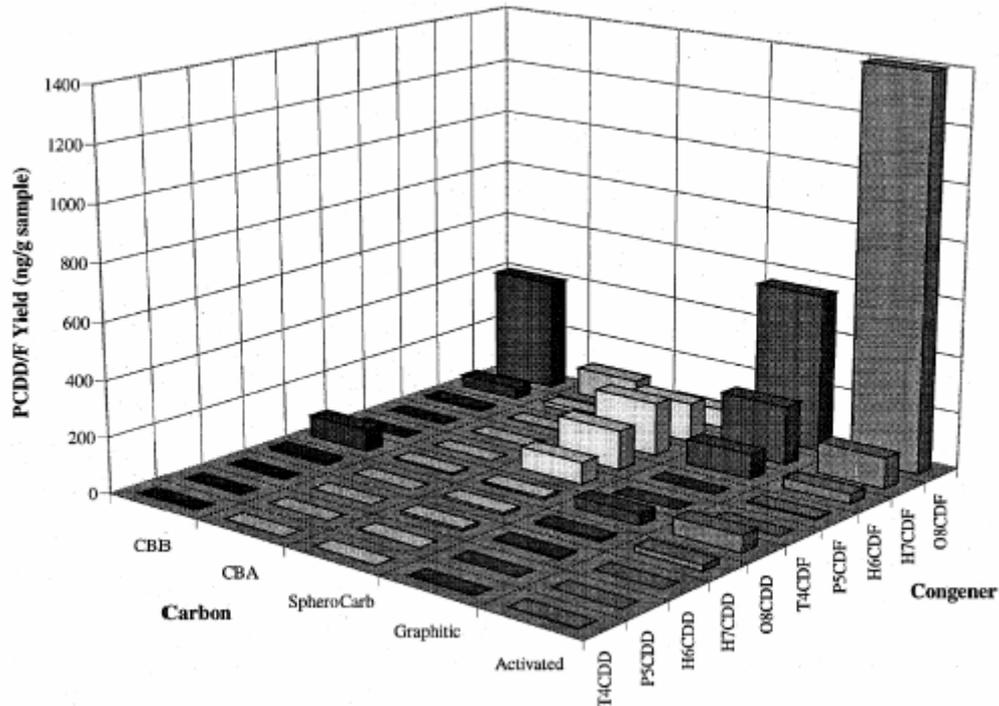


Figure [1.08] - Rendement en PCDD/F en fonction du type de carbone.
(Ryan et Altwicker, 2000) - (CB : Carbon black)

La différence de réactivité des différents carbones est importante et montre l'importance que revêt le choix de la source de carbone dans les expériences de laboratoire sur la SdN. Parmi les carbones testés, le carbone activé permet d'atteindre les rendements en PCDD/F les plus importants.

Addink et Olie (1995) ont constaté que des informations sur les propriétés physico-chimiques des carbones utilisés dans les expériences de laboratoire manquaient dans la littérature, rendant délicate toute comparaison entre les études.

Certains auteurs précisent la composition ou les impuretés présentes dans la source de carbone utilisée. Khachatryan et Dellinger (2003) fournissent la composition suivante (carbone activé provenant de Aldrich Chemicals) :

C	H	N	S	O et cendres
86,7 %	3,0 %	0,4 %	0,3 %	9,6 %

(les cendres sont le résidu solide de l'oxydation à haute température du carbone à 850°C/24h)

La composition élémentaire d'un carbone activé de type Euroglass (spécialement choisi pour sa faible teneur en chlore) a été publiée par Conesa et coll. (2001) :

C	H	N	S	Cl
80,8 %	0,65 %	2,0 %	0,24 %	0,2 µg/mg

Luijk et coll. (1994) ont indiqué la concentration de quelques impuretés pour deux carbones activés :

µg / g	Cu	Fe	Al	Cl
NORIT RX extra	9	235	380	1150
Darco Aktiv kohle	27	1560	587	2590

Stanmore (2004) conclut dans sa revue sur la SdN que la surface spécifique du carbone a une influence mineure sur les rendements. La surface réelle des 'grains' ou des 'sphères' de carbone semble être un facteur plus déterminant.

Stieglitz et coll. (1990) ont étudié l'influence de l'aire spécifique du carbone lors de la synthèse de novo à partir d'un mélange de cendres volantes d'UIOM, de carbone et de cuivre. Aucune corrélation n'a pu être dégagée entre l'aire spécifique et les quantités de PCDD/F formés. Les auteurs ont suggéré donc que la vitesse de formation des PCDD/F est imposée par une réaction solide / solide.

I.C.2. Influence de la nature de la matrice solide.

La SdN est un processus hétérogène mettant en jeu des réactions entre la phase gazeuse et la surface des cendres volantes. En laboratoire, cette voie de formation des PCDD/F a été étudiée soit à l'aide de cendres volantes issues d'incinérateurs, soit à l'aide de cendres-modèles élaborées en laboratoire. Addink

et Olie (1995) ont préconisé l'utilisation de cendres volantes réelles pour les études phénoménologiques (telles que l'influence de la température et du temps de séjour) et estimé que les surfaces-modèles étaient mieux appropriées aux études mécanistiques. Ces auteurs ont également précisé que le pré-traitement des cendres volantes nécessaire à leur utilisation sans interférences avec les composés organiques déjà présents pouvait engendrer des modifications des cendres et notamment des changements dans leur composition. Dans le cas d'un pré-traitement thermique par exemple, certains oxydes métalliques peuvent en effet se volatiliser.

La formation de PCDD/F à partir de carbone est possible sur un grand nombre de surfaces (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, MgSiO_2 , SiO_2 ...) (Altwicker, 1995). Toutefois les études indiquant l'influence du support sur la réactivité ou permettant une comparaison entre ces différents oxydes sont rares.

En étudiant la SdN des PCDD/F à partir de carbone activé et d'alumine, Schoonenboom (1995) a remarqué que les sites acides et basiques de l'alumine jouaient un rôle particulièrement important pour la formation et la déchloration des PCDD/F. De même, Luijk et coll. (1994) ont comparé la formation des PCDD/F à partir de carbone activé et de chlorure cuivrique en présence ou en absence d'un mélange $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (acide). Les rendements en PCDD ont été augmentés lors des essais avec le mélange $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Milligan et Altwicker (1993) ont étudié la SdN sur des cendres volantes réelles en réacteur à lit fixe. Leurs travaux montrent que le carbone activé mélangé avec des cendres volantes présente une vitesse de gazéification accélérée comparativement à celle du carbone activé seul. Ces résultats suggèrent un rôle catalytique des cendres volantes dans les réactions de décomposition/gazéification du carbone.

La concentration massique en chlore des cendres volantes peut atteindre 32 % (cf. tableau [1.07]). Pour modéliser cette concentration dans les cendres volantes modèles, différents composés chlorés solides (CuCl_2 , NaCl ...) sont ajoutés à la matrice en quantités variables.

D'après Addink et coll. (1998), l'ajout de NaCl n'aurait aucun effet sur la formation de PCDD/F par voie de novo à partir de cendres volantes extraites de leur matière organique. NaCl serait un agent de chloration uniquement si aucune autre source de chlore n'est présente.

Herrmann et Herzschuh (1999) ont étudié l'influence de la quantité de chlore sur la SdN à partir de lignite à l'aide d'un réacteur à lit fixe sous un flux d'air saturé en eau. A 300°C, un ajout de NaCl (représentant 5 % en chlore de la masse totale) induit une augmentation de la quantité de PCDD/F formés avec un fort déplacement vers les congénères moins chlorés. A 300°C, un ajout de CuCl₂ (pour un rapport C/Cu de 600/1) augmente de façon considérable la quantité de PCDD/F formés avec un déplacement vers les congénères moins chlorés.

Ryan et Altwicker (2000) ont examiné l'effet promoteur de FeCl₂ sur la SdN à partir de différents types de carbone activé. Une augmentation linéaire de la formation de PCDD/F est observée lorsque la concentration en FeCl₂ augmente de 1 à 21 % à 275°C. L'O8CDF est le congénère majoritaire, représentant à lui seul 85 % (en masse) des PCDD/F formés.

I.C.3. Influence de la composition de la phase gazeuse.

La composition de la phase gazeuse mise en contact avec le carbone varie fortement selon les études. Les influences de la présence de chlore, d'eau et de la teneur en oxygène seront successivement traitées en détail.

I.C.3.a. Influence de la source de chlore.

Addink et coll. (1995) ont comparé les effets de HCl et de Cl₂ sur la SdN à partir de cendres volantes et de carbone activé (2 % en masse) entre 300 et 400°C. Les quantités de PCDD/F formés en présence de ces deux gaz sont quasiment identiques. La formation des PCDF est favorisée par Cl₂.

Huang et Buekens (2000) estiment que les espèces gazeuses HCl, Cl₂ et H₂ n'ont pas d'influence sur la SdN dans la gamme de concentration typique des incinérateurs (voir tableau [1.05]). Les atomes de chlore et d'hydrogène proviendraient essentiellement des cendres volantes.

Wikström et coll. (2003ab) arrivent à des conclusions similaires. Leurs études à partir de cendres volantes d'UIOM apportent les résultats suivants :

- HCl ne semble pas avoir de rôle direct sur la formation des PCDD/F par SdN, ce composé aurait éventuellement de faibles capacités de chloration par transformation en Cl₂ et Cl[°],
- Cl₂ permet une augmentation des rendements en PCDD/F. La dissociation en Cl[°] ne semble pas avoir d'influence (200 ppm de Cl₂ donnent de 5 à 50 ppm de Cl[°] selon la température).

Les auteurs concluent que la source principale de chlore pour la formation de PCDD/F par SdN est le chlore lié aux cendres volantes. La forme la plus réactive serait le chlore des chlorures métalliques dont l'activité est accrue par la présence de Cl_2 .

Khachatryan et coll. (2003) ont étudié les réactions de radicaux Cl° sur du carbone activé. Les produits suivants ont été observés : $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_3\text{Cl} \gg \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. L'hypothèse a été avancée par les auteurs que ces fragments carbonés peuvent se condenser et former des précurseurs de PCDD/F dont des chlorobenzènes.

I.C.3.b. Influence de l'eau.

Dans leur étude bibliographique, Addink et Olie (1995) ont estimé que l'ajout d'eau en phase gazeuse conduisait à des résultats contradictoires tant sur les quantités de PCDD/F formés que sur la distribution en congénères.

Huang et Buekens (2000) ont suggéré que l'eau avait un effet sur la distribution en congénères mais pas sur les vitesses de formation totale des PCDD/F.

Stieglitz et coll. (1990) ont étudié l'influence d'un ajout d'eau lors de la SdN à partir d'un mélange de cendres volantes d'UIOM, de carbone et de cuivre. La présence d'eau a favorisé la formation des PCDD par rapport à celle des PCDF et a entraîné une chloration moins forte des PCDD/F.

McKee (1970) a étudié l'oxydation catalytique du graphite par le cuivre. La présence de vapeur d'eau a entraîné une diminution de la vitesse d'oxydation du carbone. Si la vitesse de formation des PCDD/F et la vitesse d'oxydation du carbone sont liées, l'ajout d'eau devrait induire une diminution de la vitesse de formation des PCDD/F.

I.C.3.c. Importance du dioxygène gazeux.

Le dioxygène gazeux est essentiel à la formation de PCDD/F par la SdN. Une concentration en dioxygène aussi faible que 1 % permet la formation de PCDD/F (Huang et Buekens, 2000). Ryan et Altwicker (2000) reportent que la formation des PCDD/F par SdN à partir de carbone activé et de chlorure ferreux (FeCl_2) est maximale à 325°C pour une concentration en oxygène de 2 %.

Addink et Olie (1995) ont étudié la SdN à partir de mélanges de cendres volantes, de carbone activé et de NaCl à 350°C sous un flux variable en

concentration en dioxygène. Lorsque la concentration en dioxygène augmente, la quantité de PCDD/F formée et le rapport PCDD/F augmentent. Une concentration maximale a été trouvée pour une concentration en oxygène supérieure à 5 %. La quantité d'oxygène n'influence pas le degré de chloration des PCDD/F formés.

Altwicker (1996) a observé une dépendance en oxygène de la SdN d'ordre cinétique proche de 0,5. Les faibles vitesses de formation obtenues en absence d'oxygène suggèrent une possible intervention de l'oxygène présent dans les cendres volantes. De façon concordante, Wilhelm et coll. (1999) ont étudié l'incorporation d'oxygène gazeux ^{18}O dans des composés organiques formés par SdN. Ils ont observé que l'oxygène chimisorbé à la surface du carbone pouvait se retrouver en grande quantité dans les produits formés suite à un traitement thermique. L'incorporation de l'oxygène gazeux ne s'effectuerait que lorsque tout l'oxygène "natif" présent en surface est épuisé.

I.C.4. Influences de la température et du temps de séjour.

I.C.4.a. Domaine de température.

Everaert et Baeyens (2002) estiment que la température est le facteur décisif pour la formation des PCDD/F. Dans leur revue, Addink et Olie (1995) ont répertorié une gamme de températures optimales pour la formation de PCDD/F par SdN comprises entre 300 et 350°C, avec un second optimum entre 450 et 470°C. La formation de PCDD/F par la SdN est observée dès 200°C et se poursuit pour des températures supérieures à 500°C.

Lors de leur étude portant sur la SdN à partir de lignite, Herrmann et Herzschuh (1999) ont constaté la formation de PCDD/F dès 200°C. Dans leurs conclusions, les auteurs précisent que la température, au même titre que la quantité de chlore, est un facteur primordial pour la SdN.

Ryan et Altwicker (2000) n'ont observé aucune modification du rapport PCDD/F en fonction de la température lors d'une étude à partir de carbones commerciaux et de FeCl_2 . Huang et Buekens (1995) reportent une concentration maximale des PCDD/F par SdN à 300°C.

Il est difficile de définir une plage de température correspondant à la formation maximale des PCDD/F. Les conditions expérimentales et la nature des solides employés sont nécessairement des paramètres influant sur la température optimale. La formation des PCDD/F par SDN est favorisée par des températures comprises entre 300 et 450°C.

I.C.4.b. Importance du temps de séjour.

La SdN requiert des durées importantes. Elle se produit sur les cendres volantes collectées par les filtres ou piégées sur les parois des conduits. La formation des PCDD/F sur les cendres volantes non collectées, possédant des temps de séjour de quelques secondes, est donc négligeable (Addink et Olie, 1995).

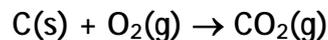
En travaillant à partir d'un mélange de carbone activé et de cendres volantes, Addink et coll. (1991) ont observé une forte augmentation de la formation des PCDD/F pour des temps de séjour de compris entre 2 et 4 heures.

Herrmann et Herzs Schuh (1999) ont étudié la SdN à partir de lignite. Ils ont observé qu'une augmentation du temps de séjour provoquait un déplacement vers les congénères moins chlorés. De façon contradictoire, Ryan et Altwicker (2000) n'ont observé aucune modification du rapport PCDD/F en fonction du temps de réaction lors de leur étude à partir de carbones commerciaux et de CuCl_2 .

Grabic et coll. (2002) ont déterminé l'influence du temps de séjour sur la SdN à partir de mélanges de cendres volantes, de carbone et de chlorure cuivrique à 300°C . Dans cette étude, une augmentation du temps de réaction induit un accroissement de la quantité de PCDD/F formée et un changement dans le rapport PCDD/PCDF (compris entre 5 et 7 pour les temps de réaction de moins de 30 min. et inférieur à 1 pour une durée de 180 min.). Les congénères les plus chlorés sont favorisés par une augmentation du temps de réaction.

I.C.5. Mécanismes proposés pour la SdN.

La formation de PCDD/F et de composés organiques par SdN résulte d'une réaction secondaire minoritaire du processus de gazéification du carbone :



Cette réaction permettrait la libération de structures aromatiques préformées dans le carbone (Milligan et Altwicker 1995). Il est intéressant de constater que lorsque la vitesse de gazéification du carbone augmente, la vitesse de formation des PCDD/F augmente également. De plus, les températures optimales de ces deux procédés coïncident (Addink et Olie 1995 et Xhrouet et coll. 2001).

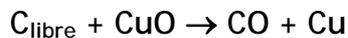
Des données détaillées sur le rôle du cuivre dans la gazéification du carbone et la formation des PCDD/F par synthèse de novo peuvent être trouvées dans la partie de l'étude bibliographique dédiée au chlorure cuivrique (cf. I.D.).

Huang et Buekens (2000) ont précisé le mécanisme de gazéification en s'appuyant sur leurs travaux sur la formation de PCDD/F à partir de carbone et de cendres volantes et sur une étude bibliographique. Ils proposent les étapes suivantes :

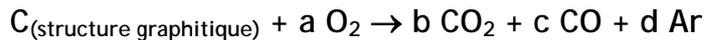
1) Chimisorption de l'oxygène gazeux sur les sites métalliques :



2) Transfert de l'oxygène vers un site libre et gazéification du carbone :



3) Décomposition de la structure du carbone par gazéification et libération des composés aromatiques :



(Ar = chlorobenzènes, chlorophénols, chlorobiphényles)

Ces composés aromatiques peuvent alors réagir et former des PCDD/F. Parallèlement, la formation directe de PCDD/F peut également se produire :



4) Intervention concurrentielle des réactions d'halogénéation/déhalogénéation sur la structure du carbone, celle des composés aromatiques et des PCDD/F.

5) Décomposition des PCDD/F.

Les processus de chloration (étape 4 du mécanisme proposé) pourraient avoir lieu avant la destruction de la structure macromoléculaire du carbone selon Addink et Olie (1995). La chloration s'effectuerait selon un mécanisme de substitution aromatique électrophile (activation plus ou moins forte du noyau aromatique selon le nombre d'atomes d'oxygène liés à ce cycle). Schoonenboom (1995) a en effet constaté que le degré de chloration augmentait selon l'espèce : biphényles (pas d'atomes d'oxygène) moins chlorés que les PCDF (1 atome d'oxygène) moins chlorés que les PCDD (2 atomes d'oxygène).

D'après Iino et coll. (1999), des structures aromatiques polycycliques telles que le pérylène, le coronène ou l'ovalène, présentes dans la matrice de carbone pourraient être la source principale de carbone pour la formation des PCDF et des PCN (polychloronaphtalènes). En se basant sur la même idée, Weber et coll. (2001) ont étudié la transformation à 300°C de trois HAP (pyrène C₁₆H₁₀, pérylène C₂₀H₁₂, benzo[ghi]pérylène C₂₂H₁₂) sur des matrices modèles de silice et de cuivre (hydroxyde de cuivre ou chlorure cuivrique). Ces expériences ont permis l'élaboration d'un schéma réactionnel (fig. [1.09]) pour la formation de PCDF à partir de suies contenant un motif de 20 atomes de carbone, de structure proche du pérylène.

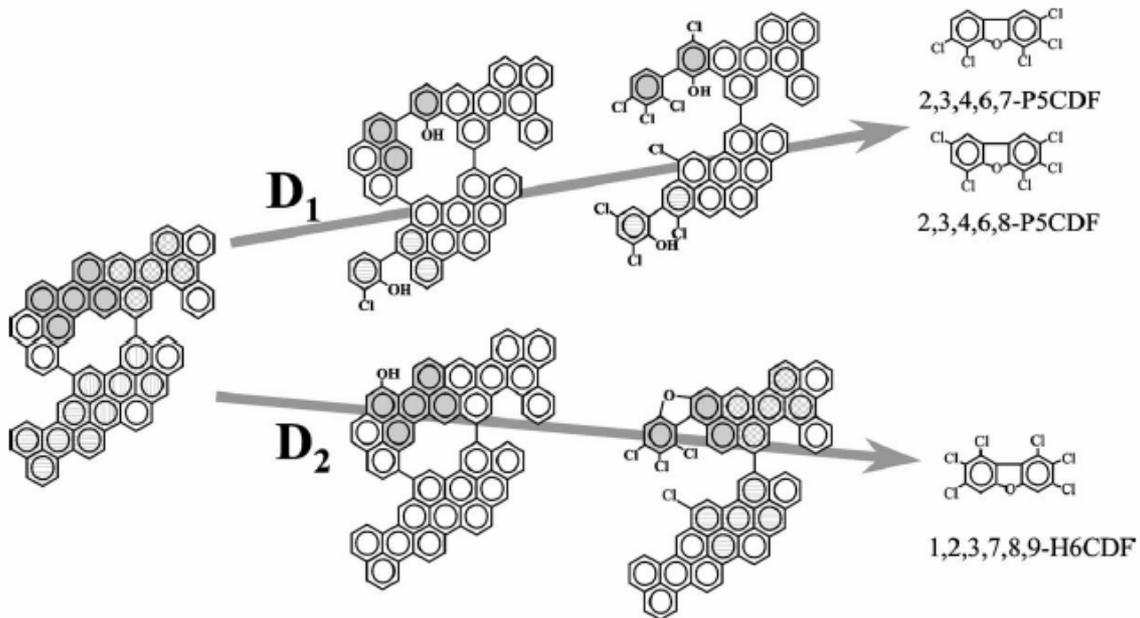


Figure [1.09] - Chemins réactionnels pour la formation de PCDF à partir de suies contenant un motif 'pérylène' (Weber et coll. 2001).

Stieglitz et coll. (1997) ont étudié la SdN sur des cendres volantes avec des carbones ¹²C et ¹³C. Ils concluent que les intermédiaires mono aromatiques (chlorobenzènes et chlorophénols) ne peuvent pas expliquer la formation des PCDF. Les structures des dibenzofurannes seraient préformées dans la matrice du carbone ou proviendraient de structures biphényliques.

Hell et coll. (2001) confirment et complètent ces résultats par des expériences avec des carbones ¹²C et ¹³C. Ils estiment que la formation des PCDF se fait à plus de 90 % à partir de la matrice de carbone (sans intermédiaires monoaromatiques), alors que les PCDD sont formées à plus de 50 % par des réactions de condensation d'intermédiaires monoaromatiques.

Iino et coll. (2000) ont travaillé sur un modèle de prédiction des congénères de PCDD/F à partir de la cinétique de déchloration des congénères O8CDD et O8CDF. La distribution en PCDF obtenue par la déchloration est en accord avec les distributions observées pour 8 incinérateurs (congénères de T4CDF à H7CDF). Ces résultats suggèrent la formation (libération à partir de la structure du carbone) du congénère O8CDF suivie de réactions de déchloration successives. Une corrélation identique n'ayant pu être dégagée pour les PCDD, il est suggéré qu'un mécanisme différent puisse intervenir pour les PCDD et les PCDF.

En utilisant du monoxyde et du dioxyde de carbone marqués au ¹³C, Milligan et Altwicker (1995) ont montré que ces molécules n'étaient pas des intermédiaires pour la formation de chlorobenzènes et de PCDD/F.

I.C.6. Rendements massiques de la SdN publiés dans la littérature.

Les rendements massiques obtenus par plusieurs équipes sont répertoriés dans le tableau [1.11].

Composés dosés	Solides étudiés	Auteurs
PCDF : 600 ng/g PCDD : 100 ng/g	cendres volantes en présence de CuCl ₂	Conesa et coll. (2002)
PCDF : 1330-1860 ng/g PCDD : 110-150 ng/g	cendres volantes	Stieglitz et coll. (1997)
PCCD/F : 1900 ng/g	carbone en présence de chlorure cuivrique	Luijk et coll. (1994)
PCDD/F : 1 à 4 µg/g PCPOH : 1 à 7 µg/g PCBz : 1 à 40 mg/g	carbone en présence de chlorure cuivrique	Huang et Buekens (2000)
PCDD/F : 100 et 1000 ng/g	Revue de la littérature	Altwicker (1996)
PCDD : de 0,5 à 2 µg/g PCDF : de 3 à 13 µg/g PCBz : de 13 à 37 µg/g PCPOH : environ 0,3 µg/g	cendres volantes en présence de carbone activé	Eichberger et Stieglitz (1994)

Tableau [1.11] - Exemples de rendements massiques à partir de la SDN en PCDD/F, PCPOH et en PCBz.

Les rendements massiques publiés dans la littérature varient fortement d'une étude à l'autre. La formation des composés organiques semble être favorisée selon l'ordre suivant : PCBz > PCDF > PCDD > PCPOH.

I.C.7. Importance relative entre la SdN et la voie par précurseurs.

Il existe une controverse au sein de la communauté scientifique sur l'importance relative des voies de formation par la synthèse de novo et par précurseurs.

Xhrouet et coll. (2001) estiment que la SdN permet d'expliquer la distribution et les quantités de PCDF observés dans les incinérateurs mais pas celles des PCDD qui seraient issues, au moins en partie, de la synthèse par précurseurs. Les travaux de Wiater et Louw (1999) confirment que la SdN donne une bonne corrélation pour la distribution des congénères mais ils estiment que les rendements obtenus sont insuffisants. Wiater et coll. (2001) envisagent que les chlorophénols puissent être les précurseurs principaux des PCDD/F. Cette conclusion est contradictoire avec les travaux de Ryu et coll. (2005). Ces auteurs ont étudié la formation des PCDD/F à partir d'un mélange de 20 polychlorophénols dans des proportions relatives proches de celles observées dans une UIOM dans un lit fixe composé de SiO_2 et de CuCl_2 . La concentration en polychlorophénols dans cette étude est 10 000 fois plus importante que celle couramment rencontrée dans un incinérateur. La distribution en congénères formés à partir de la condensation des chlorophénols n'est pas conforme avec celle observée dans une UIOM. Ceci implique selon les auteurs l'existence d'autres voies de formation.

Huang et Buekens (1995 et 2001) ont modélisé la formation des PCDD/F par la SdN. Leur modèle est en bon accord avec les concentrations typiques en PCDD/F des incinérateurs d'ordures ménagères. Par comparaison avec un modèle de formation par précurseurs, ils déduisent que les vitesses de formation des PCDD/F à partir de la SdN sont plus grandes de plusieurs ordres de grandeurs (SdN : $1 \cdot 10^{-2}$ à $1 \cdot 10^{-1}$ $\mu\text{g/g/min}$, précurseurs $9 \cdot 10^{-7}$ à $5 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{g/g/min}$). D'après ces auteurs, la SDN est probablement la voie majoritaire de formation des PCDD/F dans les conditions de post-combustion d'un incinérateur. Les auteurs proposent une orientation des travaux de laboratoire uniquement en direction de la SdN. De même, Everaert et Baeyens (2002) estiment que la SdN est la voie prépondérante pour la formation des PCDD/F. Ils avancent que les vitesses de formation des PCDD/F obtenues en laboratoire à partir de précurseurs organiques sont surestimées du fait des concentrations élevées utilisées lors des travaux expérimentaux.

Ces conclusions contradictoires peuvent s'expliquer au moins en partie par la diversité des processus et des conditions expérimentales mises en jeu. Seule la poursuite des efforts de recherche sur les deux voies de formation permettra d'apporter des éléments de compréhension sur leurs importances relatives dans la formation des PCDD/F.

I.C.8. Conclusions sur la SdN.

Les nombreuses études sur la SdN ont permis de dégager les principales caractéristiques de cette voie de formation.

Le carbone, en tant que 'matière première' de la SdN a fait l'objet de nombreuses investigations. La réactivité des différents types de carbones utilisés a été établie selon l'ordre suivant : C (cendres volantes) > C (activé) > C (amorphe). La surface spécifique du carbone ne semble pas primordiale. D'autres propriétés des carbones telles que la concentration du chlore, la présence de métaux et la surface réelle des grains de carbone sont plus importantes.

La formation de PCDD/F à partir de carbone a été réalisée en présence de différents oxydes : Al_2O_3 , $Al_2O_3SiO_2$, $MgSiO_2$, SiO_2 . Toutefois, l'influence du support sur la réactivité est peu connue.

La présence dans la phase gazeuse d'espèces telles que HCl, Cl_2 et H_2 ne semble pas influencer les rendements en PCDD/F. L'influence de la présence d'eau dans la phase gazeuse reste pour l'instant difficilement appréciable.

L'oxygène gazeux est essentiel à la formation de PCDD/F par la SdN. Une concentration en dioxygène aussi faible que 1 % permet la formation des PCDD/F.

La température est probablement le facteur le plus important. La formation de PCDD/F par la SdN est observée dès 200°C et se poursuit pour des températures supérieures à 500°C. Il existerait une corrélation entre la température optimale pour l'oxydation du carbone et celle de la formation des PCDD/F par SdN.

L'influence du temps de séjour dépend fortement des conditions expérimentales et varie donc d'une étude à l'autre sans qu'une réelle tendance puisse être dégagée.

Les propositions de mécanismes pour la SdN font intervenir l'oxydation de la matrice carbonée présente dans les cendres volantes. Bien que des étapes générales de la formation des PCDD/F par SdN soient présentées, la connaissance des réactions chimiques se déroulant réellement reste largement lacunaire.

La comparaison quantitative des voies de formation hétérogènes par précurseurs ou par SdN est particulièrement délicate. A l'heure actuelle, il est très probable qu'il s'agisse des deux sources principales de PCDD/F à l'émission des UIOM. L'importance relative de ces deux voies reste toutefois mal connue. Les conclusions de certains auteurs convergent pour proposer que la voie majoritaire de formation des PCDF est la SdN et celle des PCDD serait la synthèse par précurseurs. Seule la poursuite de travaux expérimentaux permettra d'éclaircir la question.

I.D. LE CHLORURE CUIVRIQUE ET SES ROLES DANS LA FORMATION DES PCDD/F.

Le cuivre (et en particulier le chlorure cuivrique) est unanimement pressenti comme jouant un rôle essentiel dans la formation par voies hétérogènes des PCDD/F. Dans les cendres volantes d'UIOM, il est présent sous différentes formes en quantité comprise entre 0,03 et 10,6 mg/g (Cains et coll., 1997 ; Stach et coll., 1999 ; Jung et coll., 2004 ; Keck et Vernus, 2005). Takaoka et coll. (2005) ont déterminé la spéciation du cuivre dans une cendre volante d'incinérateur à température ambiante : 75 % de $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ (oxychlorure), 14 % de CuCl et 11 % de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Hsiao et coll. (2001) ont publié la spéciation du cuivre dans une cendre volante issue d'un filtre à manches d'une UIOM : 14 % de CuCl_2 , 15 % de Cu_2O , 27 % de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 44 % de CuO et moins de 1 % de cuivre métallique.

Une étude bibliographique approfondie spécifique à son influence sur la formation des PCDD/F est présentée dans cette partie. Les différentes facettes de l'action du cuivre sur la formation des PCDD/F sont abordées : promotion de la gazéification du carbone, chloration et déchloration, promotion de la formation de PCDD/F et/ou de prédiioxines et source de dichlore (réaction de Deacon).

A titre indicatif, un tableau présentant la teneur en cuivre de quelques déchets est présenté en annexe 4.

I.D.1. Rôle du cuivre dans la gazéification du carbone (SDN).

Le cuivre joue un rôle important dans les processus de gazéification du carbone. Pour faciliter ces réactions, le cuivre devrait être sous forme ionique, comme dans CuCl_2 ou CuSO_4 , et non lié comme dans CuO (Fermo et coll., 2000 ; Conesa et coll., 2002).

Takaoka et coll. (2005) estiment que le chlorure cuivrique est réduit en CuCl lors de l'oxydation du carbone. Le carbone subit également des réactions de chloration. La figure [1.10] (Takaoka et coll., 2005) schématise le cycle du cuivre lors de la SdN.

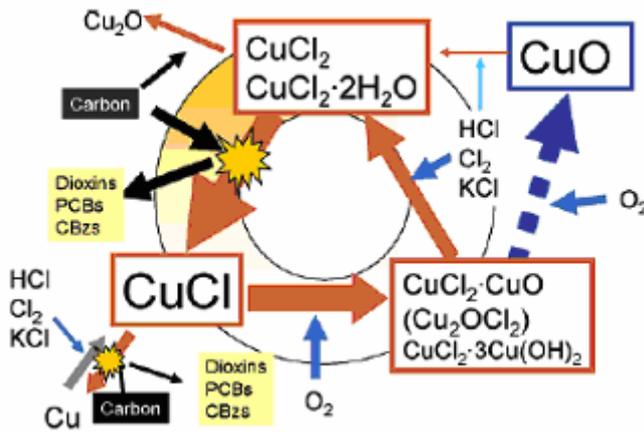
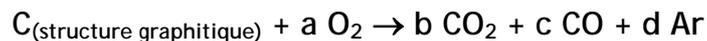
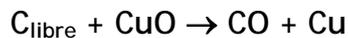
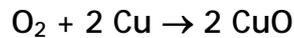


Fig. [1.10] - Devenir du cuivre dans les cendres volantes lors des processus d'oxydation et de chloration (oxychloration) du carbone. (Takaoka et coll., 2005).

Huang et Buekens (2000) ont proposé un mécanisme pour la SdN dans lequel ils font intervenir le cuivre métallique selon les réactions suivantes (cf. I.C.5.) :



Ce mécanisme semble moins satisfaisant car l'étape de formation des aromatiques ne fait pas intervenir le cuivre contrairement au mécanisme de Takaoka et coll. (fig. [1.10]).

L'action du cuivre sur la gazéification est maximale pour des températures comprises entre 350°C et 450°C (Fermo et coll., 2000 ; Conesa et coll., 2002).

La formation des PCDD/F à partir de suies issues de la combustion du benzène ou de dichlorobenzène a été étudiée par Addink et Altwicker (2004). Une corrélation linéaire a été observée entre la quantité de PCDD/F formée par l'oxydation des suies et la quantité de chlorure cuivrique présente.

Les travaux de McKee (1970) ont porté sur le rôle du cuivre lors de l'oxydation du graphite. La température d'ignition du graphite est la température à laquelle le carbone doit être porté en présence d'oxygène pour que la combustion hétérogène débute (caractérisée par l'observation d'une incandescence). Cette température a été déterminée à 740°C pour le graphite seul. En présence de 1 % de cuivre ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)$ ou $\text{Cu}(\text{COOH})_2$), la température d'ignition est abaissée à 200°C. L'effet catalytique maximum est atteint pour de très faibles concentrations en cuivre, l'ajout d'une quantité supplémentaire de cuivre ne change quasiment

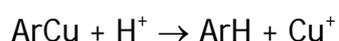
plus l'effet. Le mécanisme postulé par les auteurs met en jeu une réduction locale de CuO par le graphite, suivie d'une ré-oxydation du métal.

Mul et coll. (1995) ont étudié l'influence de quelques catalyseurs à base de cuivre sur l'oxydation d'une suie-modèle commerciale. Les températures d'ignition suivantes ont été obtenues : 602°C sans catalyseur, 390°C avec CuCl₂ et 330°C avec CuCl.

I.D.2. Déchloration par le cuivre.

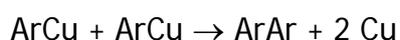
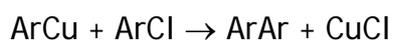
La déchloration par le cuivre se produit selon le schéma réactionnel suivant (Stach et coll., 1999 et 2000 ; Pekarek et coll., 2001) :

(Ar : structure aromatique)



Déchloration

Cette réaction est éventuellement suivie par une réaction de couplage :



Réaction d'Ullmann I (couplage)

La substitution d'une liaison C-H à une liaison C-Cl entraîne une réduction du nombre d'oxydation du carbone et nécessite donc en contrepartie une oxydation du cuivre. Celui-ci doit donc se trouver à l'état réduit. La réaction de déchloration se produira essentiellement en milieu pauvre en oxygène. En milieu oxydant, où une partie du cuivre se trouve à l'état Cu(II), on observe une compétition entre la réaction de déchloration et la réaction de chloration (Pekarek et coll., 2001) (cf. I.D.3.).

Effet de la température.

Une augmentation de température favorise la déchloration des PCDD/F (Stach et coll., 1999 et 2000). Cette réaction ne semble débiter qu'à partir de 300°C (Tuppurainen et coll., 1998).

Etat initial du cuivre.

La déchloration de PCDD sous atmosphère d'azote est promue par le cuivre sous ses différentes formes selon l'ordre suivant : Cu₂O > Cu > Cu(OH)₂ (Weber et coll., 2000).

Quantité initiale du cuivre.

En étudiant la déchloration du pentachlorophénol à l'aide de cendres volantes d'UIOM, Vlkova et coll. (2004) ont montré que les réactions de déchloration étaient fortement influencées par la quantité initiale de cuivre. En l'occurrence, le cuivre agirait dans les réactions de déchloration plus comme un réactif que comme un catalyseur.

Origine du proton.

Le proton mis en jeu dans l'étape de déchloration peut provenir d'une molécule d'eau ou encore d'un acide organique. Le séchage préalable des cendres volantes diminue les processus de déchloration (Stach et coll., 1999). L'étude de la déchloration de PCDD/F sur des cendres volantes dépourvues ou non de leur matière organique initiale montre que celle-ci accentue la déchloration, les molécules adsorbées agissant probablement comme des donneurs de proton (Stach et coll., 2000).

Effet du degré de chloration du cycle aromatique.

Le processus de déchloration catalytique ne dépendrait pas du nombre d'atomes de chlore substituant initialement le cycle selon Stach et coll. (2000).

Différence de réactivité entre les PCDD et les PCDF.

L'octachlorodibenzofuranne est déchloré plus rapidement que l'octachlorodibenzodioxine (Schoonenboom et coll., 1995). Les positions 1 et 9 du congénère O8CDF sont déchlorées en premier lieu (Weber et coll., 2000).

I.D.3. Chloration par le cuivre.

La chloration de composés aromatiques (ArH) par le cuivre peut être interprétée par le schéma réactionnel suivant (Pekarek et coll., 2001) :

**Effet de la teneur en O₂.**

Une diminution de la teneur en oxygène abaisse de façon significative la production de PCDD/F, en raison d'une concentration insuffisante en Cu²⁺ formé (Pekarek et coll., 2001).

Effet de la nature du cuivre.

CuCl et CuCl₂ sont des agents chlorants très efficaces. CuCl, de par sa facilité à s'oxyder, agirait plutôt sous la forme CuCl₂ (Olie et coll., 1998 ; Addink et Altwicker, 1998).

Weber et coll. (2001) ont dosé le cuivre sous forme Cu(I) et Cu(II) par diverses techniques spectroscopiques lors de l'oxydation de carbone sur des cendres volantes modèles. Ils ont montré que la réaction de chloration est relativement rapide et s'arrête lorsque tout le cuivre (II) est réduit. Le rapport entre le chlore « organique » formé et le cuivre (II) réduit est déterminé à 0,5, valeur en accord avec la réaction de chloration : $2 \text{CuCl}_2 + \text{Ar-H} \rightarrow 2 \text{CuCl} + \text{Ar-Cl} + \text{HCl}$.

Effet d'un ajout de NaCl.

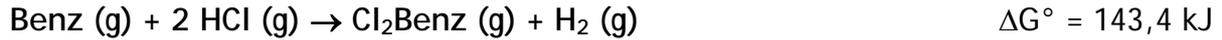
Le chlorure de sodium n'est un agent chlorant que si aucune autre source de chlore n'est présente (Pekarek et coll., 2001). Le principal rôle de NaCl va être de servir d'apport en chlore pour la régénération du catalyseur. Le transfert du chlore de NaCl vers Cu(II) est une étape plus lente que le transfert du chlore provenant de CuCl₂ vers un atome de carbone. Le cuivre aurait donc un rôle d'échangeur de chlore plutôt que de véritable catalyseur (Addink et Altwicker, 1998 et 2001).

Chloration du dibenzofuranne.

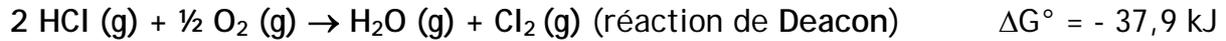
Ryu et coll. (2003) ont réalisé une étude sur la chloration du dibenzofuranne (mélange gazeux à 0,1 %) sur lit de silice et de chlorure cuivrique (0,5 % en masse). Les concentrations maximales des PCDF formés varient en fonction de la température selon le nombre d'atomes de chlore (maximum entre 200 et 250°C pour les M1CDF et les D2CDF, entre 225 et 275°C pour les T3CDF et entre 275 et 325°C pour les T4CDF à H6CDF). La chloration du dibenzofuranne est facilitée sur les positions 2,3,7 et 8. Le degré de chloration est fortement relié au temps de contact avec la matrice solide. Lorsque la vitesse d'écoulement du flux gazeux diminue (et donc le temps de contact s'accroît) le degré de chloration augmente.

I.D.4. Réaction de Deacon.

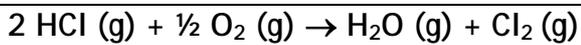
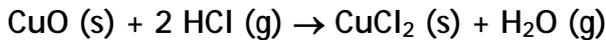
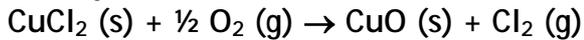
La chloration d'un cycle benzénique (oxychloration ou oxyhydrochloration (Allen et Clark, 1971)) par le chlorure d'hydrogène est une réaction thermodynamiquement défavorisée (Olie et coll., 1998) :



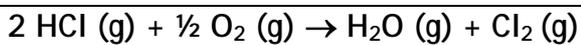
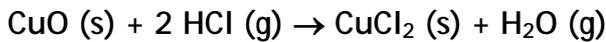
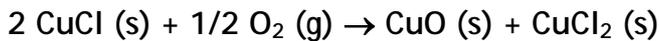
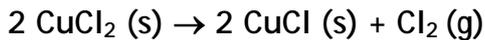
En transformant le chlorure d'hydrogène en dichlore, on obtient les réactions suivantes ($\Delta G < 0$) :



La réaction de Deacon est catalysée par le cuivre selon les réactions suivantes (Taylor et coll. 2000 ; Olie et coll. 1998) :



Hisham et Benson (1995) proposent également un mécanisme faisant intervenir CuCl :



La réaction de Deacon est observée pour des températures supérieures à 340°C (Pekarek et coll. 2001).

Catalyseurs de la réaction de Deacon.

Les composés du cuivre : Cu, CuCl, CuCl₂, CuO, Cu₂O et CuSO₄ catalysent efficacement cette réaction. Les composés Fe, Fe₂O₃ et FeCl₃ ne semblent pas être actifs (Tuppurainen et coll. 1998).

Controverse sur l'importance de la réaction de Deacon.

Conesa et coll. (2002) ont estimé que cette réaction n'était pas nécessaire pour la formation de PCDD/F par la SdN. De même, Olie et coll. (1998) ont avancé l'hypothèse que la réaction de Deacon ne jouerait qu'un rôle mineur dans la formation des PCDD/F.

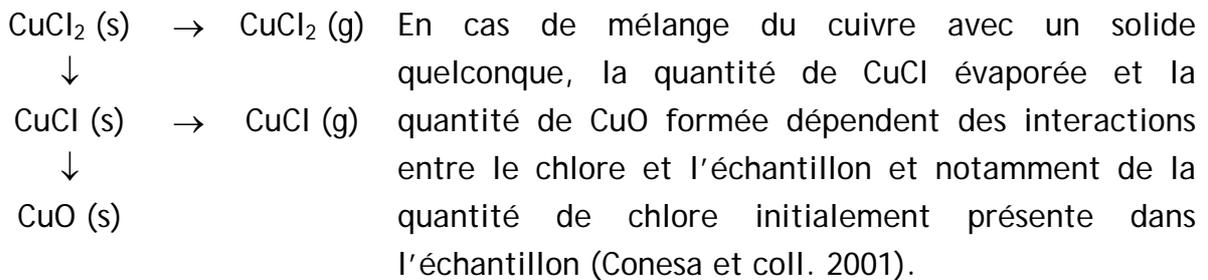
Addink et coll. (1995) ont comparé l'impact de HCl et de Cl₂ sur la SdN. Ces deux gaz conduisent à la formation de quantités de PCDD/F quasi-égales avec des

distributions en congénères différentes. Les auteurs concluent que la réaction de Deacon (et donc la présence de Cl_2) ne doit jouer qu'un rôle mineur dans la SdN.

I.D.5. Stabilité thermique de CuO , de CuCl et de CuCl_2 .

L'utilisation de sels cuivriques à des températures pouvant atteindre jusqu'à 500°C pose évidemment le problème de la stabilité thermique de ces composés. Conesa et coll. (2001) précisent que le point de fusion de CuCl_2 , connu avec peu de précision, est compris entre 600 et 800°C . Les pertes par sublimation de ce composé sont faibles pour des températures inférieures à 400°C ($\approx 5\%$). Elles augmentent et deviennent maximales par un accroissement de température de 400 à 500°C .

Toujours d'après ces auteurs, le chlorure cuivrique pourrait également se décomposer en CuCl et en CuO selon le schéma suivant :



Le « Traité de chimie minérale » (1956) fournit les informations suivantes sur CuCl et CuCl_2 :

- CuCl_2 chauffé dans un gaz inerte (dès 344°C) se dissocie en CuCl et en chlore ; à l'air, on obtient un mélange d'oxydes et d'oxychlorures.
- L'air et l'oxygène secs sont sans action sur CuCl . L'air humide l'oxyde très facilement en oxychlorure hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$).
- Points de fusion : $\text{CuCl}_2 = 498^\circ\text{C}$, $\text{CuCl} = 415 - 440^\circ\text{C}$, $\text{Cu}_2\text{O} = 1100 - 1200^\circ\text{C}$.

I.E. Inhibition chimique des PCDD/F.

Cette partie s'attache à décrire les techniques d'abattelements primaires (réduction à la source) des PCDD/F par ajout de composés chimiques. Pandelova et coll. (2005) distinguent 4 classes d'inhibiteurs :

- composés comportant de l'azote,
- composés comportant du soufre,
- composés comportant de l'azote et du soufre,
- oxydes métalliques.

L'étude effectuée par ces auteurs sur 20 inhibiteurs appartenant à ces 4 classes a mis en évidence une efficacité croissante d'inhibition selon l'ordre suivant : composés azotés et soufrés > composés soufrés > composés azotés > oxydes métalliques.

I.E.1. Ajout de composés soufrés.

Selon les études effectuées en laboratoire, l'ajout de SO₂(g) a des effets contradictoires sur la formation des PCDD/F (synthèses par précurseurs et de novo) (Huang et Buekens, 1998). Une étude sur un incinérateur-pilote réalisée par Ruojarvi et coll. (1998) indique toutefois une diminution des émissions des PCDD/F et des chlorophénols lors de l'ajout en sortie de foyer de SO₂(g) (100-200 ppm). Un effet similaire est noté avec le méthyl mercaptan (CH₃-SH) gazeux.

Addink et coll. (1996) ont réalisé des essais en laboratoire sur des mélanges de cendres volantes, carbone et NaCl. L'ajout aux cendres volantes de Na₂S entraîne une diminution d'environ 80 % des émissions de PCDD/F. L'ajout de Na₂S₂O₃ est moins efficace (environ 30 % de réduction pour les PCDF, 20 % pour les PCDD).

Le soufre pur (S₈) peut contribuer à une diminution de plus 90 % des PCDD/F lors de l'incinération en laboratoire d'un combustible modèle représentatif de la composition des déchets ménagers (Samaras et coll., 2000).

Lors d'études sur incinérateurs, il a été observé que l'ajout de composés soufrés (dont du charbon à forte teneur en soufre) pouvait diminuer les émissions de PCDD/F. Il semblerait que l'ajout de composés soufrés directement au combustible soit plus efficace que l'ajout de soufre sous forme gazeuse (Huang et Buekens, 1998).

Palladas et coll. (2004) ont étudié l'influence de l'ajout de soufre sur la combustion de déchets modèles. L'ajout de 1, 5 ou 10 % de soufre pur a provoqué une inhibition de la formation des PCDD/F de respectivement 65, 85 et 100 % et une augmentation du degré de chloration des PCDD/F.

Trois hypothèses ont été formulées pour interpréter le mode d'action des composés soufrés :

- réaction entre le chlore et le dioxyde de soufre ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{SO}_3$),
- réduction des sites catalytiques (par exemple $\text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$),
- ou encore, sulfonation des précurseurs phénoliques des PCDD/F (sulfonation empêchant les chlurations ultérieures ou la formation de composés bicycliques) (Ruojarvi et coll., 1998 ; Rugunathan et Gullet, 1996).

I.E.2. Ajout de composés azotés.

L'addition d'EDTA (acide éthylène-diamine-tétra-acétique) et de NTA (acide nitrilotriacétique) à des mélanges de cendres volantes comportant du carbone et du NaCl, ont entraîné une diminution de la formation des PCDD/F de l'ordre de 80-90% (Addink et coll., 1996). Le choix de ces molécules a été suggéré par leur aptitude à former des complexes stables avec les ions cuivriques.

NH_3 est ajouté pour diminuer les émissions de NO_x (procédé SCR : selective catalytic reduction, exemple de réaction : $6 \text{NO} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow 5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$). Ce composé est injecté directement dans la zone de haute température ou dans la zone de post-combustion (Ruojarvi et coll., 1998). L'ammoniac peut également entraîner une diminution des émissions de PCDD/F bien que le mode d'action reste inconnu (Buekens et Huang, 1998 ; Ruojarvi et coll. 1998 ; Furrer et coll., 1998).

Une grande variété de composés ont présenté en laboratoire un effet inhibiteur sur la formation des PCDD à partir du précurseur pentachlorophénol (2-aminoéthanol $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, triéthanolamine $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, urée H_2NCONH_2 , pyridine, éthan-1.2-diol, 3-aminopropanol, quinoline, cyanamide H_2NCN , monoisopropanolamine, acide nitrique HNO_3 , hydroxyde d'ammonium (NH_4OH)). Les inhibiteurs les plus efficaces dans ces conditions sont la triéthanolamine et le 2-aminoéthanol (Huang et Buekens, 2001).

Les imprégnations de cendres volantes d'incinérateurs par du triéthanolamine et du monoéthanolamine ont mis en évidence une forte capacité d'inhibition de ces composés (Xhrouet et coll., 2002). La transposition de ces tests sur un incinérateur a donné des résultats en bon accord avec les expériences de laboratoire (réduction supérieure à 90% lors de l'injection de ces inhibiteurs dissous en solution aqueuse).

L'urée (H_2NCONH_2) étant non toxique et peu onéreux (Samaras et coll. 2001), ce composé a fait l'objet de nombreuses applications. Lors d'expériences sur un combustible-modèle représentatif de la composition moyenne des déchets ménagers menées par Samaras et coll. (2000), l'ajout d'urée (10% en masse / combustible) a permis un abattement des PCDD/F de l'ordre de 50%. Injecté avec les déchets directement dans le foyer, ce composé se décompose rapidement. Les molécules responsables de l'inhibition seraient donc issues de cette décomposition (Ruokojarvi et coll. 2001). L'ajout d'urée au combustible sous forme solide ou en solution aqueuse donne des résultats similaires (abattement moyen de 50%) (Samaras et coll. 2001).

L'urée pourrait avoir une action inhibitrice directement sur les précurseurs de PCDD/F, type chlorophénols (Ruokorjavi et coll., 2001 ; Tuppurainen et coll., 1999). Toutefois, une étude en incinérateur-pilote semble contradictoire à ce sujet : l'injection en zone de post-combustion (700°C) d'urée n'a pas modifié les concentrations en chlorophénols (Ruokorjavi et coll., 2001).

Malgré le grand nombre d'études sur le sujet, les mécanismes d'action des composés azotés restent inconnus.

I.E.3. Ajout de composés azotés et soufrés.

La réduction de la formation des PCDD/F par quelques composés azotés et soufrés a été expérimentée lors de la combustion d'un combustible-modèle (Samaras et coll., 2000). L'acide amidosulfonique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, l'acide hydroxylamine-O-sulfonique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{OH}$ et la sulfamide $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ ont montré des capacités inhibitrices largement supérieures à celles de l'urée (réduction de plus de 90 % des émissions).

I.E.4. Ajout d'adsorbants basiques.

Ils sont ajoutés directement au combustible ou dans un laveur à procédé humide. Les composés utilisés sont : CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , MgCO_3 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSO_4 , BaO , BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaSO_4 , NaOH , NaHCO_3 et Na_2CO_3 . Ces

adsorbants sont particulièrement efficaces pour le contrôle des émissions des gaz acides tels que HCl, HBr, HF et SO₂. Bien que la concentration en HCl soit diminuée par ces composés, leur ajout peut entraîner aussi bien une augmentation qu'une diminution des concentrations en PCDD/F (Huang et Buekens, 1998).

I.E.5. Difficultés de mise en œuvre des techniques d'abattelements primaires.

I.E.5.a. Perturbations liées à l'effet mémoire.

Les parois des conduits des systèmes de dépollution, encrassées par des dépôts de particules (carbone, cendres volantes), deviennent le siège de réactions de formation et d'équilibre d'adsorption/désorption de composés organiques. Si la concentration des PCDD/F en phase gazeuse vient à diminuer, la désorption de PCDD/F va se produire fortement. L'effet mémoire peut donc fausser les conclusions d'une étude de dépollution en minimisant les effets d'un changement dans le procédé d'incinération (Huang et Buekens, 1998). Chang et Lin (2001) ont étudié la mise en place d'un système d'injection de carbone activé (ACI). L'efficacité de ce système est moindre lors des premiers temps d'utilisation à cause de l'effet mémoire (entre 27 % et 97 % d'abattement la première année contre 99 % la deuxième année).

I.E.5.b. Difficultés d'adaptation des expériences de laboratoire aux incinérateurs.

En laboratoire, les produits inhibiteurs peuvent être directement imprégnés sur les cendres volantes. Dans un incinérateur, une quantité de produits plus importante est nécessaire pour s'affranchir des problèmes de transport de la molécule active vers les cendres volantes. Le surplus de produits ajoutés peut être toxique et/ou corrosif ou encore conduire à la formation d'autres composés nocifs (Huang et Buekens, 1998 ; Samaras et coll., 2000).

Samaras et coll. (2001) signalent que l'ajout d'un composé organique dans la zone de post-combustion peut induire une forte augmentation des émissions en monoxyde de carbone. De plus, le choix du lieu et de la température d'injection des produits rend d'autant plus difficiles les adaptations des expériences de laboratoire vers les installations industrielles (Samaras et coll., 2000).

I.E.6. Conclusions sur l'inhibition chimique.

L'inhibition chimique est une technique d'abattement primaire des PCDD/F permettant non seulement la réduction des émissions de PCDD/F en cheminée mais également la diminution de leurs concentrations dans les déchets solides. Cette technique permet également d'épargner de coûteuses installations de dépollution opérant après la formation des polluants.

De nombreuses espèces possédant des atomes de soufre ou d'azote ont fait l'objet d'études de laboratoire ou de terrain pour juger de leur capacité d'inhibition. Certains composés ont un grand potentiel inhibiteur, qui peut être proche de 100 %. Bien que les mécanismes d'action soient inconnus, un « empoisonnement » des métaux nécessaires à la formation des PCDD/F par les doublets non liants des atomes de soufre et d'azote est suspecté.

De nombreuses difficultés techniques persistent quant à l'application de ces techniques d'inhibition aux procédés industriels. L'existence de réactions secondaires produisant éventuellement d'autres polluants réglementés ou toxiques (poussières, oxydes d'azote, ...) est possible. Elle a été très peu étudiée jusqu'à présent.

I.F. CONCLUSIONS SUR L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

L'association des propriétés physico-chimiques des PCDD/F (persistance, transport atmosphérique, liposolubilité) et de leurs propriétés toxicologiques a fait de la famille des PCDD/F (et plus généralement des POP) une classe de polluants à part, posant un défi majeur pour la préservation de notre planète et la protection de la santé humaine. La maîtrise des émissions des PCDD/F est un enjeu primordial pour éviter une pollution irrémédiable et à long terme à l'échelle globale.

La plupart des procédés de combustion hétérogène sont des émetteurs potentiels de PCDD/F. Les chaînes d'agglomération de l'industrie métallurgique et les usines d'incinération sont les principales sources industrielles. La communauté scientifique internationale a fourni un travail important pour l'amélioration des connaissances sur les mécanismes de formation des PCDD/F. Trois voies de formation ont été proposées pour expliquer la formation des PCDD/F dans les procédés de combustion hétérogène. La formation des PCDD/F à partir de précurseurs organiques gazeux à haute température est probablement la voie minoritaire. Les voies de formation hétérogènes par précurseurs ou par synthèse de novo à des températures de l'ordre de 300-400°C sont probablement les processus-clés de formation des PCDD/F. Les conditions nécessaires à la formation des PCDD/F sont désormais bien connues. La température est probablement le paramètre le plus important. La nature des précurseurs, la présence de certains métaux (en particulier le cuivre) dans les cendres volantes sont également des paramètres cruciaux. L'influence de certains paramètres tels que la présence d'eau ou encore l'impact des propriétés physico-chimiques des cendres volantes sur la réactivité restent à l'heure actuelle difficiles à prédire.

Indissociable des mécanismes de formation, la connaissance des processus de dégradation des PCDD/F dans les conditions rencontrées dans les procédés de combustion hétérogène est également nécessaire pour appréhender l'ensemble de la chimie de ces composés. Pourtant, les études sur ce sujet sont rares et les données expérimentales sur les produits de dégradation des PCDD/F sont inexistantes.

Malgré les connaissances acquises sur la formation hétérogène par précurseurs, il est impossible de prédire à l'heure actuelle pourquoi dans certains procédés industriels la concentration des polychlorobenzènes, de piètres précurseurs, est si bien corrélée avec la concentration en PCDD/F, corrélation

souvent meilleure que celle établie entre les concentrations des polychlorophénols et des PCDD/F, pourtant eux-mêmes d'excellents précurseurs.

L'émergence de nouvelles sources (en particulier les sources diffuses d'origine agricole ou résidentielle) et l'évolution progressive des réglementations pourraient nécessiter le recours à des techniques d'abattement primaire des PCDD/F pour éviter notamment leur présence dans les résidus solides et pourraient également nécessiter le développement de méthodes d'analyses continues en ligne, en exploitant éventuellement l'existence de composés traceurs.

L'ensemble de ces données issues de la littérature nous a permis de dresser une image de l'état des connaissances sur le sujet. Cette vision nous a permis de positionner nos travaux en corrélation avec les moyens disponibles au laboratoire.

I.G. OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE.

L'axe fort défini pour les travaux de recherche entrepris au laboratoire est basé sur la volonté d'étudier les mécanismes de formation des PCDD/F en s'intéressant tout particulièrement à l'identification et à la quantification des co-produits des réactions de formation des PCDD/F. Les informations sur ces composés peuvent être primordiales pour la compréhension des mécanismes réactionnels. De plus, seul un petit nombre d'études publiées présente ce genre de données expérimentales.

Concernant la synthèse hétérogène par précurseur, le 2-chlorophénol s'est imposé comme choix de précurseur dans un souci de poursuite de l'étude débutée lors de la thèse de C. Briois (2002, 2004 et 2005). Face à la complexité des réactions hétérogènes, notre étude a pour objectif d'employer des surfaces solides modèles résolument simples. Il a été choisi d'étudier la réactivité du 2CP en présence de CuCl_2 , de CuCl , d'alumine, de silice ou de magnésie en fonction de la température et du temps de séjour, puis d'effectuer des comparaisons de la réactivité du 2CP en présence de mélanges de ces composés, la finalité à long terme étant de tendre vers la complexité des cendres volantes réelles.

Les travaux expérimentaux entrepris nous ont par ailleurs conduits à s'intéresser à la chloration et à la dégradation des PCDD/F. La formation des produits de dégradation des PCDD/F a fait l'objet d'une attention toute particulière en raison du manque de données expérimentales sur ce sujet.

Concernant la synthèse de novo, l'accent a été mis sur l'étude de l'oxydation du carbone et la recherche de corrélations entre la dégradation oxydante du carbone et la formation de composés organiques chlorés. Le carbone activé fut choisi pour des raisons de disponibilité commerciale et d'homogénéité des échantillons.

Partie II.

METHODES EXPERIMENTALES

II.A. Les tubes scellés.

II.B. Le réacteur à lit fixe.

II.C. Analyse des composés organiques.

II.D. Analyse des oxydes de carbone.

Au démarrage de nos travaux, le choix de la technique des tubes scellés pour réaliser une étude préliminaire des processus de dégradation hétérogène du 2-chlorophénol s'est imposé en raison de la simplicité de sa mise en œuvre. Elle permet en effet de balayer une large gamme de paramètres expérimentaux, une analyse complémentaire des paramètres déterminants demeurant, si nécessaire, possible avec d'autres méthodes (réacteur à lit fixe, notamment). Toutefois, devant l'intérêt des résultats préliminaires acquis, nous avons développé l'emploi de cette technique en optimisant les conditions opératoires. Il s'en est suivi que tous les travaux consacrés à la synthèse des PCDD/F par précurseur ont été en définitive réalisés avec la technique des tubes scellés. Ensuite, conformément aux conclusions tirées de la littérature (cf. II.A.1.) sur le choix des techniques utilisées, nous avons conservé cette technique pour l'étude de la dégradation des PCDD/F.

Comparativement au réacteur ouvert à lit fixe, les avantages offerts par l'emploi des tubes scellés sont les suivants :

- les temps de contact entre la phase gazeuse et la matrice solide peuvent être longs (de quelques minutes à quelques heures) alors que le réacteur à lit fixe ne permet que des temps de contact de l'ordre de la seconde,
- la réactivité des espèces mises en jeu est plus facilement interprétable du fait de l'épuisement progressif des réactifs (principe du réacteur fermé),
- l'emploi de différents précurseurs organiques (dont des PCDD/F) est aisé, à la différence du réacteur à lit fixe que nous avons installé, qui ne peut être balayé dans sa configuration actuelle que par du 2CP.

Il est évident que le principal reproche attribuable à cette technique est son manque de réalisme. Il est en effet difficile de trouver des éléments de comparaison entre les conditions régnant dans un tube scellé et celles d'un système industriel.

Notre étude s'inscrit dans le cadre d'une démarche fondamentale. Les objectifs principaux sont l'apport d'éléments de compréhension sur les mécanismes de formation et de destruction des dioxines. En gardant des éléments de comparaison essentiels (gamme de température, composés étudiés, gamme de temps de séjour), les résultats qualitatifs devraient rester extrapolables à des installations réelles. Les rendements de formation et de destruction en PCDD/F obtenus par nos travaux expérimentaux devront être considérés, au mieux, comme des valeurs limites supérieures.

Ce chapitre présente dans un premier temps une étude bibliographique sur l'utilisation de la technique des tubes scellés. Sont ensuite détaillés le protocole expérimental et les paramètres expérimentaux. La technique du réacteur à lit fixe a également été employée dans nos travaux expérimentaux. Son utilisation pour l'étude de la synthèse de novo est décrite dans la partie II.B. Ce chapitre se clôture par la description des systèmes analytiques employés (la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier).

II.A. LES TUBES SCÉLLES.

La technique des tubes scellés est basée sur le principe du réacteur fermé. Une étude bibliographique a été effectuée afin de dégager les conditions d'utilisation fréquemment reportées. Cet inventaire nous a permis de définir nos propres conditions d'utilisation.

II.A.1. Etude bibliographique.

Les travaux reportés dans la littérature utilisant la technique des tubes scellés, peuvent être divisés en deux groupes :

- l'étude des réactions de destruction/déchloration des PCDD/F et de leurs précurseurs,
- l'étude des réactions de formation des PCDD/F.

II.A.1.a. Etude de la déchloration et de la destruction des PCDD/F et de leurs précurseurs.

Une étude de la vitesse de dégradation des PCDD/F adsorbés sur des cendres volantes collectées dans des filtres électrostatiques d'UIOM a été réalisée par Hagenmaier et coll. (1987). 5 g de cendres volantes n'ayant subi aucun traitement préalable ont été introduits dans chaque tube (scellé sous pression atmosphérique). L'évolution quantitative des PCDD/F et celle de leur degré de chloration ont été étudiées à 300°C.

Stach et coll. (1999) ont employé cette technique pour l'étude de la déchloration de l'hexachlorobenzène sur cendres volantes réelles. Les ampoules de volume 6,4 cm³ ont été scellées sous atmosphère d'azote. Elles contenaient chacune de 0,30 à 0,45 g d'un mélange cendres volantes / hexachlorobenzène. Les

paramètres suivants ont été étudiés : la température (de 100 à 350°C), la quantité de chlorobenzène par tube et l'ajout des additifs suivants : MgO, ZnO, PbO, H₂O et méthoxyéthanol. Ces expériences ont été étendues aux PCDD/F et aux PCB par Stach et coll. (2000) en conservant les mêmes conditions expérimentales. Les ampoules contenaient 0,4 g de cendres volantes et un mélange de PCDD/F (130 ng) ou de PCB (2,6 ou 3,0 mg). La déchloration fut examinée à 260 et 340°C pour un temps de séjour fixé à 6 heures.

Weber et coll. (2002) ont travaillé sur la déchloration des congénères O8CDD et O8CDF en opérant sous pression atmosphérique en absence d'oxygène (argon ou azote). Chaque tube contenait 100 mg de cendres volantes modèles (silice, 2 % en graphite et 5 % en oxydes métalliques) et de 500 à 1000 ng/g de PCDD/F. L'influence de l'ajout de quelques composés (Cu, Cu₂O, Cu(OH)₂, Fe₂O₃, Ca(OH)₂, ZnO, PbO et SnO) a été étudiée à 260 et 340°C pour des temps de séjour de 30 minutes.

L'étude des voies de déchloration du pentachlorophénol a été entreprise par Vlkova et coll. (2004) en utilisant la technique des tubes scellés (ampoule de verre de 6,4 cm³ scellée sous pression atmosphérique d'azote). Chaque tube contenant 300 mg de cendres volantes réelles et 100 µg de pentachlorophénol a été traité à 200°C pendant 30 ou 60 minutes.

Ma et coll. (2005) ont étudié la déchloration de l'hexachlorobenzène sur CaO et Fe₂O₃ en tubes scellés à 300 et 350°C. Les tubes employés avaient un diamètre interne de 4 mm et une hauteur de 110 mm (volume de 1,4 cm³).

Les réactions de dégradation thermique de quelques chlorobenzènes ont également été étudiées en tubes scellés par Kloster et Reisinger (1990). Entre 30 et 50 mg de chlorobenzènes (tri-, tétra- ou hexa-) ont été introduits dans une ampoule en quartz de 10 mL puis traités thermiquement entre 200 et 550°C pour des temps de séjour de plusieurs dizaines d'heures. Les auteurs mentionnent que la pression dans les tubes augmentent, sans donner d'indications chiffrées. Ils estiment que les réactions de dimérisation pourraient être favorisées dans ces conditions selon le principe de Le Châtelier.

Lundin et Marklund (2005) ont utilisé des ampoules scellées de 25 cm³ en quartz ou en verre afin d'étudier les réactions de déchloration/destruction des

PCDD/F présents sur des cendres volantes réelles (n'ayant subi aucun pré-traitement).

II.A.1.b. Etude des réactions de formation des PCDD/F.

Lindhal et Rappe (1980) ont employé des ampoules scellées en quartz pour l'étude de la formation des PCDD/F à partir de diphenyls éthers portant de 3 à 8 atomes de chlore.

Les mécanismes de formation en phase gazeuse des PCDD/F à partir des chlorophénols ont été étudiés par la technique des tubes scellés par Weber (1997) et Weber et Hagenmaier (1999). Les tubes étaient en pyrex ou en quartz scellés sous pression atmosphérique, chacun contenant environ 1 mg de (poly)chlorophénol. Le temps de séjour a été fixé à 10 min. pour des températures variant de 300 à 500°C. Des essais furent également effectués avec différents rapports chlorophénol / O₂ afin de préciser l'influence de la richesse sur la formation des radicaux phénoxy.

Zheng et coll. (1999) ont étudié la formation des PCB à partir de chlorobenzènes. Ces auteurs ont utilisé des tubes en verre de dimensions 50 x 4,2 mm scellés sous pression atmosphérique. Chaque tube contenait 4 mg d'un isomère de chlorobenzène et un capillaire scellé à une extrémité contenant un mélange CuCl₂ ou NaCl et H₂SO₄ destiné à produire HCl gazeux.

L'inhibition de la formation des PCDD/F par CaO lors de la synthèse par précurseurs (chlorobenzènes et chlorophénols) a fait l'objet de travaux récents par Liu et coll. (2005). Les tubes scellés employés avaient un volume de 5 cm³ (diamètre interne 8 mm, hauteur 100 mm).

Qian et coll. (2005) ont étudié par cette méthode l'influence d'une vingtaine d'oxydes sur la formation des PCDD/F lors de la dégradation thermique du pentachlorophénol réalisée à 280°C et pour un temps de réaction fixé à 2 heures. 30 mg d'oxyde et 1 mg de pentachlorophénol ont été introduits par tube (en verre et de volume approximatif 0,8 cm³).

II.A.1.c. Conclusion.

Le tableau [2.01] récapitule les conditions expérimentales publiées dans la littérature pour la mise en œuvre des tubes scellés.

Références	Réactifs	Composition de la phase gazeuse	Caractéristiques des réacteurs	Traitement thermique
Lindhal et Rappe (1980)	Diphényls éthers	Scellé sous azote	Quartz	500-700°C
Hagenmaier et coll., 1987	Cendres volantes	Scellé sous air	N.D.	300°C temps de séjour variables
Kloster et Reisinger (1990)	Polychlorobenzènes	Scellé sous air ou azote	10 cm ³ (quartz)	200 à 550°C quelques dizaines d'heures
Weber (1997)				
Weber et Hagenmaier (1999)	Polychlorophénols	Scellé sous air	Pyrex ou quartz	300 à 500°C 10 min.
Stach et coll. (1999)	Hexachlorobenzène Cendres volantes	Scellé sous azote	6,4 cm ³	100/350°C
Zheng et coll. (1999)	Polychlorobenzènes	Scellé sous air	2,8 cm ³	
Stach et coll. (2000)	PCDD/F PCB Cendres volantes	Scellé sous azote		260-340°C 6 h.
Weber et coll. (2002)	O8CDD/F Cendres volantes modèles	Scellé sous azote ou argon		260-340°C 30 min.
Vlkova et coll. (2004)	Pentachlorophénol Cendres volantes	Scellé sous azote	6,4 cm ³	200°C 30 ou 60 min.
Qian et coll. (2005)	Pentachlorophénol Oxydes métalliques	Scellé sous air	0,8 cm ³	280°C 2 heures
Liu et coll. (2005)	Polychloro- phénols ou benzènes CaO	Scellé sous air	5 cm ³	280-450°C
Lundin et Marklund (2005)	Cendres volantes	Scellé sous air ou azote	25 cm ³ (quartz)	150-450°C 1 ou 2 h
Ma et coll. (2005)	Hexachlorobenzène CaO / Fe ₂ O ₃	Scellé sous air	1,4 cm ³	300 et 350°C

Tableau [2.01] - Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour la mise en œuvre de la technique des tubes scellés.

Les expériences portant sur les réactions de destruction et de déchloration des PCDD/F reportées dans la littérature ont quasiment toutes été effectuées en tubes scellés. Le principal atout de cette technique est en effet de s'affranchir de tous les problèmes liés à la volatilisation et à l'entraînement dans un flux gazeux d'une quantité connue de PCDD/F. A ce titre, elle est donc d'utilisation plus simple qu'une technique à flux continu telle que le réacteur ouvert à lit fixe. D'après la littérature, cette technique semble être la technique de choix pour l'étude des mécanismes de destruction/déchloration des dioxines.

Quelques études concernant la formation des PCDD/F à partir de précurseurs ont également été reportées. Dans le cadre de certaines études, l'intérêt de la technique réside dans la possibilité d'employer des précurseurs difficilement volatilisables (pentachlorophénol ou polychlorobiphényles par exemples) ou, pour d'autres études, dans la possibilité de multiplier à moindre coût les résultats expérimentaux.

Les volumes des tubes scellés utilisés dans les différents travaux cités sont extrêmement variables : de moins de 1 cm³ à 25 cm³. Les tubes sont généralement constitués de pyrex, parfois de verre. Les ampoules en quartz sont réservées, en raison de leur coût, aux expériences conduites à des températures supérieures à 500°C.

De nombreux paramètres ont été analysés dans ces différents travaux (température, composition de la phase gazeuse, présence de différentes matrices solides, etc.). Toutefois, des études systématiques sur le temps de réaction sont inexistantes à notre connaissance. Dans la plupart des travaux publiés, le temps de séjour est, soit identique pour l'ensemble des expériences, soit fixé aux valeurs limites supérieures et inférieures choisies comme références pour l'influence du temps de séjour.

Dans la plupart de ces publications, certaines données que nous jugeons importantes, sont manquantes. Ainsi, la richesse du mélange n'est jamais indiquée. De même, la quantité d'air emprisonnée n'est jamais calculée ou estimée : la seule indication concerne le fait que les tubes sont scellés sous pression atmosphérique. Il n'est également jamais fait mention de la pression atteinte dans les tubes pendant leur traitement thermique. Ces points concernant nos expériences sont détaillés dans la section II.A.3.

II.A.2. Protocole expérimental.

La figure [2.01] schématise les étapes du protocole expérimental des expériences conduites en tubes scellés. Chacune de ces étapes est détaillée dans les paragraphes suivants. La mise au point du protocole expérimental et l'ensemble des expériences réalisées durant la thèse auront nécessité l'utilisation de près d'un millier de tubes (200 mètres environ de cannes en pyrex).

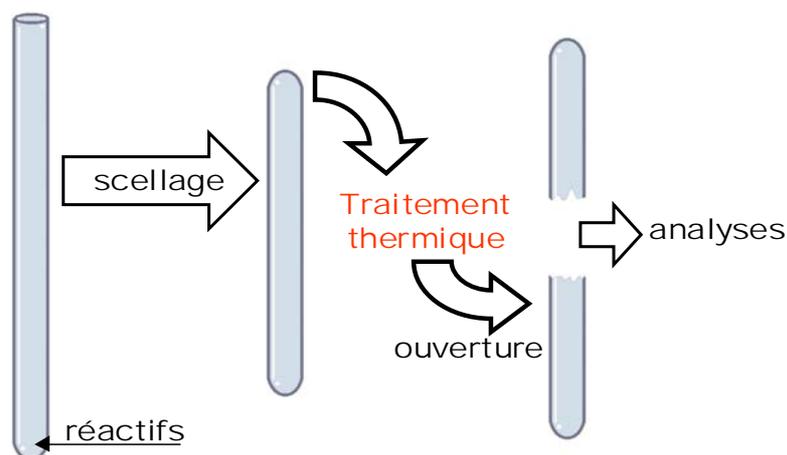


Figure [2.01] - Schéma du protocole expérimental.

II.A.2.a. Préparation des tubes.

Les réacteurs sont préparés à partir de cannes en pyrex de 150 cm. Ce matériau est caractérisé par une bonne inertie chimique et une résistance thermique jusqu'à des températures maximales de l'ordre de 500°C.

La longueur des tubes a été déterminée par la dimension des fours disponibles. La longueur retenue a donc été de $15 \text{ cm} \pm 1 \text{ cm}$.

Le diamètre des tubes a été choisi en raison de difficultés techniques liées au scellage des réacteurs. Un diamètre trop important rend le scellage délicat à réaliser et fragilise le réacteur pendant le traitement thermique (existence de tensions importantes dans le verre). Après plusieurs tests avec des tubes de diamètres différents (de 6 mm à 30 mm), celui-ci a été fixé à 11 mm. Chaque tube est scellé à une extrémité à la manière d'un tube à essai.

II.A.2.b. Introduction des réactifs.

Les réactifs solides sont déposés au fond des tubes. Les quantités introduites sont déterminées par pesée. La précision de la balance (données du constructeur) est de $\pm 0,1$ mg. Toutefois, l'affichage de la pesée s'est avéré fluctuant pour les très faibles masses. Dans ce cas particulier (masse de 1 mg ou moins), l'incertitude est estimée empiriquement à $\pm 0,2$ mg.

Lors de nos premières expériences, les réactifs liquides étaient directement déposés à l'aide d'une seringue sur les solides préalablement introduits. L'emploi de cette technique d'introduction s'étant montrée aléatoire (réactivité hétérogène amorcée prématurément, dépôt de gouttelettes sur la paroi interne du tube, etc.), nous avons préféré, pour la suite de nos expériences, utiliser la méthode préconisée par Zheng et coll. (1999). Dans cette méthode, les réactifs liquides sont introduits à l'aide d'un capillaire en pyrex que l'on dépose au fond du tube. Pour ce faire, nous avons réalisé des capillaires dont les dimensions moyennes étaient les suivantes : diamètre de 2-3 mm pour une hauteur de 2 à 3 cm).

La masse de liquide introduite est estimée à partir de son volume (utilisation de seringues micro volumétriques de type chromatographique $\pm 0,05$ μL) et de la masse volumique. Ce calcul remplace la pesée qui s'est avérée trop aléatoire. La détermination précise des quantités de réactifs introduits dans les tubes représente, malgré toutes les précautions prises, une source majeure d'incertitudes expérimentales.

II.A.2.c. Scellage des tubes.

Les tubes sont scellés par une flamme de chalumeau. Durant le scellage, le bas des tubes est refroidi à l'azote liquide pour éviter des pertes de réactifs par évaporation.

Afin d'empêcher la flamme ou les gaz brûlés de pénétrer dans le tube, la longueur des tubes a été allongée de 5 cm environ afin d'effectuer le scellage à 5 cm de leur bord (photographie ci-contre).

Photographie [2.01] - Scellage d'un tube.



II.A.2.d. Traitement thermique.

Le traitement thermique des réactifs est réalisé en introduisant chaque tube scellé dans un four à la température désirée. Lorsque la durée de la réaction souhaitée est atteinte, le tube est sorti du four, refroidi à température ambiante et stocké à environ -15°C dans un congélateur



Photographie [2.02] - Représentation à l'échelle 1 d'un tube scellé après scellage et traitement thermique.

II.A.2.e. Analyses.

Analyse de CO et de CO₂.

La quantification des oxydes de carbone présents dans la phase gazeuse des tubes est décrite dans la partie II.D.

Analyse des composés organiques.

Les réacteurs sont ouverts dès leur sortie du réfrigérateur et les composés organiques condensés sur la paroi interne sont récupérés par dissolution dans un volume de dichlorométhane ($< 2\text{mL}$) (Aldrich HPLC 99,9+%). La solution résultant du nettoyage est précisément complétée à 2 mL. L'identification et la quantification des composés organiques sont ensuite effectuées en chromatographie en phase gazeuse (cf. partie II.C). Quelques essais d'optimisation concernant le nettoyage des tubes ont été effectués. Ils sont décrits dans la partie III.A.

L'étude de la répétabilité de la technique des tubes scellés pour les analyses des composés organiques volatils est présentée dans la partie III.A.

II.A.3. Paramètres expérimentaux.

Les données concernant la richesse du mélange 2CP/air, la condensation d'eau dans les tubes lors du scellage et la pression atteinte en cours de traitement thermique sont répertoriées dans cette section.

II.A.3.a. Teneur en dioxygène dans les réacteurs.

La quantité d'air emprisonnée dans un tube après scellage est évaluée dans les conditions suivantes : $P = 1,013$ bar et $T = 298$ K. Pour un tube cylindrique fermé ayant une longueur de $15 \text{ cm} \pm 1 \text{ cm}$ et un diamètre interne de 11 mm (soit un volume de $14,3 \text{ cm}^3 \pm 1 \text{ cm}^3$), la quantité d'air emprisonnée est d'environ $576 \mu\text{mol} \pm 40 \mu\text{mol}$ (soit une quantité de dioxygène gazeux de $121 \mu\text{mol} \pm 8 \mu\text{mol}$).

On utilise la richesse ϕ (grandeur sans dimension) pour quantifier le quotient des quantités de «combustible» (le 2-chlorophénol) et de comburant (le dioxygène) exprimées dans les même unités, rapporté au même quotient défini dans les proportions stœchiométriques. Elle est donnée par la relation :

$$\phi = \frac{\text{Quantité de combustible}}{\text{Quantité de comburant}} \times \frac{\text{Quantité de comburant correspondant à la stœchiométrie}}{\text{Quantité de combustible correspondant à la stœchiométrie}}$$

L'équation stœchiométrique principale d'oxydation complète du 2-chlorophénol est supposée être la suivante :



L'expression de la richesse pour un mélange 2-chlorophénol / air s'écrit donc :

$$\phi_{(2CP)} = \frac{\text{Quantité de matière de 2-chlorophénol (mol)}}{\text{Quantité de matière de dioxygène (mol)}} \times \frac{13/2}{1}$$

Une richesse de 1, mélange stœchiométrique, indique que la quantité de dioxygène présente est suffisante pour obtenir l'oxydation totale du 2-chlorophénol selon la réaction (1). Une richesse supérieure à 1 indique un excès de 2-chlorophénol par rapport au dioxygène (mélange riche) et une richesse inférieure à 1 indique un excès de dioxygène (mélange pauvre).

L'introduction de $2,0 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$ de 2-chlorophénol liquide dans un tube correspond à une richesse de $0,8 (\pm 0,1)$. L'ensemble des expériences mettant en jeu le 2-chlorophénol a donc été réalisé avec un mélange 2CP/air légèrement pauvre.

II.A.3.b. Condensation d'eau dans les tubes lors du scellage.

La cryogénisation de la partie inférieure du bas des tubes avant le scellage (cf. protocole expérimental) peut entraîner une condensation de vapeur d'eau sur la paroi interne du tube. Afin de quantifier la masse d'eau éventuellement condensée, nous avons pesé les tubes en réalisant ou non cette opération.

Trois tubes sans réactifs ont été scellés sans cryogénisation. Une légère **diminution** de la masse des réacteurs (au maximum de 1 mg) a été observée dans ces conditions. Cette perte de masse pourrait être due à une légère dilatation de l'air dans les tubes (la masse d'air dans un tube est de l'ordre de 18 mg dans les conditions standards). Ce résultat confirme que l'air présent dans le tube peut-être considéré comme proche des conditions standards (Cf. A.3.1).

Trois tubes sans réactifs ont été scellés avec cryogénisation. Une **augmentation** de la masse des réacteurs de 5 mg a été mesurée. Suite à la condensation d'eau, de fines gouttelettes sont visibles à l'intérieur des tubes. L'augmentation de la quantité d'air dans le tube (liée à la diminution du volume molaire induite par l'abaissement de la température) pourrait également contribuer à cette augmentation de la masse.

D'autres essais entrepris avec des tubes contenant du chlorure cuivrique dihydraté ont mis en évidence une augmentation de masse de l'ordre de 6 à 7 mg par tube. Cette augmentation de masse est probablement liée à l'hygroscopie du chlorure cuivrique.

II.A.3.c. Pression dans les tubes lors du traitement thermique.

La pression dans un tube contenant du chlorure cuivrique dihydraté et du 2-chlorophénol (richesse proche de 0,8) lors du traitement thermique est estimée par calcul. Les quantités initiales suivantes des réactifs introduits dans un tube ont été utilisées pour l'estimation de la pression :

Air	576 μmol
Eau (condensée par la cryogénisation)	39 μmol (7 mg maximum)
2-chlorophénol	16 μmol (2,0 mg)
$\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	30 μmol (5,0 mg)

La quantité de matière des composés à l'état gazeux pour une température supérieure à la température d'évaporation du 2CP est d'environ 661 μmol . La figure [2.02] montre l'évolution de la pression en fonction de la température dans

un tube ($14,3 \text{ cm}^3$) contenant cette quantité de matière (gaz supposés parfaits et absence de réactions).

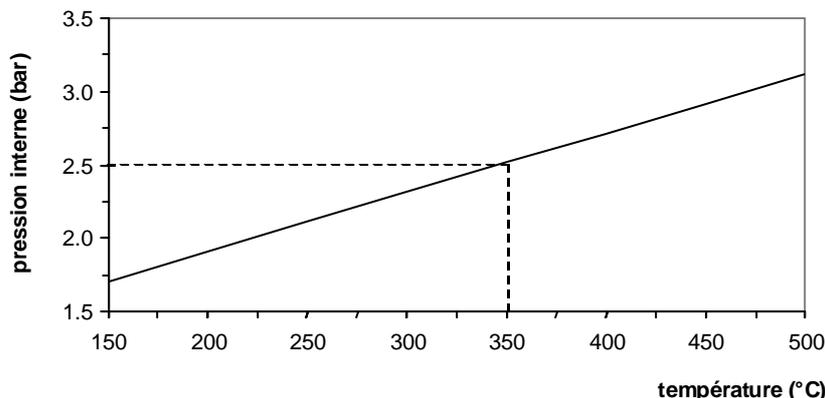


Figure [2.02] - Variation de la pression en fonction de la température du traitement thermique dans un tube scellé contenant 2 mg de 2CP et 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les expériences en tubes scellés conduites à 350°C ont donc été réalisées sous une pression de l'ordre de 2 à 3 bars.

D'un point de vue cinétique, on supposera que la limite-haute pression des constantes de vitesse des réactions de décomposition unimoléculaire et de recombinaison radicalaire est atteinte. Thermodynamiquement, la pression pourrait favoriser les réactions entraînant une diminution du nombre de moles gazeuses (par exemple les réactions de condensation) (Kloster et Reisinger, 1990).

II.A.3.d. Vitesses de chauffe et de refroidissement des tubes.

La figure [2.03] montre l'évolution de la température dans un tube lors de l'introduction dans le four, la figure [2.04] celle observée au cours de son refroidissement après sa sortie du four. Ces mesures ont été effectuées en plaçant un thermocouple de type K (cf. photo [2.03]) dans un tube scellé contenant 2 mg de 2CP (richesse proche de 0,8) et 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Photo [2.03] - Thermocouple employé pour la mesure de la température dans un tube scellé.

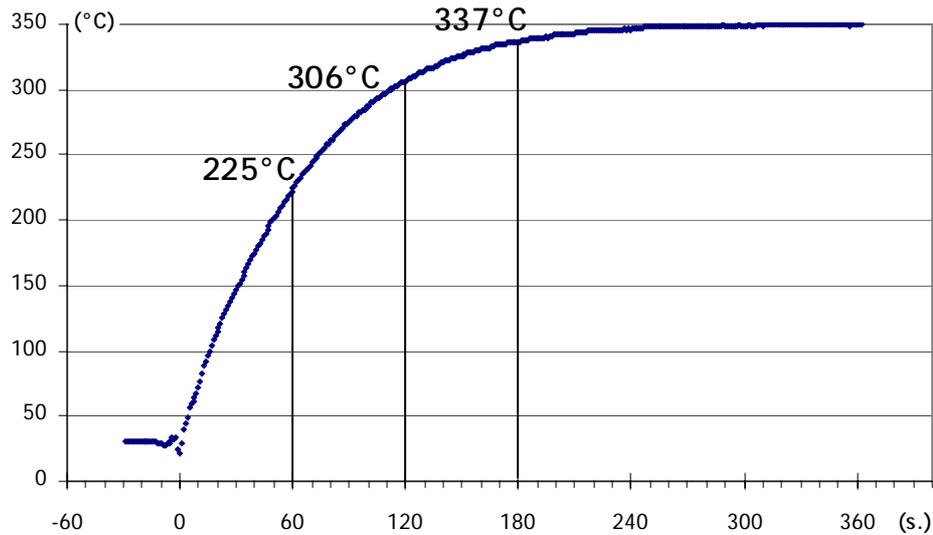


Fig. [2.03]- Profil de la montée de température dans un tube lors de l'introduction dans un four à 350°C. Introduction dans le four à t = 0 s.

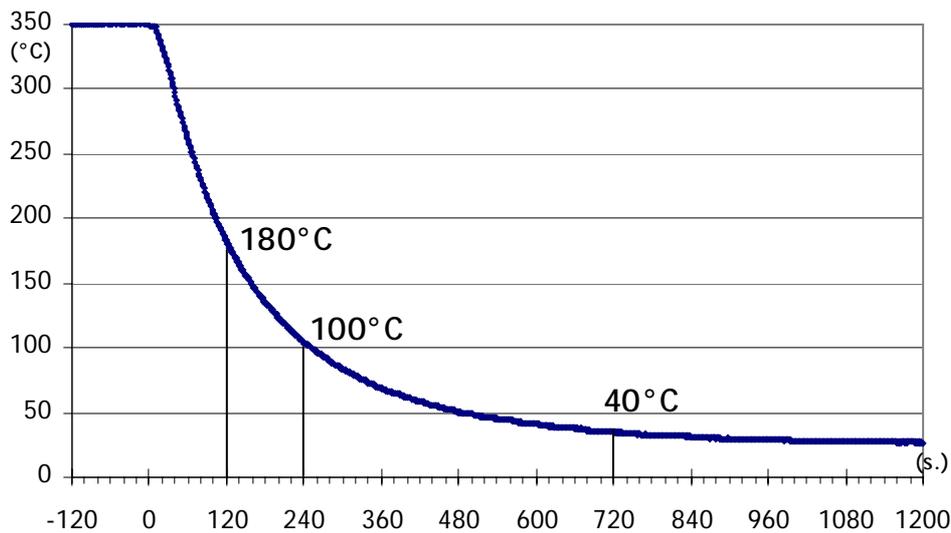


Fig. [2.04]- Profil de la diminution de température dans un tube après traitement thermique à 350°C. Sortie du four à t = 0 s.

La figure [2.03] montre qu'il faut environ 240 secondes (4 minutes) pour que la température dans le tube atteigne la température de consigne de 350°C. Ce profil de température sera particulièrement important pour la discussion concernant les expériences avec des temps de séjour de quelques minutes.

Par contre, la diminution de la température dans le tube est lente (Fig. [2.04]). En partant de 350°C, il faut une douzaine de minutes pour atteindre la température de 40°C.

L'examen de ces profils de température montre que les expériences dont les temps de séjour sont de quelques minutes sont réalisées dans des conditions peu maîtrisées :

- la température est d'autant inférieure à 350°C que les temps de séjour sont courts,
- la durée de la réaction est supérieure au temps de séjour du tube dans le four en raison de la lenteur du refroidissement.

L'augmentation de la vitesse de la montée en température des tubes serait délicate à obtenir. L'utilisation d'un bain d'huile chauffée à la température désirée pourrait éventuellement accélérer la vitesse de chauffe des tubes.

Dans la majorité des expériences en tubes scellés répertoriées dans la littérature, la trempe après le traitement thermique est réalisée à température ambiante. Dans un souci d'amélioration du protocole, il nous semblerait intéressant d'utiliser une trempe plus rapide, à l'azote liquide par exemple. L'influence d'un tel changement sur le protocole expérimental n'a pas été évaluée. Il est prévisible que des changements soient visibles pour les tubes subissant un temps de séjour court, un léger ralentissement de la réactivité est notamment attendu.

II.B. REACTEUR A LIT FIXE.

Le montage expérimental comportant le réacteur à lit fixe est dérivé des installations utilisées pour la thèse de Christelle Briois (2002). La figure [2.05] présente schématiquement les différentes parties du montage réalisé.

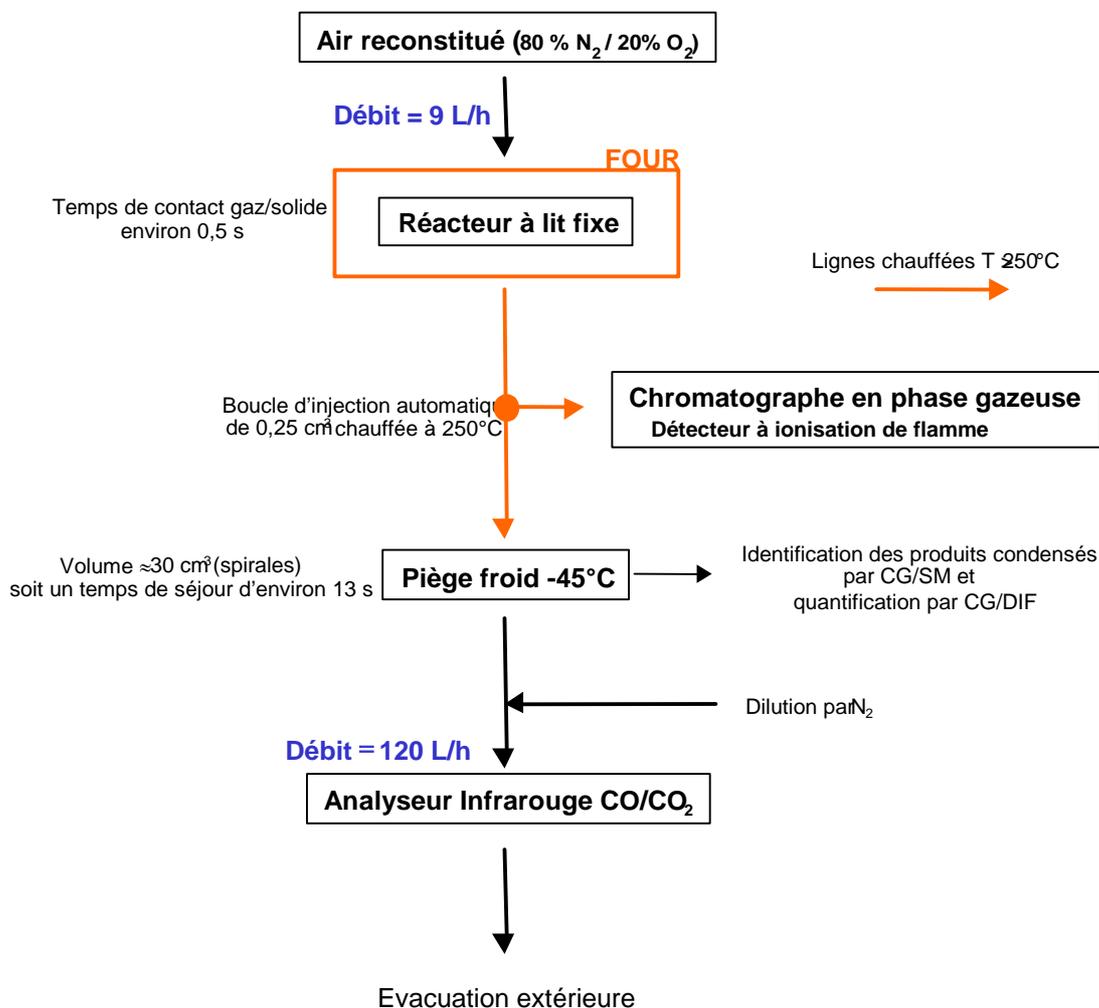


Fig. [2.05] - Représentation schématique du montage expérimental mettant en jeu le réacteur à lit fixe.

Le réacteur à lit fixe (diamètre 11 mm en pyrex) est placé dans un four programmable en température. Le flux gazeux (air reconstitué) est poussé à travers le lit fixe par un régulateur de débit massique. En sortie de four, les gaz rejoignent la boucle d'injection automatique d'un chromatographe monté en ligne puis un piège froid maintenu à -45°C (éthanol refroidi à l'azote liquide). Finalement, les effluents gazeux sont dilués pour déterminer les concentrations relatives de CO et CO₂ à l'aide d'un analyseur Infrarouge Cosma. La dilution (de 150 mL/min. à 2000 mL/min.) est nécessaire d'une part, pour rester sous la limite supérieure de détection de l'analyseur (concentrations volumiques maximales de 2

% en CO₂ et de 1 % en CO) et d'autre part, pour atteindre le débit minimum d'utilisation de l'appareil (500 mL/min.).

II.C. ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES.

II.C.1. Présentation des chromatographes utilisés.

Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse (CG) pour identifier et quantifier les composés organiques présents dans la phase gazeuse ou dans la solution de récupération.

Deux chromatographes ont été employés :

- un chromatographe HP-5890 équipé d'un spectromètre de masse HP-5971A comme détecteur, pour l'identification,
- un chromatographe HP-6890 pourvu d'un détecteur à ionisation de flamme pour la quantification.

Note : en raison de la toxicité de certains échantillons manipulés, il est recommandé de relier les sorties des « splits » des chromatographes à des pièges ou à des systèmes d'aspiration extérieure.

II.C.1.a. Chromatographe HP-5890 (identification).

De conception ancienne (1991), le couplage CG HP-5890 avec le spectromètre de masse 5971-A souffre d'un manque relatif de sensibilité. En raison du temps nécessaire pour effectuer un balayage sur toute la gamme de masse (de 34 à 500 uma en 1,2 s.), cet appareil est également peu adapté aux travaux de quantification (aires des pics non reproductibles).

Il présente toutefois les avantages de la robustesse et l'atout d'un logiciel performant facilitant grandement l'identification de composés inconnus (présence d'une bibliothèque de référence de 75 000 spectres de masse de composés organiques et présence de fonctionnalités indisponibles sur les logiciels plus récents).

L'utilisation conjointe d'un chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (cf. HP-6890) pour la quantification est donc nécessaire en raison de ces limitations.

Le tableau [2.02] regroupe les principales caractéristiques techniques du CG HP-5890.

INJECTION Injecteur à 250°C
 [insert droit (900 µL) avec laine de verre, non désactivé]
 Injections (seringues) de 1 à 2 µL de liquide ou 1 mL de gaz
 [split minimum de 1/10^{ème}]
 Gaz vecteur hélium [débit initial 1 mL/min.]
 Mode pression constante en cours d'analyse

SEPARATION Colonne HP-5
 [30 mètres, diamètre 0,32 mm, épaisseur de phase 0,25 µm]

 Programmation du four :
 35°C (4 min.) ↗(+5°C/min.) 250°C (30 min.)

DETECTION Pression moyenne 80 mTorr
 Température environ 200°C (ligne de transfert 280°C)
 Energie d'ionisation 70 eV
 Gamme de mesure de 34 à 500 uma

Tableau [2.02] - Caractéristiques de fonctionnement du CG HP-5890.

II.C.1.b. Chromatographe HP-6890 (quantification).

Le chromatographe en phase gazeuse HP-6890 est un outil entièrement automatisé (calculs et contrôles automatiques des pressions en tête d'injecteur) et présentant de nombreuses fonctionnalités. Le tableau [2.03] regroupe les principales caractéristiques techniques de cet appareil.

INJECTION Injecteur à 270°C [insert droit (900 µL) avec laine de verre, non désactivé]
 Injections (seringues) de 2 µL de liquide
 Injections automatiques (boucle à gaz de 0,25 mL)

 split de 1/10^{ème} pour les injections manuelles
 splitless pour les injections de la boucle à gaz

 Gaz vecteur hélium [débit 2,5 mL/min.]
 Mode débit constant (variation automatique de la pression en tête de colonne en cours d'analyse)

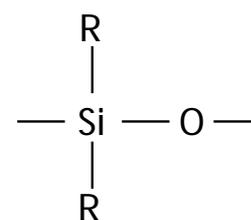
SEPARATION Colonne HP-5
 [50 mètres, diamètre 0,32 mm, épaisseur de phase 1,02 µm]

 Programmation du four (analyses d'échantillons liquides) :
 140°C (12 min.), ↗(+ 10°C), 150°C (0 min.), ↗(+6°C/min.), 167°C (0 min.), ↗(+ 30°C/min.), 197°C (3 min.), ↗(+ 8°C/min.), 250°C (10 min.), ↗(+ 10°C/min.), 270°C (100 min.)

DETECTION Détecteur à Ionisation de Flamme (DIF)
 Température 300°C
 Hydrogène 40 mL/min.
 Air 136 mL/min.
 Make up Hélium 45 mL/min.

Tableau [2.03] - Caractéristiques de fonctionnement du CG HP-6890.

La composition de la phase stationnaire de la colonne HP-5 est une base de polysiloxane (cf. schéma ci contre), 95 % des groupements -R sont des substituants méthyls (diméthylpolysiloxane), 5 % sont des substituants phényles.



La colonne HP-5 est apolaire. Elle est préconisée par le fabricant (Agilent Technologies) pour la séparation des composés aromatiques, des composés halogénés et des composés semi-volatils.

II.C.2. Analyses de composés organiques mis en solution.

Les composés organiques mis en solution sont injectés dans les chromatographes à l'aide de seringues micro-volumétriques. Les injecteurs des deux chromatographes ont été utilisés en mode split. La fraction de solution injectée et pénétrant dans la colonne se doit d'être représentative de l'ensemble de la solution injectée. Afin d'éviter une perte d'échantillon (backflush), l'expansion de volume suite à la volatilisation du liquide injecté ne doit pas dépasser 75 % du volume disponible dans l'insert. Les inserts utilisés sur nos chromatographes ayant un volume de 900 μL , la quantité maximale de dichlorométhane injectable est d'environ 2,8 μL . L'injection d'un volume supérieur peut engendrer des discriminations sur certaines espèces et des problèmes de répétabilité suite au dysfonctionnement du split. L'ensemble des injections ayant pour finalité une analyse quantitative a de ce fait été réalisé avec 2 μL de solvant (une injection de 2 μL de dichlorométhane correspond à environ 530 μL de gaz dans les conditions de pression et de température de l'injecteur).

Les échantillons injectés sur le CG-5890 (détection par spectrométrie de masse) suivent le schéma « classique » : injecteur \rightarrow colonne \rightarrow détecteur. Par contre, les injections sur le CG-6890 suivent un schéma plus complexe décrit dans la figure [2.06].

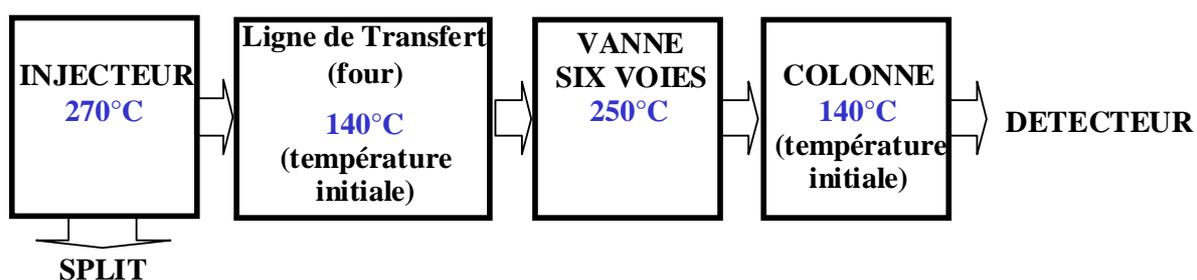


Figure [2.06] - Cheminement du gaz vecteur dans le CG HP-6890.

Cette configuration est liée à la double fonctionnalité de l'appareil : injection de liquide ou injection de gaz via la boucle à gaz. Ce montage est bien adapté à l'injection des échantillons gazeux par le biais de la vanne six voies, le gaz étant envoyé directement vers la colonne sans passer par l'injecteur (donc sans subir de dilution dans l'injecteur ou de perte par le gaz de la purge du septum).

Cependant, l'injection de liquide dans cette configuration peut être problématique. La température du four en début d'analyse doit être suffisamment élevée pour éviter de créer un point froid juste après l'injecteur. De plus, le chemin complexe suivi par l'échantillon crée une traînée des pics d'autant plus importante que le composé est caractérisé par une masse molaire élevée. Des incertitudes importantes ont de ce fait été déterminées pour ce type d'espèces (cf. III.A.2.).

Il faut également noter que cette configuration nécessite l'emploi d'une connexion spéciale en sortie d'injecteur (raccord injecteur - tube inox 1/16 de pouce) dont la température-limite d'utilisation est proche de 250°C. Cette partie du chromatographe a donc fixé la température maximale d'analyse à 270°C (malgré la possibilité d'utiliser la colonne en isotherme à 300°C).

La présence de ces limitations de fonctionnement liées essentiellement à la complexité de la configuration du HP-6890 ne doit pas occulter les performances de l'outil, tant d'un point de vue des limites de détection que du point de vue de la répétabilité des analyses.

II.C.3. Répétabilité des injections par seringue.

Une série de 5 injections d'une même solution contenant du tétrachloroéthène, des chlorobenzènes, deux dichlorophénols et des PCDD (extrait de lavage d'un tube après expérience) a été effectuée afin d'estimer le taux de répétabilité des analyses chromatographiques sur le CG-6890 (DIF). La reproductibilité du volume introduit à la seringue dans l'injecteur du chromatographe est satisfaisante (8 % soit $2 \mu\text{L} \pm 0,15 \mu\text{L}$). La répétabilité est également bonne pour l'ensemble des espèces présentes en solution (cf. tableau [2.04]).

On peut noter que la répétabilité des aires chromatographiques est meilleure pour les chlorobenzènes (3 %) et le tétrachloroéthène (3 %) que pour celle du volume injecté (8 %). En effet, pour corriger les variations sur le volume injecté, un étalon interne, l'isooctane, est systématiquement ajouté à chaque solution. L'aire chromatographique de l'étalon permet de calculer le facteur correctif à appliquer. Avant cette correction, les écarts-types pour tous les composés étaient de l'ordre de 9 %.

La répétabilité est moins bonne pour les congénères des PCDD les plus chlorés (déviations d'environ 25 %). Les pics chromatographiques de ces composés

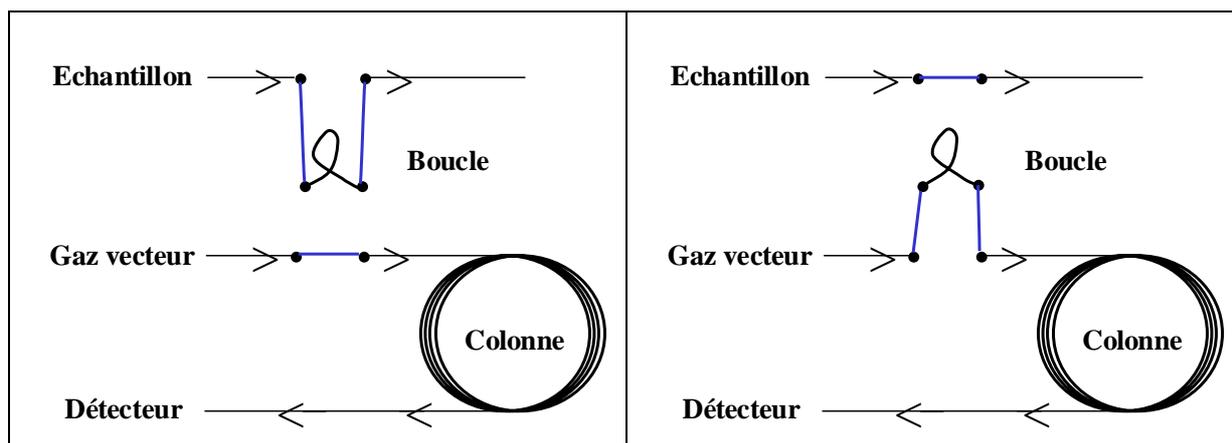
sont en effet mal résolus et sont donc plus difficiles à intégrer de façon reproductible (cf. II.C.3.).

Composés	Ecart-type sur les aires chromatographiques après correction par un étalon interne (isooctane)
Tétrachloroéthène	3 %
Somme des chlorobenzènes	3 %
Dichlorophénols	5 %
Somme des PCDD	8 %

Tableau [2.04] - Répétabilité de l'intégration de l'aire chromatographique de quelques composés dosés lors des analyses de 5 injections d'une même solution.

II.C.4. Analyses de la phase gazeuse en ligne (réacteur à lit fixe).

Le CG 6890 (détecteur à ionisation de flamme) est équipé d'une vanne 6 voies et d'une boucle en inox de 0,25 mL permettant l'injection automatisée d'échantillons gazeux (utilisation d'actuateurs à air comprimé). Cette configuration a été utilisée pour l'analyse en ligne de la phase gazeuse en sortie de réacteur à lit fixe (Cf. synthèse de novo). La figure [2.07] illustre les deux configurations de la vanne lors de l'injection d'un mélange gazeux.



Position 1 (OFF) Balayage de la boucle par le flux gazeux à analyser.
 Position 2 (ON) Poussée du contenu de la boucle vers la colonne.

Figure [2.07] - Représentation schématique de l'injection d'un échantillon gazeux à l'aide de la vanne 6 voies et de la boucle de prélèvements.

II.C.5. Détermination de la réponse du DIF aux composés organiques étudiés.

La réponse du DIF aux composés organiques étudiés a été déterminée par injections de solutions de concentrations connues.

Un premier étalonnage a tout d'abord été réalisé par injections de solutions dans différentes gammes de concentration pour plusieurs composés d'intérêt. La figure [2.08] présente un exemple de droite d'étalonnage obtenue pour le 1,2,4,5-tétrachlorobenzène (chaque point est une moyenne de 5 injections au minimum).

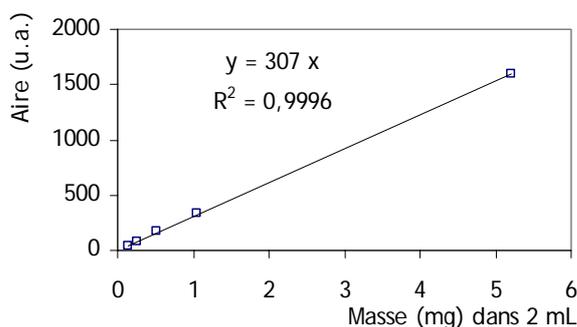


Fig. [2.08] - Droite d'étalonnage obtenue pour le 1,2,4,5-tétrachlorobenzène par injections de solutions de concentration connues.

La linéarité de la chaîne de mesure a été démontrée de la sorte pour une vingtaine de composés (famille des chlorophénols, des chlorobenzènes, des PCDD/F plus quelques produits de nature diverse). Le tableau [2.05] récapitule l'ensemble des composés ayant fait l'objet d'un étalonnage. Chaque coefficient de réponse a été déterminé sur une moyenne de 7 injections au minimum d'une solution étalon.

Les coefficients de réponse ont été calculés en $\text{mg} \cdot 2\text{mL}^{-1} \cdot \text{unité d'aire}^{-1}$. L'utilisation de cette unité permet en multipliant l'aire du pic chromatographique par le coefficient de réponse d'obtenir la quantité de composé présent dans une solution de 2 mL et donc, la quantité de composé directement présente dans un tube (nettoyé par 2 mL de solvant).

Le coefficient de réponse déterminé pour un isomère spécifique est attribué à l'ensemble des isomères portant le même nombre d'atomes de chlore (par exemple le coefficient de réponse de la 2,3-D2CDD est appliqué à l'ensemble des 10 isomères de la D2CDD).

Les coefficients de réponse des PCDF ont été considérés comme égaux à ceux des PCDD.

Les coefficients de réponse des isomères de la tétrachlorocyclopenténone (produits non disponibles commercialement) ont été assimilés à ceux du tétrachlorobenzène.

Les coefficients de réponse de l'hexachloroéthane et de l'hexachlorobutadiène (produits à l'état de traces) ont été assimilés à celui du tétrachloroéthène.

Composé	Coefficient de réponse (mg.2mL ⁻¹ .unité d'aire ⁻¹)
Tétrachloroéthène	9,5
2-chlorophénol	2,7
2,6-dichlorophénol	2,8
2,4,6-trichlorophénol	2,6
Trichlorobenzène	2,0
Tétrachlorobenzène	2,4
Pentachlorobenzène	3,0
Hexachlorobenzène	3,9
Dibenzodioxine*	1,7
1-M1CDD*	1,6
2-M1CDD*	2,1
2,3-D2CDD*	2,5
1,2,4-T3CDD*	2,1
2,3,7,8-T4CDD*	4,5
1,2,3,7,8-P5CDD*	4,1
1,2,3,4,7,8-H6CDD*	3,6
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD*	4,9
O8CDD*	9,5

Tableau [2.05] - Coefficient de réponse de quelques composés analysés par détecteur à ionisation de flamme.

* Solutions étalons obtenues auprès de Accustandard Inc. (distribué par Interchim).

II.C.6. Limites de détection du DIF.

L'aire minimale d'un pic décelable sur le signal amplifié du détecteur à ionisation de flamme (chromatographe HP-6890) est de 0,1 unité d'aire (pA.s : picoAmpère par seconde) (cf. fig. [2.09]), ce qui correspond approximativement à un rapport signal/bruit de 3. Toutefois, les variations d'aire lors de l'intégration d'un pic de cette taille sont importantes (> 50 %). A partir d'une aire chromatographique de 1 pA.s (cf. fig. [2.09]), on peut considérer que les données sur la répétabilité du paragraphe II.C.3. sont applicables.

FID1 A, (06JL04\06JL0405.D)

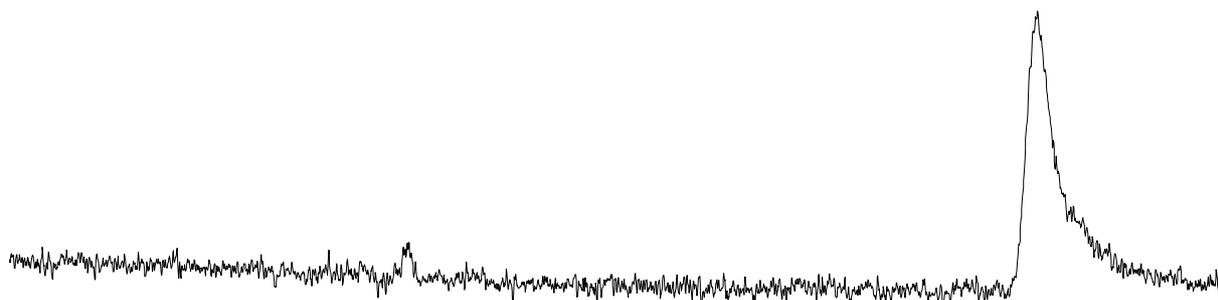


Figure [2.09] - Visualisation d'un pic aux limites de détection (à gauche) et d'un pic de 1 pA.s (à droite)

Connaissant l'aire minimale d'un pic (0,1 pA.s) et le coefficient de réponse d'un composé, on peut estimer la limite de détection du DIF pour ce composé. Le tableau [2.06] présente les limites de détection dans le cas d'injections par seringue d'un échantillon provenant du nettoyage d'un tube pour quelques composés étudiés.

Composé	Limite de détection (ng/tube)
2-chlorophénol	≈ 270
Trichlorobenzène	≈ 200
Monochlorodibenzodioxine	≈ 250
Octachlorodibenzodioxine	≈ 1000

Tableau [2.06] - Limite de détection du détecteur à ionisation de flamme pour des injections manuelles de quelques composés (ng/solution de 2mL)

II.D. ANALYSES DES OXYDES DE CARBONE DANS LES TUBES SCELLES.

La spectrométrie IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier : spectromètre AVATAR 360) a été utilisée à l'origine pour l'identification de CO et de CO₂. Toutefois, en optimisant la procédure de prélèvements des gaz, des analyses quantitatives relativement bien reproductibles en CO et en CO₂ ont pu être effectuées.

Le tube scellé est tout d'abord refroidi par trempage dans de l'azote liquide pendant une minute ; il est ensuite ouvert et connecté rapidement au système de pompage vers la cellule de l'analyseur IRTF. L'intérêt de cette cryogénéisation est double : permettre une condensation de CO₂ et provoquer une aspiration de l'air ambiant lors de l'ouverture du tube (et non une expansion des gaz présents à l'intérieur). Puis, le tube est rapidement réchauffé par un bain d'eau à température ambiante. Après 60 secondes de pompage, le volume gazeux présent dans le tube s'est détendu dans le piège froid et dans les canalisations le reliant à la cellule IRTF. L'arrêt du pompage, suivi d'une brusque remise à pression atmosphérique, pousse les gaz prélevés dans la cellule IRTF. Un piège froid (-50°C), placé en amont de la cellule, permet de piéger les composés organiques présents dans la phase gazeuse des tubes.

L'étalonnage a été réalisé pour CO₂ par dilutions successives du gaz pur. Pour CO, l'étalonnage a été réalisé sur une seule concentration (3000 ppmV). Le mélange gazeux (CO ou CO₂) était introduit dans un tube de 15 cm par balayage pendant une vingtaine de secondes, le tube était ensuite fermé hermétiquement par un bouchon de caoutchouc. Après refroidissement à l'azote liquide, le tube était cassé de la même manière qu'un tube scellé. La figure [2.10] présente la droite d'étalonnage obtenue pour CO₂.

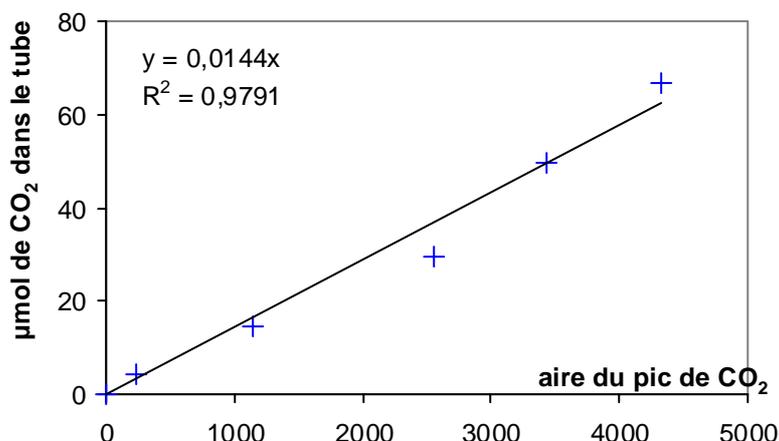


Fig. [2.10] - Etalonnage du spectromètre IRTF pour CO₂.

Une variation d'environ 15 % a été observée sur une dizaine de mesures effectuée sur un même mélange-étalon de CO₂.

Partie III.

SYNTHESE HETEROGENE PAR PRECURSEURS ET DECOMPOSITION DES PCDD/F

III.A. Evaluation du protocole expérimental pour l'analyse des composés organiques.

III.B. Réactivité du 2CP en présence de CuCl_x à 350°C .

III.C. Influence de la température sur la réactivité du système 2CP/ CuCl_2 .

III.D. Influence de trois oxydes métalliques sur la réactivité du système 2CP/ CuCl_2 à 350°C .

III.E. Etude des processus de dégradation hétérogènes des PCDD/F.

III.F. Résultats préliminaires sur l'inhibition de la formation des PCDD par l'urée.

III.G. Conclusion générale sur la synthèse par précurseurs.

Bien qu'abondamment documentée dans la littérature, la synthèse hétérogène des PCDD/F par précurseurs pose encore de nombreuses questions pour lesquelles les éléments de réponses proposés demeurent à l'heure actuelle peu satisfaisants. Ces difficultés d'interprétation, notamment sur le plan mécanistique, sont probablement dues à l'utilisation au laboratoire de systèmes réactifs trop complexes ou, dans le cas de certaines études, au fait que les auteurs ne se sont intéressés qu'à la production des 17 PCDD/F réglementés.

A notre point de vue, l'utilisation de systèmes-modèles simplifiés et le dosage de toutes les espèces organiques et inorganiques mises en jeu constituent des éléments essentiels pour la compréhension des mécanismes de formation et de destruction des PCDD/F.

Dans un souci de continuité des travaux de thèse de C. Briois (2002) portant sur la dégradation thermique du 2CP en phase gazeuse, le choix de ce précurseur s'est naturellement imposé. Et, suite à l'importance du chlorure cuivrique dégagée lors de l'étude bibliographique, le système 2CP/CuCl₂ a été choisi comme référence pour tous nos travaux concernant la synthèse par précurseurs.

Dans la première partie (partie III.A) de ce chapitre dédiée à la présentation des résultats expérimentaux, nous allons valider le mode opératoire proposé pour analyser les composés organiques.

La seconde partie (partie III.B) est consacrée à la comparaison de la réactivité des systèmes 2CP/CuCl₂ et 2CP/CuCl et à la dégradation thermique du 2CP en phase homogène gazeuse. La température a été fixée à 350°C en tant que température optimale couramment reportée dans la littérature pour la formation des PCDD/F. Dans un second temps, l'influence de la température sur la réactivité du système 2CP/CuCl₂, en particulier sur les réactions de dégradation, a été étudiée de 250 à 400°C (partie III.C.).

Au système 2CP/CuCl₂ ont été ensuite ajoutés des oxydes métalliques (Al₂O₃, MgO et SiO₂) qui participent couramment à la composition des cendres volantes modèles étudiées dans la littérature (partie III.D.). Cette étude a permis d'une part, de montrer le rôle inhibiteur joué par certains oxydes sur la formation des PCDD/F et d'autre part, de confirmer des filiations existant entre les espèces dosées dans nos conditions expérimentales.

L'étude du système 2CP/CuCl₂ a mis en évidence l'intervention de réactions de dégradation des PCDD/F dans nos conditions expérimentales. Une étude sur les processus de dégradation de trois PCDD/F (O8CDD, 2-M1CDD et DBF) a été réalisée pour confirmer ces résultats expérimentaux. En particulier, les produits de dégradation thermique des PCDD/F ont été identifiés et quantifiés.

Finalement, une étude exploratoire sur l'inhibition des processus de formation des PCDD/F par ajout d'urée a été entreprise à 350°C en étudiant le système 2CP/CuCl₂.

Par ailleurs, comme dans les procédés industriels, les temps de séjour peuvent être extrêmement fluctuants en fonction des systèmes de dépollution mis en jeu, il nous a paru intéressant d'approfondir l'impact de cette variable sur la réactivité des systèmes étudiés. L'influence du temps de séjour sur les processus de formation des PCDD/F n'a fait l'objet d'aucune étude systématique dans la littérature. Ces raisons nous ont alors conduits à faire varier les temps de séjour sur une gamme de 1 à 120 minutes.

NB : l'ensemble des graphes présentés dans ce chapitre est donné en concentration molaire relative (rendement molaire ou mol%). Il s'agit du rapport de la quantité de matière formée d'un composé X sur la quantité de matière de composé organique introduite initialement dans le tube (2CP, O8CDD, 2-M1CDD ou DBF selon les cas).

III.A. EVALUATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR L'ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES.

Cette partie est consacrée à la validation du protocole expérimental proposé pour l'analyse des composés organiques.

III.A.1. Récupération des composés organiques par solubilisation.

Après le traitement thermique, les tubes sont refroidis à température ambiante. Ils sont ensuite placés dans un congélateur à - 16°C. A cette température, les composés organiques formés sont condensés sur la paroi interne du tube. Après ouverture du tube, les composés organiques condensés sont récupérés par solubilisation dans un solvant. Les différents essais entrepris pour

optimiser la récupération des produits organiques présents dans le tube sont décrits ci-après.

Les premiers essais de récupération ont été effectués avec un volume de 20 mL de dichlorométhane. Le solvant était ensuite évaporé (par passage au rotavapor ou par évaporation sous un flux d'azote) jusqu'à un volume inférieur à 2 mL. Le volume était finalement complété précisément à 2 mL avant les analyses chromatographiques. Cette méthode s'est avérée peu reproductible d'une part, par la difficulté de récupérer tous les produits organiques déposés sur la paroi du flacon à l'aide d'un volume réduit de solvant (< 2mL) et d'autre part, en raison de l'évaporation partielle de certains composés organiques solubilisés. A titre d'exemple, des tests de reconcentration de solutions de concentrations connues de 2CP et de 2,4,6-trichlorophénol ont montré que l'évaporation du solvant pouvait entraîner des pertes pouvant aller jusqu'à 30 % des composés dissous.

Afin d'éviter l'étape de reconcentration, la récupération des composés condensés a été réalisée en utilisant que 2 mL de dichlorométhane. L'efficacité de cette opération a été évaluée en effectuant **un second nettoyage du tube à l'aide de 2 mL** de dichlorométhane (avec la même verrerie non nettoyée entre les deux lavages). Les conditions retenues pour ce test (2 mg de 2CP, 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $350^\circ\text{C}/10\text{min}$) correspondent à l'obtention d'une concentration maximale de PCDD à partir de la dégradation thermique du 2CP. Ce test nous a permis de montrer que les quantités de composés récupérés par le second nettoyage étaient à la limite de détection du CG-HP-6890 et pouvaient par conséquent être considérées comme négligeables par rapport à celles extraites par le premier lavage.

Afin de conforter les résultats relatifs à l'efficacité du mode de récupération par solubilisation que nous venons de décrire, nous avons entrepris d'utiliser une autre méthode d'extraction pour récupérer les composés organiques qui seraient éventuellement non prélevés après le premier nettoyage. Il s'agit d'une méthode performante, commercialisée sous la forme d'un appareil permettant une « extraction accélérée par solvant » (Dionex ASE 100 : accelerated solvent extraction, cf. annexe 5) des composés organiques adsorbés sur une matrice solide. Cette extraction a été réalisée sous une pression de 100 bars de dichlorométhane à 200°C (durée de l'extraction : 5 minutes) en utilisant l'ensemble du tube broyé en morceaux, afin qu'ils soient compatibles avec les dimensions du porte-échantillon. Ce nettoyage effectué au moyen de la technique ASE n'a mis en évidence aucun composé ni dans la solution finale de 15 mL résultant de l'opération d'extraction,

ni dans la solution de 2 mL obtenue après réduction du volume de la solution. Ce résultat indiquerait donc que notre méthode de récupération des produits organiques par solubilisation directe avec 2 mL de solvant s'avère satisfaisante. Cependant, il n'est pas exclu que l'utilisation d'un autre solvant permettrait d'élargir la gamme des produits récupérés par solubilisation. C'est pourquoi, des essais de récupération ont été effectués en utilisant le toluène comme solvant, ce dernier étant couramment employé pour la solubilisation des PCDD/F (en particulier pour les congénères les plus chlorés). Les concentrations des PCDD et des chlorobenzènes obtenues lors du nettoyage réalisé avec le toluène ont été portées sur les figures [3.01] et [3.02] de la partie III.A.2. (points bleus foncés) afin de comparer leurs valeurs à celles obtenues en opérant avec le dichlorométhane. On constate que les quantités extraites de produits ne dépendent pas -aux incertitudes expérimentales près de la nature du solvant utilisé. De même, aucune différence dans la distribution qualitative des composés extraits à l'aide des deux solvants n'a pu être mise en évidence. Ces essais supplémentaires nous ont confortés dans le choix de notre protocole expérimental pour la récupération des produits organiques en utilisant le dichlorométhane comme solvant.

III.A.2. Quantification des composés organiques : tests de répétabilité.

Le mode opératoire choisi (nettoyage à l'aide de 2 mL de dichlorométhane) pour la quantification des composés organiques a été testé sur deux séries de 5 et 6 tubes. Les conditions expérimentales appliquées à chaque tube étaient les suivantes :

- 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- 2 mg de 2CP [soit une richesse φ (2CP/air) = 0,8],
- 350°C,
- temps de séjour de 10 min. (6 tubes) ou 20 min. (5 tubes).

Dans ces conditions opératoires, les principaux composés formés sont les PCDD et les chlorobenzènes. Les écarts obtenus sur les rendements molaires des espèces formées pour chaque expérience permettent d'obtenir des indications sur la répétabilité du protocole expérimental. Les figures [3.01] et [3.02] présentent les profils des rendements molaires de la somme des PCDD (somme de tous les congénères portant de 0 à 8 atomes de chlore) et de la somme des PCBz (somme de tous les congénères portant de 0 à 6 atomes de chlore) en fonction du temps de séjour ainsi que l'ensemble des points obtenus pour les temps de séjour 10 (6

points) et 20 min. (5 points). Dans chaque graphe, le point en bleu foncé correspond aux rendements molaires obtenus lors du lavage d'un tube au toluène.

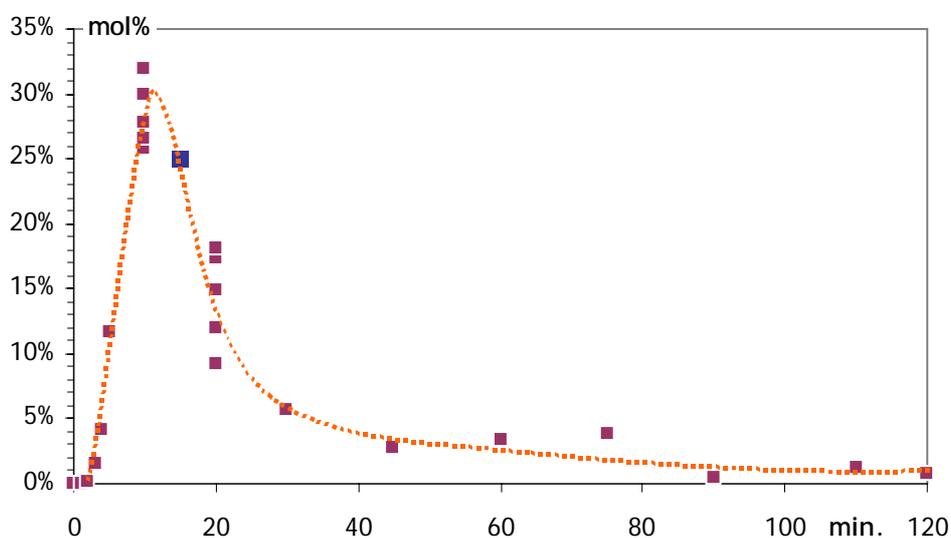


Fig. [3.01] - Evolution temporelle du rendement molaire global des PCDD et répétabilité pour les temps de séjour 10 et 20 minutes.

[350° C - 5,0 mg CuCl₂ 2H₂O - φ (2CP/air) = 0,8.]

Le rendement molaire obtenu pour les PCDD à 20 min. présente une déviation maximale de l'ordre de ± 30 %. La valeur correspondante à l'extraction au toluène est cohérente avec celles obtenues pour les extractions au dichlorométhane.

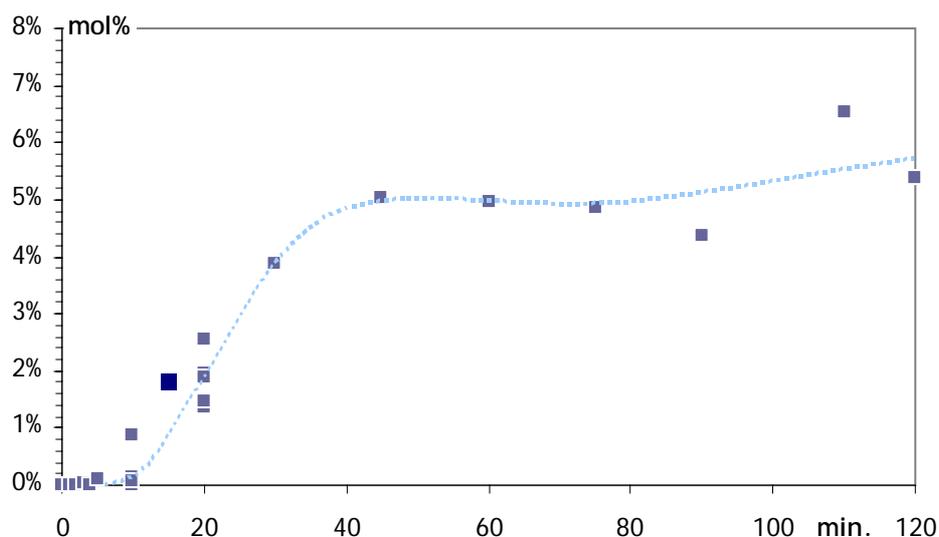


Fig. [3.02] - Evolution temporelle du rendement molaire global des PCBz et répétabilité pour les temps de séjour 10 et 20 minutes.

[350° C - 5,0 mg CuCl₂ 2H₂O - φ (2CP/air) = 0,8.]

Le rendement molaire de la somme des PCBz à 20 min. présente également une déviation maximale de l'ordre de ± 27 %. Le point correspondant à l'extraction au toluène demeure cohérent avec les points obtenus avec les extractions au dichlorométhane. Ainsi, les incertitudes obtenues pour la somme des PCDD et la somme des chlorobenzènes sont importantes (environ 30 % pour les deux familles). Les variations suivies par la somme de ces composés sont approximativement égales aux variations suivies séparément par chaque composé. Les incertitudes sur les PCDD les plus chlorés (H7CDD et O8CDD) risquent toutefois d'être encore plus importantes en raison des problèmes chromatographiques rencontrés avec ces composés (cf. II.C.2.). De façon similaire, des incertitudes de 15 % ont été déterminées pour le tétrachloroéthène, la tétrachlorocyclopentènedione et les polychlorophénols.

Ces incertitudes relativement élevées réduisent notre champ d'investigation à l'étude des **variations importantes de concentration**. Ces incertitudes expérimentales auront également pour conséquence de limiter la pertinence des bilans-carbone (cf. III.B.7.b.).

III.B. REACTIVITE DU 2CP EN PRESENCE DE CuCl_x A 350°C.

Dans ce paragraphe, nous allons examiner de façon approfondie la réactivité du système 2CP/ CuCl_2 . Les résultats obtenus à 350°C sont comparés à ceux du système 2CP seul et 2CP/ CuCl . Nous avons fait varier le temps de séjour pour une température fixée, afin de mettre en évidence plus facilement la succession des processus chimiques mis en jeu dans ces systèmes. Par ailleurs, le dosage de CO et de CO_2 nous a également permis de fournir des bilans en atome de carbone. A notre connaissance, ces informations n'ont jamais été présentées dans les études publiées sur les mécanismes de formation des PCDD/F, bien qu'elles permettent de déterminer la part relative des différents mécanismes.

Après une description des conditions expérimentales employées, les profils de disparition du 2CP sont présentés pour les systèmes avec ou sans CuCl_x . Viennent ensuite les distributions qualitatives des composés identifiés en absence ou en présence de CuCl_x .

Les profils d'évolution temporelle des espèces dosées sont ensuite fournis par ordre d'apparition des espèces dans le système chimique. Cette présentation en fonction des temps de séjour permet de déterminer les filiations entre les différentes espèces.

Pour conclure, une discussion sur les bilans en atome de carbone et de chlore est proposée en fin de chapitre.

Cette partie des travaux expérimentaux a fait l'objet d'une communication orale au congrès Dioxin2004 à Berlin (Visez et coll., 2004) et d'une proposition de publication (Visez et Sawerysyn, 2005b).

III.B.1. Conditions expérimentales.

Quatre systèmes réactifs sont examinés dans cette partie :

- 2CP seul,
- 2CP/ CuCl_2 2 H_2O 5 mg,
- 2CP/ CuCl 3,0 mg + 1 mg d'eau,
- 2CP/ CuCl 5,9 mg + 1 mg d'eau.

Les conditions expérimentales pour ces quatre séries de référence sont répertoriées dans le tableau [3.01]. Pour toutes ces expériences, la température est fixée à 350°C et les temps de séjour compris entre 1 et 120 minutes.

Série	Richesse du mélange 2CP/air	Masse de CuCl _x par tube (mg)	Masse d'eau ajoutée (mg)	Cu (μmol)	Cl inorganique (μmol)
2CP seul	≈ 0,8	0	0	0	0
2CP CuCl ₂	≈ 0,8	5,0	0	30	60
2CP CuCl	≈ 0,8	3,0	≈ 1	30	30
2CP (CuCl) _{x2}	≈ 0,8	5,8	≈ 1	60	60

Tableau [3.01] - Récapitulatif des conditions initiales mises en jeu dans les 4 séries d'expériences.

La richesse de 0,8 correspond à l'introduction de 2 mg de 2CP par tube (soit environ 16 μmol de 2CP). L'introduction de 3,0 mg de CuCl par tube représente une quantité de matière équivalente en cuivre (éq. Cu) à celle présente dans 5,0 mg de CuCl₂, 2 H₂O. L'introduction de 5,8 mg de CuCl par tube représente une quantité de matière équivalente en chlore (éq. Cl) à celle présente dans 5,0 mg de CuCl₂, 2 H₂O.

Le chlorure cuivrique utilisé est sous la forme CuCl₂, 2 H₂O. Chaque expérience mettant en jeu 5 mg de chlorure cuivrique dihydraté est donc réalisée avec 4 mg de CuCl₂ et 1 mg d'eau. Afin de garder des conditions initiales comparables, toutes les expériences en présence de chlorure cuivreux (anhydre) ont été réalisées en ajoutant 1 mg d'eau distillée par tube.

Quelques informations physico-chimiques sur le 2CP et les promoteurs employés sont fournies en annexe 2.

III.B.2. Dégradation du 2CP et distribution qualitative des composés identifiés.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter successivement les courbes de disparition du 2-chlorophénol en tant que réactif initial, pour les 4 systèmes étudiés puis, la distribution qualitative des produits organiques formés d'une part, en phase gazeuse (2CP seul) et d'autre part, par des processus hétérogènes générés par la présence des chlorures de cuivre.

III.B.2.a. Dégradation du 2CP.

La figure [3.05] présente l'évolution temporelle du pourcentage du 2CP ayant non réagi pour les différents systèmes étudiés.

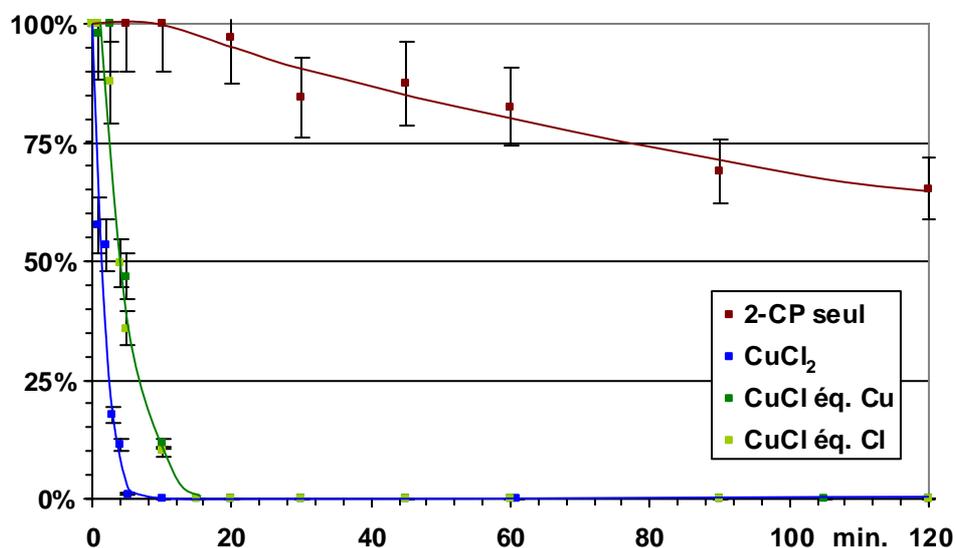


Fig. [3.05] - Evolution temporelle du pourcentage de 2CP non réagi, seul ou en présence de CuCl₂, CuCl (ég. Cu) ou CuCl (ég. Cl).

[350°C - ϕ (2CP/air) = 0,8].

Les travaux de C. Briois (2002) ont montré que le 2CP ne réagissait pas pour des températures inférieures à 550°C et des temps de séjour de l'ordre de la seconde. Toutefois, en allongeant les temps de réaction, même à des températures relativement basses, il est possible de mettre en évidence des processus de dégradation du 2CP en phase gazeuse, en absence de composés métalliques. Ainsi, en absence de cuivre, bien que relativement faible, la quantité de 2CP disparue au bout de 2 heures est de l'ordre de 35 % (± 10 %).

Par contre, la présence de CuCl₂ ou de CuCl accélère fortement la disparition du 2CP. Le 2CP a totalement disparu au bout de 5 min. en présence de CuCl₂ et au bout de 15 min. en présence de CuCl (ég. Cu et Cl).

On peut donc en conclure que les chlorures de cuivre (en particulier CuCl₂) sont de bons promoteurs de la dégradation thermique du 2CP.

III.B.2.b. Distribution qualitative des composés formés par dégradation thermique du 2CP en absence de cuivre.

La dégradation thermique du 2CP en phase gazeuse étant observable à 350°C pour des temps de séjour relativement longs, il est alors intéressant d'identifier les

produits formés dans ces conditions. Les identifications de CO et de CO₂ ont été réalisées par spectrométrie IRTF, celles des composés organiques par CPG/SM (cf. parties II.C. et II.D.). Sauf mentions contraires, les identifications par spectrométrie de masse des composés organiques ont toutes été obtenues avec des indices de confiance excellents (par comparaison entre le spectre de masse de la banque de données NBS-75000 et le spectre de masse expérimental).

Le tableau [3.02] regroupe l'ensemble des composés identifiés par CPG/SM lors de la dégradation thermique en tubes scellés du 2CP à 350°C en l'absence de cuivre. La richesse du mélange 2CP/air est proche de 0,8. Les espèces notées en gras ont été quantifiées et les évolutions temporelles de leurs concentrations seront présentées dans la suite de cette partie (III.B.4. et suivantes).

La quasi-totalité de ces espèces a été identifiée par Briois et coll. (2002, 2004 et 2005) lors de l'étude la dégradation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse homogène par la technique du réacteur parfaitement agité (hormis le phénoxy-phénol et le biphénol). La concordance qualitative entre nos deux études est remarquable malgré de grandes différences dans les conditions expérimentales. L'étude de C. Briois a en effet été réalisée pour des températures de 500 à 900°C et des temps de séjour de 1 à 3 s.

L'identification de la plupart des espèces organiques formées lors de la dégradation thermique du 2CP dans nos conditions expérimentales a été confirmée par d'autres études (excepté le biphénol et le dibenzofurannol non chloré). L'identification des isomères des « dioxines » formées dans nos conditions peut être déduite des travaux de Born et coll. (1989), Weber (1997), Weber et Hagenmaier (1999) et Evans et Dellinger (2005). Il apparaît en effet très probable que les congénères formés majoritairement dans nos conditions soient identiques à ceux des autres travaux effectués dans des conditions voisines. Les isomères des trois « dioxines » majoritairement formées dans nos conditions seraient donc le 4,6-D2CDF, le 4-M1CDF et la 1-M1CDD. Les injections de solutions-étalons de 1-M1CDD et de 2-M1CDD ont confirmé cette identification pour la 1-M1CDD.

Espèces identifiées dans ce travail	Informations particulières	Born et coll. (1989)	Weber et Hagenmaier (1999)	Brios et coll (2002)	Evans et Dellinger (2005)
CO et CO ₂				X	
Phénol	Impureté du 2CP, la concentration de ce composé augmente toutefois avec le temps de séjour.			X	
2,4- et 2,6-Dichlorophénol	Isomères déterminés par injection des produits commerciaux.			X	
Hydroquinone Chloro-hydroquinone	Bien que faisant partie des impuretés du 2CP, de faibles quantités sont également formées.			X	X
Chlorobenzène	Traces.			X	
Dibenzofuranne			X	X	X
Dibenzodioxine		X	X	X	X
M1CDF	Isomère identifié par comparaison avec la littérature	X	X	X	X
2-M1CDD + 1-M1CDD (épaulement des deux pics)	Isomères déterminés par injection des produits commerciaux.		X	X	X
4,6-D2CDF	Un seul pic. Isomère identifié par comparaison avec la littérature.	X		X	X
Phénoxy-Phénol	Traces.				
Chloro-phénoxy-phénol	Traces.		X	X	
Biphénol	Traces.				
Dichloro-hydroxy-diphényl Ether	2 isomères au minimum. Traces.		X	X	
9H-Fluorénone	Traces.			X	
Dibenzofurannol	Traces.			X	

Tableau [3.02] - Composés identifiés lors de la dégradation thermique du 2-chlorophénol à 350°C en phase gazeuse et comparaison avec la littérature.

III.B.2.c. Distribution qualitative des composés formés à partir de 2CP en présence de CuCl_x .

En présence de CuCl_x , la dégradation thermique du 2CP subit une forte accélération, conduisant à la formation importante de nombreux produits organiques, présentant différents isomères de position. L'identification des positions chlorées n'a pas pu être réalisée pour toutes les espèces identifiées (en particulier pour les PCDD et les chlorobenzènes). Même si des différences dans les spectres de masse de deux isomères de position peuvent exister, la bibliothèque de référence ne contient, en général, que le spectre de masse d'un seul isomère. La détermination des isomères peut toutefois être effectuée en comparant leur temps de rétention avec les temps de rétention de composés commerciaux. Cette détermination a été réalisée pour les polychlorophénols.

La détermination des isomères de position des PCDD/F formés dans nos conditions nécessiterait l'achat de solutions étalons contenant les 210 congénères, puis la comparaison des temps de rétention des produits commerciaux avec les temps de rétention des isomères inconnus. Ce travail n'est pas envisageable pour des raisons de disponibilité des isomères mais surtout en raison du coût énorme engendré par l'achat des solutions-étalons. Par ailleurs, il faut reconnaître que l'intérêt d'une telle détermination ne semble pas primordiale dans le cadre de nos travaux.

Le tableau [3.03] regroupe l'ensemble des composés identifiés lors de la dégradation thermique du 2CP à 350°C en présence de CuCl_x . La seule différence qualitative dans la distribution des produits formés en présence de CuCl ou de CuCl_2 concerne uniquement le degré de chloration qui est systématiquement plus important pour CuCl_2 .

Excepté la tétrachlorocyclopentènedione, l'ensemble des composés identifiés dans notre étude avait déjà été observé par d'autres équipes. Born et coll. (1993a) ont étudié les réactions de formation des PCDD/F sur cendres volantes et modèles (alumine et CuCl_2 ou CuO) à partir des trois isomères du monochlorophénol. Sur la gamme de température de 350 à 450°C , les produits de réactions observés sont : CO , CO_2 , les 2,4- et 2,6-dichlorophénols, le 2,4,6-trichlorophénol, des PCDD, le monobenzofuranne, des polychlorodiphényls éthers, des polychlorobenzènes et les composés CH_2Cl_2 et C_2Cl_4 .

Espèces identifiées	Informations particulières
CO et CO ₂	
Hexachloroéthane	Traces.
Tétrachloroéthène	
2,4- et 2,6-dichlorophénol	Isomères déterminés par injection des produits commerciaux.
2,4,6-trichlorophénol	Isomère déterminé par injection des produits commerciaux.
Tétrachlorophénol	Traces.
Pentachlorophénol	Traces.
Dichlorobenzène	Traces. Deux pics.
Trichlorobenzène	Trois pics.
Tétrachlorobenzène	Deux pics dont un majoritaire.
Pentachlorobenzène	
Hexachlorobenzène	
PCDD	De 1 à 8 atomes de chlore selon les conditions.
PCDF	De 3 à 7 atomes de chlore selon les conditions. Traces.
Tétrachlorocyclopentènedione	Isomère non déterminé

Tableau [3.03] - Composés identifiés lors de la dégradation thermique du 2-chlorophénol à 350°C en présence de CuCl_x.

Lomnicki et Dellinger (2003) ont étudié la dégradation thermique du 2-chlorophénol en présence d'une matrice de CuO (5 %) / SiO₂. Les PCDD/F formés sont : les PCDD/F, l'ortho-chloroquinone, le chlorocatéchol et le dichlorohydroxydiphényl éther.

Ryu et Mulholland (2005) ont examiné la formation des PCDD/F à partir d'un mélange d'air, de benzène et de phénols sur un lit fixe de SiO₂ / CuCl₂. Simultanément aux PCDD/F, les formations de tétrachloroéthène et de quinones ont été observées.

Les PCDD sont largement prépondérantes par rapport aux PCDF en présence de CuCl_x. Le degré de chloration des PCDD/F dépend fortement des conditions expérimentales. De même, le nombre de pics chromatographiques (indicateur du nombre d'isomères formés) pour un même congénère, peut varier légèrement selon les conditions. Les figures [3.03] et [3.04] constituent les deux parties d'un même chromatogramme obtenu par l'injection de la solution de nettoyage d'un tube. Ce chromatogramme a été réalisé en utilisant le CG HP-5890 (SM).

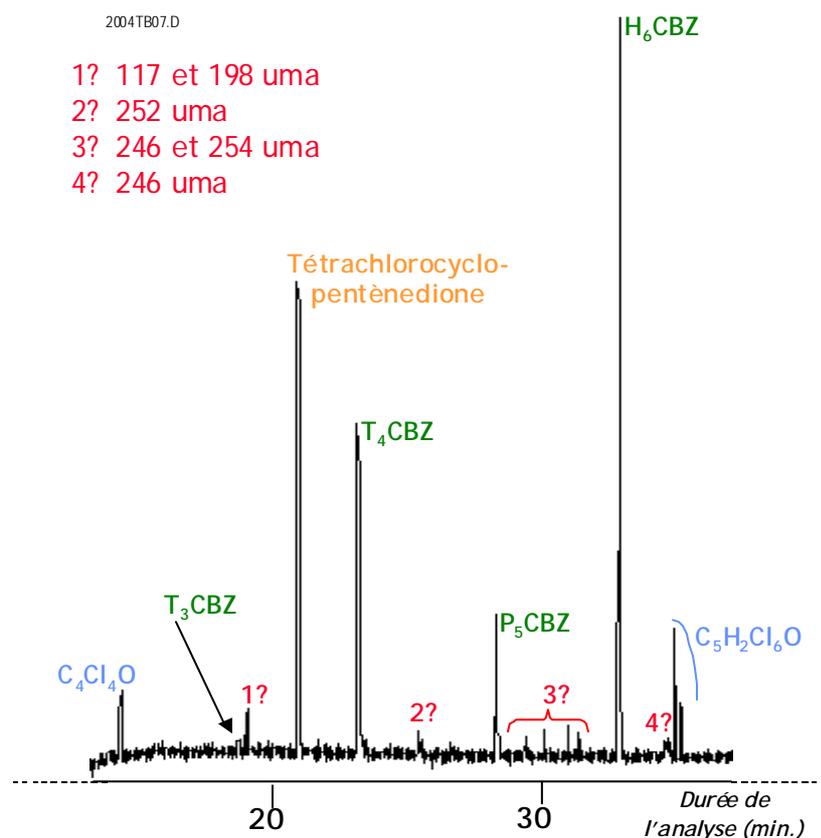


Fig. [3.03] -
Chromatogramme
présentant quelques
espèces identifiées lors
de la dégradation
thermique du 2-
chlorophénol.
[350° C - 90 min - 5,0
mg CuCl₂ 2H₂O - φ
(2CP/air) = 0,8].

Le pic non identifié 1 correspond très probablement au tétrachlorocarbone coélué avec un autre composé, ayant une masse molaire de 198 g/mol. L'attribution des formules brutes C₄Cl₄O et C₅H₂Cl₆O doit être proposée avec prudence. Il s'agit d'hypothèses formulées à partir de la comparaison avec des spectres de masse de référence de composés proches.

L'emploi d'un délai de solvant de 4 min. (temps en début d'analyse pendant lequel le détecteur est éteint pour éviter tout dommage lié au passage du solvant) peut entraîner une perte d'informations sur les espèces les plus légères. Il n'est donc pas exclu que des espèces formées possédant un temps de rétention inférieur à 4 min. ne soient pas détectées dans les conditions chromatographiques utilisées.

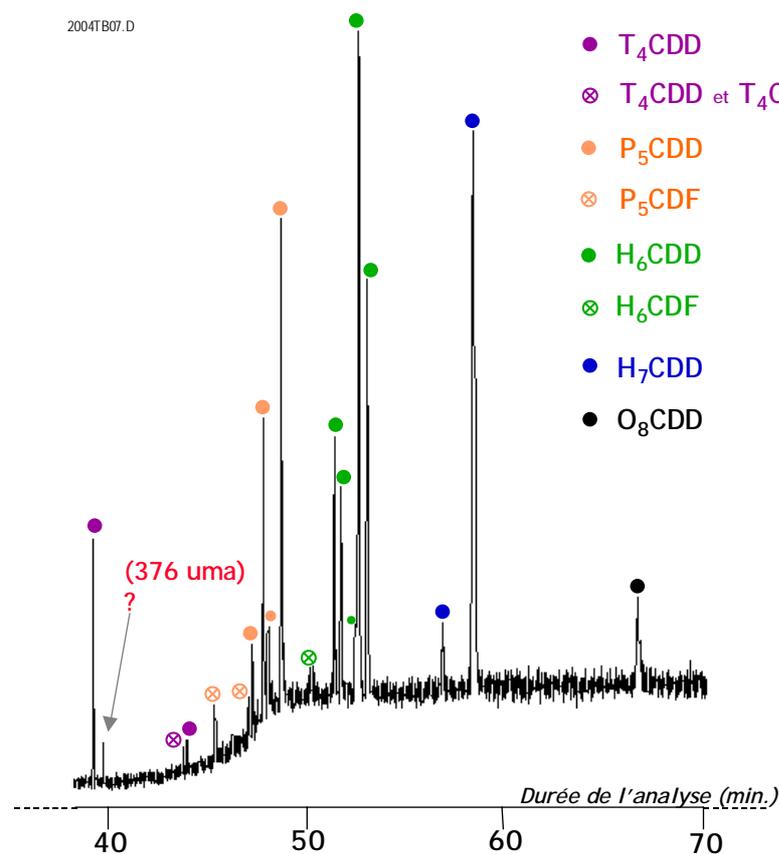


Fig. [3.04] -
 Chromatogramme
 présentant les PCDD/F
 identifiés lors de la
 dégradation thermique
 du 2-chlorophénol
 [350° C - 90 min - 5,0
 mg CuCl₂ 2H₂O - φ
 (2CP/air) = 0,8].

Le composé ayant une masse molaire de 376 g/mol. peut avoir comme formule brute C₈H₃O₂Cl₇ ou C₉H₇OCl₇.

La figure [3.04] permet de dénombrer les pics attribuables à chaque congénère de PCDD. Elle renseigne donc sur le nombre minimal d'isomères de position formés :

- T₄CDD : 1 isomère au minimum,
- P₅CDD : 4 isomères au minimum,
- H₆CDD : 5 isomères au minimum,
- H₇CDD : 2 isomères.

La figure [3.04] permet également d'observer les faibles rendements en PCDF comparés à ceux des PCDD. D'après les aires obtenues par CG/SM, la quantité de PCDF formée est estimée au maximum à quelques pour-cents de la quantité totale de PCDD. Etant donné qu'il n'est pas possible de différencier les PCDD des PCDF sur le CG/DIF, les rendements molaires en PCDD comprendront donc systématiquement une fraction minoritaire de PCDF. Dans l'ensemble des résultats expérimentaux de ce travail, seule la somme des rendements des isomères d'un même congénère est fournie.

III.B.2.d. Comparaison des distributions qualitatives des composés formés à partir de la dégradation thermique du 2CP avec et sans cuivre.

La formation des dichlorophénols est commune aux deux systèmes, toutefois la présence de CuCl_x est nécessaire pour permettre la formation de trichlorophénol.

Concernant les PCDD/F, la formation des PCDD est majoritaire en présence de CuCl_x et les PCDF ne sont retrouvés qu'à l'état de traces (alors qu'ils sont majoritaires en absence de cuivre). La formation des polychlorobenzènes n'est également observée qu'en présence de CuCl_x .

La formation d'espèces fortement chlorées à deux atomes de carbone (C_2Cl_4 et C_2Cl_6) n'a pas été observée en l'absence de CuCl_x .

De nombreuses espèces formées à partir de la dégradation thermique 2CP seul (hydroquinones, composés de types biphényls ou diphényls éthers) ne sont plus observables en présence de cuivre.

Ainsi, la présence de CuCl_2 ou de CuCl modifie totalement la distribution qualitative des composés formés lors de la dégradation thermique du 2CP. Cet effet s'explique par l'accélération de la disparition du 2CP et par la forte promotion des réactions de chloration induites par CuCl_x .

III.B.3. Formation des polychlorophénols.

La formation des polychlorophénols intervient dès les premières minutes de traitement thermique. Il s'agit donc des premiers intermédiaires observés dans la dégradation thermique du 2CP. Etant d'excellents précurseurs, leur présence est d'importance cruciale pour la formation des PCDD/F.

Quelles que soient les conditions expérimentales, les di- et trichlorophénols formés sont uniquement chlorés en position 2,4 et 6. Ce profil de chloration a été confirmé par Born et coll. (1993) dans le cas de la chloration de monochlorophénols en présence de CuCl_2 . La figure [3.06] montre l'évolution temporelle des rendements molaires de la somme des dichlorophénols et du trichlorophénol formés en présence de CuCl_x . Les rendements molaires des PCPOH en absence de CuCl_x étant très faibles (de l'ordre de 0,1 %), les profils correspondant n'ont pas été tracés.

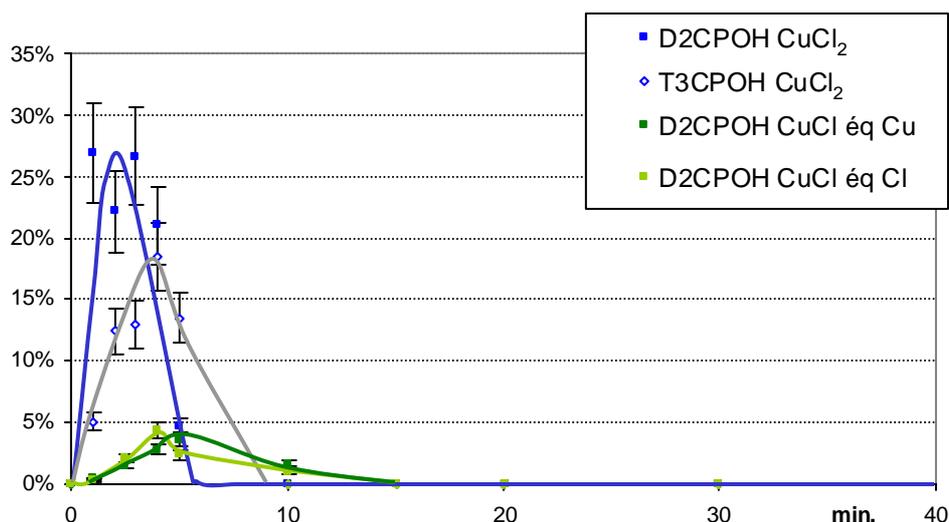


Fig. [3.06] - Evolution temporelle du rendement molaire de la somme des dichlorophénols et du trichlorophénol. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_x . [350°C - φ (2CP/air) = 0,8].

Les polychlorophénols présentent un comportement d'espèces intermédiaires en fonction du temps de séjour. Ils sont formés pour des temps de séjour courts et sont ensuite rapidement dégradés. La formation de trichlorophénol n'est observée de façon quantitative qu'en présence de CuCl_2 mais pas en présence de CuCl . La présence de CuCl_x a permis une forte promotion de la formation de ces composés comparativement à la dégradation du 2CP seul en phase gazeuse.

Les valeurs maximales des rendements molaires obtenues pour les 2,4-, 2,6-dichlorophénols et le 2,4,6-trichlorophénol sont répertoriées dans le tableau [3.04] pour les trois systèmes mettant en jeu CuCl_x . Les temps notés entre crochets correspondent aux temps de séjour pour lesquels ces valeurs maximales ont été observées.

Maximum Mol%	CuCl_2	CuCl éq. Cu	CuCl éq. Cl
2,4-dichlorophénol	19,4 % [1 min.]	1,9 % [5 min.]	0,7 % [4 min.]
2,6-dichlorophénol	10,9 % [4 min.]	2,7 % [4 min.]	3,6 % [4 min.]
Somme D2CPOH	26,9 % [1 min.]	3,6 % [5 min.]	4,3 % [4 min.]
2,4,6-trichlorophénol	18,4 % [4 min.]	0 %	≈ 0,2 % [4 min.]
Somme PCPOH	39,6 % [3 min.]	3,6 % [5 min.]	4,5 % [5 min.]

Tableau [3.04] - Valeurs maximales des rendements molaires pour les 2,4-, 2,6-dichlorophénols et le 2,4,6-trichlorophénol observées en présence de CuCl_x . [350°C - φ (2CP/air) = 0,8].

Les concentrations maximales des polychlorophénols ont été obtenues pour des temps de séjour très courts, inférieurs à 5 minutes. Ces temps de séjour correspondent à des températures qui sont encore inférieures à la valeur-consigne du four de 350°C (cf. II.A.3.d.). L'influence de la température sur les réactions de chloration sera étudiée plus en détail dans la partie III.C.

La capacité de chloration de CuCl_2 est largement supérieure à celle de CuCl . Le rendement molaire de la somme des PCPOH est presque 10 fois supérieur en présence de CuCl_2 que de CuCl (même lorsque la quantité de chlore inorganique initiale est identique). De plus, CuCl ne permet la chloration des dichlorophénols en trichlorophénols que dans une limite très faible (de l'ordre de 0,2 %). CuCl_2 permet quant à lui la formation de trichlorophénol avec un rendement molaire de plus de 18 % (± 3 %). En présence de CuCl_2 , des traces de tétrachlorophénol et de pentachlorophénol ont également été détectées mais non quantifiées.

Les polychlorophénols sont d'excellents précurseurs (cf. I.B.1.a) pour la formation des PCDD. Les différences de promotion des réactions de chloration des chlorophénols par CuCl_2 et CuCl vont donc directement influencer sur les différences de promotion de la formation des PCDD.

III.B.4. Formation des PCDD/F.

La formation des PCDD/F se caractérise par deux comportements très différents selon que ces espèces soient formées en absence ou en présence de cuivre. En absence de cuivre, les PCDD/F sont formés et s'accumulent lorsque le temps de séjour croît (comportement de produits finaux de réaction). En présence de CuCl_x , les PCDD apparaissent juste après le maximum de concentration des polychlorophénols puis sont rapidement dégradées (comportement d'intermédiaires réactionnels).

III.B.4.a. Formation des PCDD/F en absence de CuCl_x .

La figure [3.07] présente les rendements molaires des trois « dioxines » formées majoritairement lors de la dégradation thermique du 2CP en phase homogène gazeuse : le dichlorodibenzofuranne (4,6-D2CDF), le monochlorodibenzofuranne (4-MCDF) et la monochlorodibenzodioxine (1-M1CDD).

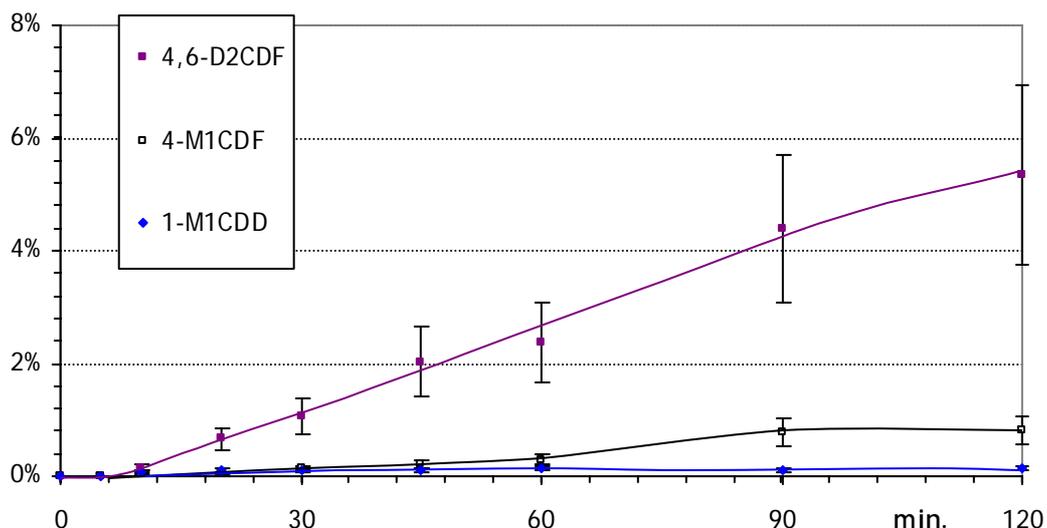


Fig. [3.07] - Evolution temporelle des rendements molaires en 4,6-D2CDF, 4-M1CDF et 1-M1CDD formés lors du traitement thermique du 2CP (φ (2CP/air) = 0,8) à 350°C en absence de cuivre.

Les 4,6-D2CDF et 4-M1CDF sont les isomères majoritairement formés. Des traces de 1-M1CDD (environ 0,2%), de dibenzofuranne (< 0,02 %) et de dibenzodioxine (< 0,04 %) ont également été détectées. Les PCDF sont donc majoritairement formés à partir de la dégradation thermique du 2CP en phase gazeuse homogène. L'allure des profils de concentration sur la figure [3.07] indique que les réactions de destruction des PCDD/F n'interviennent pas dans ces conditions expérimentales.

Weber et Hagenmaier (1999) ont étudié les réactions de formation des PCDD/F à partir du 2CP dans des conditions expérimentales comparables. Les auteurs proposent le mécanisme de la figure [3.08] pour expliquer la formation des produits observés.

Les PCDF ne sont pas observés en quantité significative en présence de CuCl_x . La disparition rapide du 2CP en présence de CuCl_x explique donc très probablement l'absence de formation de ces composés par manque de réactifs pour leur formation.

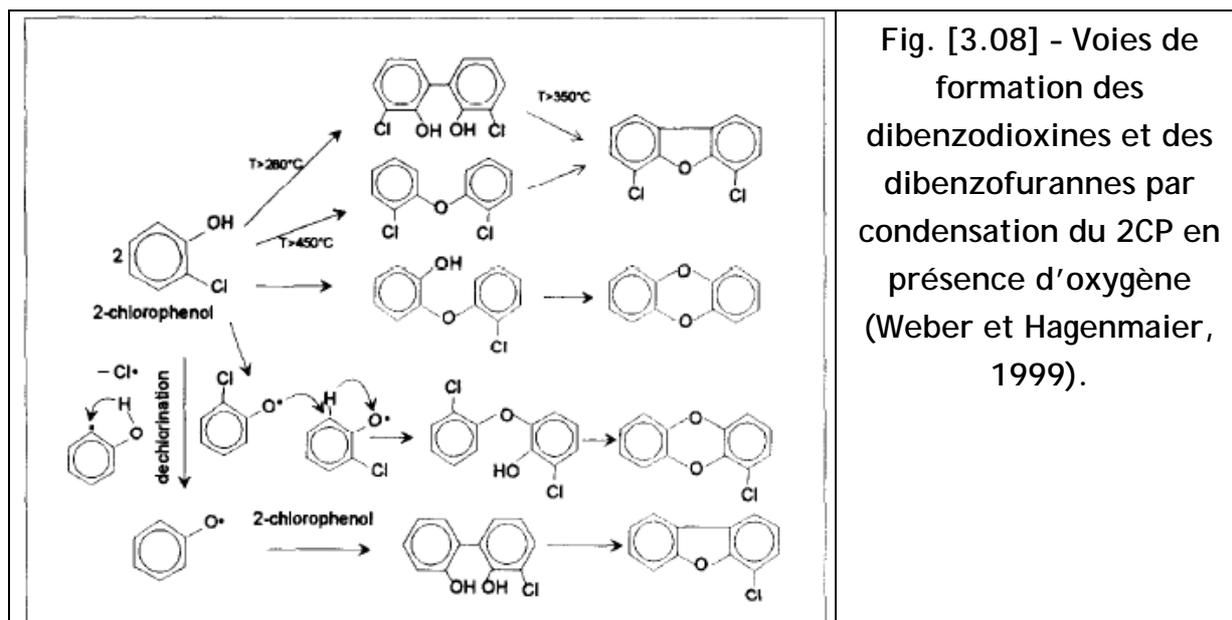


Fig. [3.08] - Voies de formation des dibenzodioxines et des dibenzofurannes par condensation du 2CP en présence d'oxygène (Weber et Hagenmaier, 1999).

III.B.4.b. Formation des PCDD/F en présence de CuCl_x .

La figure [3.09] représente les sommes des rendements molaires des PCDD formées à partir du 2CP en présence de CuCl_2 ou de CuCl à 350°C . A titre de comparaison, la somme des rendements molaires des PCDD/F formés en absence de CuCl_x à partir du 2CP seul a également été reportée dans cette figure. Les valeurs des rendements molaires correspondant aux deux séries avec CuCl étant extrêmement proches, une seule courbe a été tracée pour ces deux séries par souci de lisibilité du graphique.

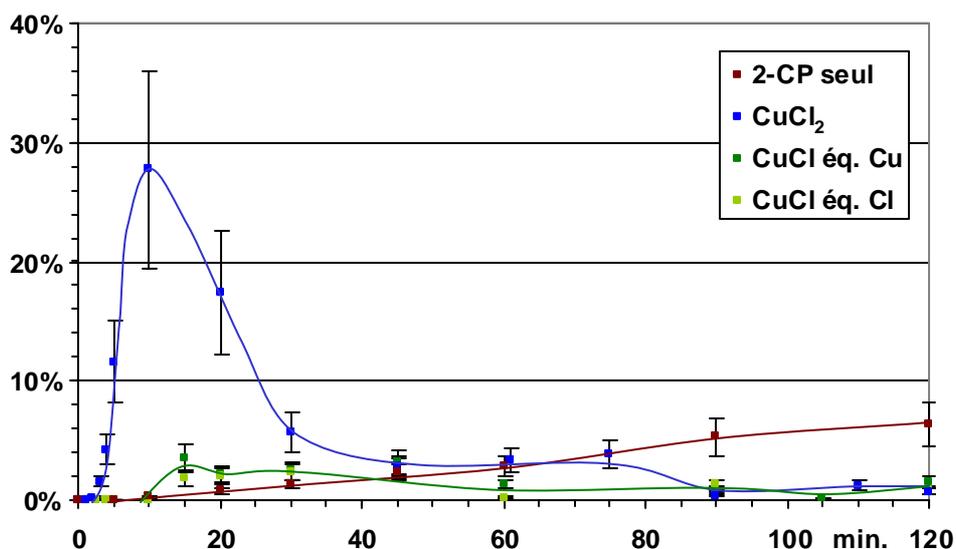


Fig. [3.09] - Evolution temporelle des rendements molaires de la somme des PCDD formées en présence de CuCl_2 ou de CuCl (éq. Cu ou Cl) et du rendement molaire total en PCDD/F formés en absence de CuCl_x (2CP seul).

[350°C - ϕ (2CP/air) = 0,8].

En présence de CuCl_x , c'est une production quasi-exclusive de PCDD qui est observée (cf. III.B.2.b.). Ce résultat est en accord avec la revue de Altwicker (1996) indiquant que la formation des PCDF à partir des chlorophénols n'apparaît qu'aux températures supérieures à 350°C.

Les concentrations maximales des PCDD en présence de cuivre sont observées pour des temps de séjour entre 10 min. (CuCl_2) et 15-20 min. (CuCl). Le rendement molaire maximal obtenu pour la somme des PCDD en présence de CuCl_2 ($\approx 28\%$) est jusqu'à huit fois supérieur à celui obtenu en présence de CuCl . La quantité de CuCl mise en jeu (3,0 ou 5,8 mg) n'a qu'une faible influence sur la concentration des PCDD formées. Dickson et coll. (1992) ont obtenu des rendements massiques du même ordre de grandeur (55 %) à partir de pentachlorophénol (C^{13}), de charbon de bois et de CuCl_2 .

Les courbes de la figure [3.09] montrent clairement l'effet promoteur du cuivre (en particulier de CuCl_2) sur la formation des dioxines. Toutefois, il apparaît clairement que le cuivre favorise également les réactions de dégradation des PCDD/F. Pour des temps de séjour longs (> 60 min.), la quantité de PCDD/F formée en phase gazeuse en absence de CuCl_x devient largement supérieure à celle formée par voie hétérogène. Ce constat n'est toutefois pas une remise en cause de la faible importance caractérisant la voie de formation en phase gazeuse des PCDD/F dans les UIOM. Les PCDD/F formés à partir 2CP seul dans nos conditions s'accumulent en raison de l'absence de promotion des réactions de dégradation par le cuivre. Dans une UIOM, les PCDD/F formés à partir de la synthèse homogène en phase gazeuse sont dégradés au même titre que les PCDD/F formés par la synthèse hétérogène. Ce fait illustre la nécessité d'étudier les mécanismes de formation en relation étroite avec les mécanismes de dégradation.

III.B.4.c. Distribution des congénères formés en présence de CuCl_x .

L'étude de la somme des PCDD décrite dans le paragraphe précédent a permis de déterminer les grandes lignes du comportement de ces espèces dans nos conditions expérimentales. Cependant, il peut être également intéressant d'examiner dans l'évolution de la somme des concentrations des PCDD/F, la contribution de chaque isomère pris séparément, notamment pour l'étude des réactions de chloration et de déchloration.

Les figures [3.10], [3.11] et [3.12] montrent les évolutions temporelles des distributions en congénères de PCDD formées à 350°C en fonction du temps de

séjour pour les trois systèmes réactifs comportant CuCl_x . Les barres d'incertitudes n'ont pas été placées par souci de clarté et de compréhension des figures. Elles ont été estimées à $\pm 30\%$.

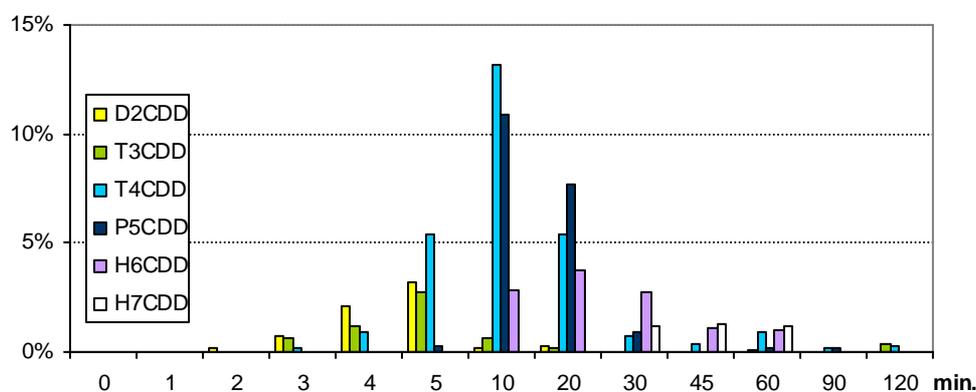


Fig. [3.10] - Evolution temporelle des rendements molaires des congénères de PCDD formés pour différents temps de séjour - Dégradation thermique du 2CP (φ (2CP/air) = 0,8) en présence de 5,0 mg de CuCl_2 , 2 H_2O .

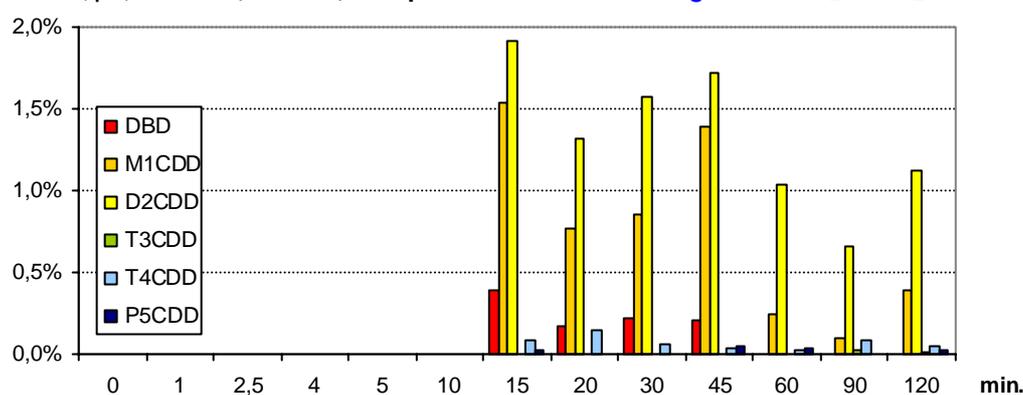


Fig. [3.11] - Evolution temporelle des rendements molaires des congénères de PCDD formés pour différents temps de séjour - Dégradation thermique du 2CP (φ (2CP/air) = 0,8) en présence de 3,0 mg de CuCl (éq. Cu) + 1 mg H_2O .

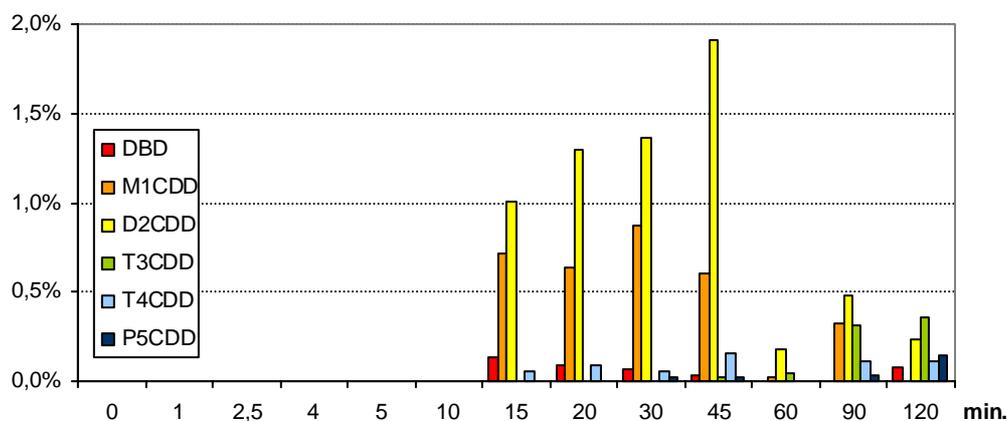


Fig. [3.12] - Evolution temporelle des rendements molaires des congénères de PCDD formés pour différents temps de séjour - Dégradation thermique du 2CP (φ (2CP/air) = 0,8) en présence de 5,8 mg de CuCl (éq. Cu) + 1 mg H_2O .

Le chlorure cuivrique favorise la chloration des PCDD formées de façon significative et bien plus importante que le chlorure cuivreux. Bien que les quantités de PCDD obtenues en utilisant 3,0 et 5,8 mg de CuCl soient équivalentes, les expériences réalisées avec 5,8 mg de CuCl (avec plus de chlore libérable) conduisent à une plus grande chloration des PCDD formées.

L'influence de la quantité de cuivre sur la réactivité reste à déterminer dans nos conditions expérimentales. Des résultats préliminaires ont indiqué que l'augmentation de la quantité de cuivre induit une chloration plus importante des PCDD/F mais qu'elle peut également promouvoir les réactions de dégradation. Une étude complète sur ce paramètre en fonction du temps de séjour pour une température fixée est prévue dans un avenir proche au laboratoire.

Dans les trois cas, la chloration des PCDD se fait de façon progressive : les congénères les plus chlorés semblent formés à partir des congénères moins chlorés. Les travaux de Lomnicki et Dellinger (2003) sur les réactions hétérogènes du 2CP avec CuO supporté par de la silice confirment la formation des congénères les plus chlorés par des réactions de chloration successives. **Les auteurs suggèrent que les dioxines formées résultent de la compétition entre les réactions de désorption et celles de chloration.** Ces résultats ont été confirmés par des expériences sur la chloration de la 2-monochlorodibenzodioxine en présence de CuCl_x (cf. partie III.E).

III.B.4.d. Corrélation entre les PCDD et les polychlorophénols.

Il est bien établi que les polychlorophénols sont d'excellents précurseurs de la formation des PCDD (cf. I.B.1.a.). Nous avons donc recherché si les concentrations des PCPOH et des PCDD formées pouvaient être reliées dans nos systèmes. Le tableau [3.05] récapitule les quantités maximales (mol%) de polychlorophénols et de PCDD formés obtenues à partir des quatre systèmes (2CP seul, CuCl₂, CuCl et (CuCl)_{x2}). Il donne également le rapport de la quantité maximale de PCDD formées sur la quantité maximale de polychlorophénols formés.

Le rapport PCDD max / PCPOH max est du même ordre de grandeur pour les trois expériences effectuées en présence de cuivre, il rend compte de la filiation bien connue existant entre les PCDD et les PCPOH (cf. I.B.1.a.). En présence de cuivre, la quantité maximale de PCDD formées semble être directement liée à la quantité de polychlorophénols disponible. **L'étape de chloration du 2-chlorophénol apparaît de ce fait primordiale pour la formation des PCDD en**

présence de CuCl_x . Elle représente la différence majeure entre le comportement de CuCl_2 et celui de CuCl . Ces résultats concernant la filiation entre les PCDD et les PCPOH ont été étendus et validés par les expériences en présence d'oxydes métalliques (III.D.).

	PCPOH max (mol%)	PCDD max (mol%)	PCDD max / PCPOH max	Quantité de Cuivre (μmol)
CuCl_2	39,6 (± 6)	27,7 (± 8)	0,4 - 1,1	30
CuCl éq. Cu	3,6 ($\pm 0,5$)	3,6 (± 1)	0,6 - 1,5	30
CuCl éq. Cl	4,5 ($\pm 0,7$)	2,8 ($\pm 0,8$)	0,4 - 0,9	60
Sans cuivre	environ 0,1	6,2 (± 2)	40 - 115	0

Tableau [3.05] - Valeurs maximales des rendements molaires de formation des polychlorophénols et des PCDD selon la nature et la quantité de cuivre présentes.

La valeur élevée du rapport PCDD max / PCPOH max obtenu dans le cas des expériences réalisées en absence de CuCl_x suggère l'existence d'un chemin réactionnel différent entre la voie homogène en phase gazeuse et la voie hétérogène. Par ailleurs, il est probable que le phénol joue un rôle non négligeable dans la formation des dibenzofurannes, comme le suggère les travaux de Weber (1997). Cet auteur a observé la formation de dibenzofuranne à partir de phénol dès 350°C en opérant avec des tubes scellés.

A ce titre, la figure [3.13] montre l'évolution temporelle du rendement molaire en phénol formé lors de la dégradation thermique du 2CP en phase gazeuse à 350°C .

Notons que le phénol n'est pas observé en présence de CuCl_x , même à des temps de séjour de 1 min. ce qui suggère une dégradation ou une chloration extrêmement rapide de ce composé en présence de CuCl_x .

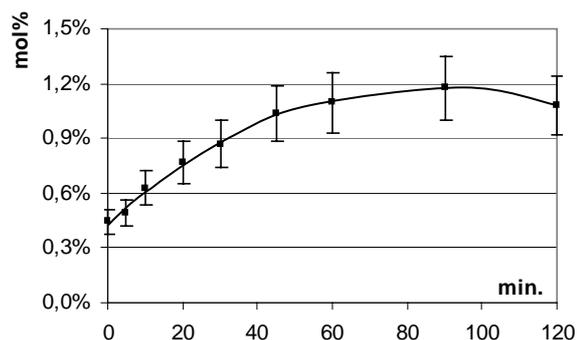


Fig. [3.13] - Evolution temporelle du rendement en phénol.
[2CP seul, ϕ (2CP/air) = 0,8, 350°C]

III.B.5. Formation des chlorobenzènes.

Rappelons que les chlorobenzènes n'ont été observés qu'en présence de CuCl_x et que seuls les congénères portant de 3 à 6 atomes de chlore ont été formés. D'un point de vue chronologique, les PCBz commencent à se former simultanément aux PCDD mais leur concentration maximale est obtenue après celle des PCDD.

III.B.5.a. Formation des PCBz en présence de CuCl_x .

La figure [3.14] représente l'évolution des rendements molaires globaux des polychlorobenzènes formés à 350°C pour les quatre systèmes étudiés.

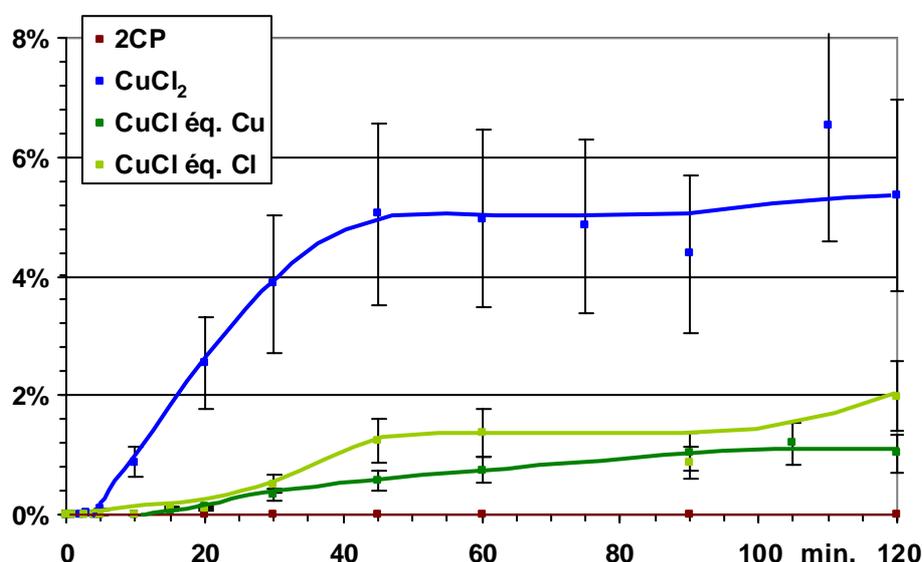


Fig. [3.14] - Evolution temporelle de la somme des rendements molaires des PCBz. Dégradation thermique du 2CP seul ou présence de CuCl_2 ou de CuCl (éq. Cu et Cl). [350°C - ϕ (2CP/air) = 0,8]

La quantité de polychlorobenzènes formés est bien plus importante avec CuCl_2 qu'avec CuCl . Les rendements molaires en polychlorobenzènes atteignent un palier pour des temps de séjour de l'ordre de 40 min. ce qui indique que les réactions de destruction des polychlorobenzènes sont minoritaires à 350°C . Une étude concernant l'influence de la température sur les processus de dégradation des PCBz est décrite dans la partie III.C.

Les expériences conduites sur la dégradation thermique du 2CP en phase gazeuse à 350°C en fonction du temps de séjour (jusque 120 min.) n'ont mis en évidence que la formation de traces de monochlorobenzène (non quantifiées).

III.B.5.b. Distribution des PCBz formés en présence de CuCl_x .

Les figures [3.15], [3.16] et [3.17] présentent l'évolution des rendements molaires pour la somme de chaque isomère des polychlorobenzènes formés en présence de CuCl_x à 350°C en fonction du temps de séjour (les échelles sont identiques pour faciliter la comparaison). Les barres d'incertitudes ne sont pas indiquées sur les graphiques ($\pm 30\%$).

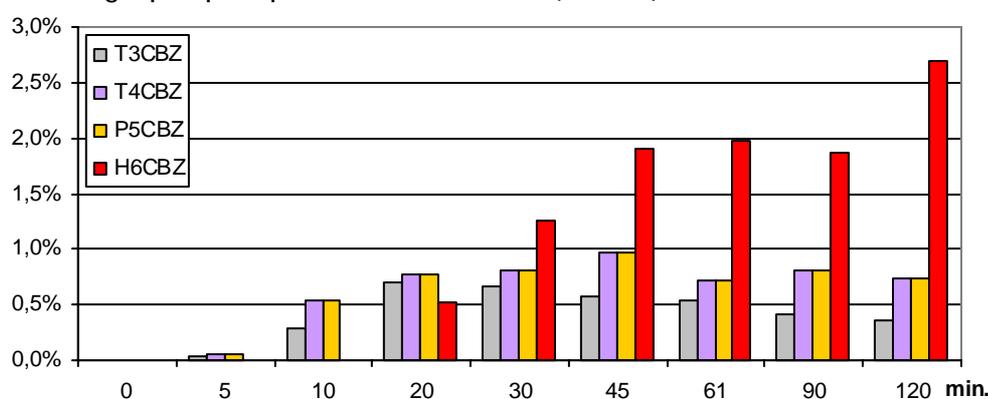


Fig. [3.15] - Evolution des rendements molaires des PCBz formés pour différents temps de séjour - Dégradation thermique du 2CP dans l'air (ϕ (2CP/air) = 0,8) à 350°C en présence de 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

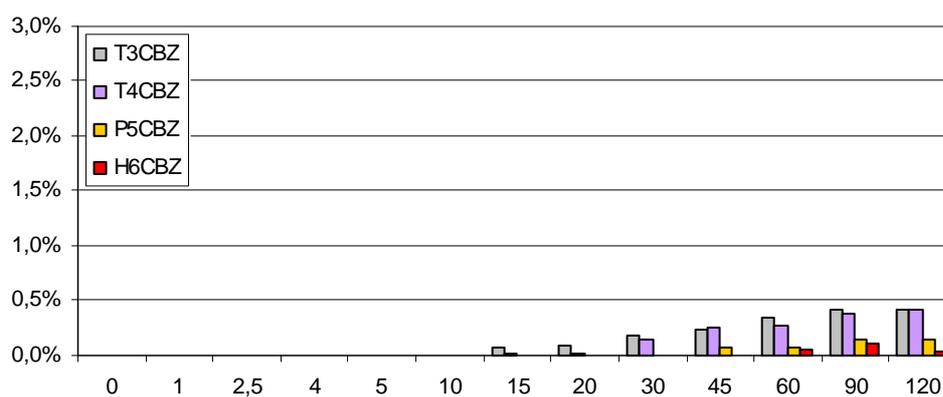


Fig. [3.16] - Evolution des rendements molaires des PCBz formés pour différents temps de séjour - Dégradation thermique du 2CP dans l'air (ϕ (2CP/air) = 0,8) à 350°C en présence de 3 mg de CuCl (eq. Cu).

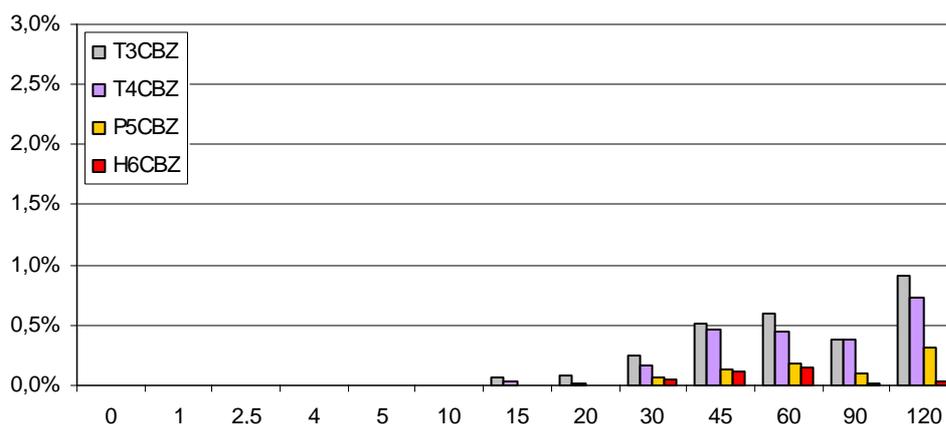


Fig. [3.17] - Evolution des rendements molaires des PCBz formés pour différents temps de séjour - Dégradation thermique du 2CP dans l'air (φ (2CP/air) = 0,8) à 350°C en présence de 5,8 mg de CuCl (eq. Cl).

CuCl₂ favorise la formation des polychlorobenzènes les plus chlorés, la formation de l'hexachlorobenzène est majoritaire dès 30 min. Dans le cas de CuCl, les isomères tri et tétrachlorés sont prédominants. La présence d'une quantité double de CuCl (5,8 mg) induit une chloration plus importante des chlorobenzènes et une augmentation de leur production par rapport à la série CuCl (3,0 mg).

CuCl₂ est un bien un agent chlorant plus efficace que CuCl, même si les quantités de chlore sont initialement identiques.

III.B.5.c. Corrélation entre la formation des PCBz et celle des PCDD.

La formation des polychlorobenzènes est observée dès 5 minutes de traitement thermique et devient particulièrement importante entre 10 et 40 minutes. Pour ces temps de séjour, la majeure partie des polychlorophénols a d'ores et déjà été dégradée. La formation des polychlorobenzènes à partir de réactions de déhydroxylation des polychlorophénols semble donc impossible dans nos conditions. La formation des chlorobenzènes intervient juste après la formation maximale des PCDD. On peut supposer que les chlorobenzènes sont des produits issus de la dégradation thermique des PCDD en présence de CuCl_x.

Le tableau [3.06] fournit les valeurs maximales (mol%) des rendements molaires des polychlorobenzènes et des PCDD ainsi que le rapport PCBz max / PCDD max.

	PCBz max. (mol%)	PCDD max. (mol%)	PCBz max. / PCDD max.
CuCl ₂	6,5 (± 2)	27,7 (± 8)	0,1 - 0,4
CuCl éq. Cu	1,2 (± 0,4)	3,6 (± 1)	0,2 - 0,6
CuCl éq. Cl	2,0 (± 0,6)	2,7 (± 0,8)	0,4 - 1,4

Tableau [3.06] - Valeurs maximales des rendements molaires globaux de formation des PCBz, des PCDD et valeur du rapport PCBz max / PCDD max pour les trois essais en présence de CuCl_x. (φ (2CP/air) = 0,8 - 350° C).

Le rapport de la quantité maximale de PCBz formés sur la quantité maximale de PCDD formées est proche pour les deux premières séries. Il est supérieur pour la troisième série. Ceci peut suggérer que la quantité de polychlorobenzènes formés dépend d'une part de la quantité de PCDD et d'autre part de la quantité de cuivre.

L'hypothèse de la formation des polychlorobenzènes à partir des PCDD a été confirmée en étudiant la dégradation thermique de l'octachlorodibenzodioxine et celle de la 2-monochlorodibenzodioxine (cf. partie III.F).

III.B.6. Tétrachloroéthène et tétrachlorocyclopentènedione.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution temporelle des rendements molaires du tétrachloroéthène et de la tétrachlorocyclopentènedione. Rappelons que ces deux produits n'ont pas été détectés à partir du 2CP en phase gazeuse (absence de CuCl_x). Ces produits sont formés simultanément aux PCBz, suggérant également une filiation avec dégradation thermique des PCDD.

III.B.6.a. Tétrachloroéthène.

La figure [3.18] montre que la formation du tétrachloroéthène (C₂Cl₄) est favorisée par la présence de chlorure de cuivre selon l'ordre suivant : CuCl₂ > CuCl éq. Cl > CuCl éq. Cu.

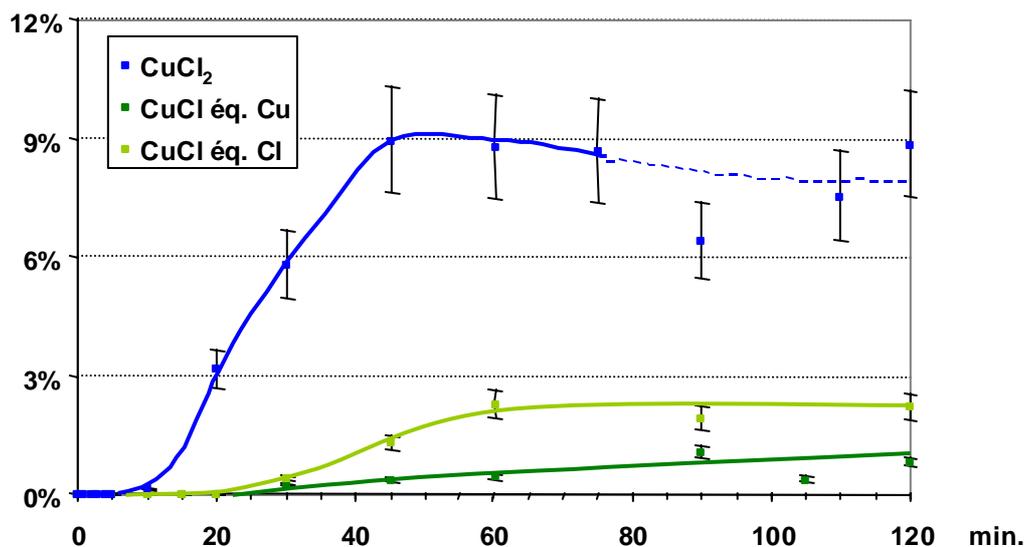


Fig. [3.18] - Evolution temporelle du rendement molaire de formation du tétrachloroéthène. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_x .
 $[\varphi(2\text{CP}/\text{air}) = 0,8]$ à 350°C

Le tétrachloroéthène est le produit organique final majoritaire de la dégradation du 2-chlorophénol en présence de cuivre. L'allure des profils des rendements molaires pour les temps de séjour longs ne semble pas indiquer la présence de réactions de consommation importante de ce composé à cette température.

Afin d'établir une corrélation entre les rendements en C_2Cl_4 et ceux des PCDD, nous avons regroupé dans le tableau [3.07] les valeurs maximales des rendements molaires pour le tétrachloroéthène et la somme des PCDD ainsi que le rapport de ces deux grandeurs pour les trois séries en présence de CuCl_x .

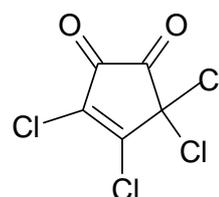
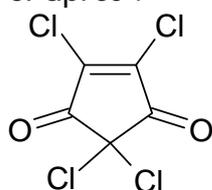
	C_2Cl_4 max (mol%)	PCDD max (mol%)	C_2Cl_4 max / PCDD max
CuCl_2	8,9 ($\pm 1,4$)	27,7 (± 8)	0,2 - 0,5
CuCl équ. Cu	1,1 ($\pm 0,2$)	3,6 (± 1)	0,2 - 0,5
CuCl équ. Cl	2,3 ($\pm 0,3$)	2,7 ($\pm 0,8$)	0,4 - 1,4

Tableau [3.07] - Valeurs maximales des rendements molaires de formation du tétrachloroéthène et des PCDD et valeur du rapport C_2Cl_4 max / PCDD max pour les trois essais en présence de CuCl_x . $[\varphi(2\text{CP}/\text{air}) = 0,8 - 350^\circ\text{C}]$

Le rapport « tétrachloroéthène max / PCDD » max suggère que le tétrachloroéthène, à l'instar des polychlorobenzènes, serait un produit de la dégradation des PCDD. La quantité de C_2Cl_4 semble également dépendre positivement de la quantité de PCDD dégradées et de la quantité de cuivre présente. Des études réalisées sur l'influence de la température ont permis de vérifier cette corrélation de façon plus précise (partie III.D.4.a.).

III.B.6.b. Tétrachlorocyclopentènedione.

La figure [3.19] montre l'évolution temporelle des rendements de formation de la tétrachlorocyclopentènedione obtenus lors de la dégradation thermique du 2-chlorophénol dans l'air à $350^\circ C$ en présence de $CuCl_x$. Aucune courbe n'a été tracée en raison des déviations importantes observées pour ce composé. Notons par ailleurs que ce composé possède deux isomères dont les formules développées sont représentées ci-après :



Ces composés n'étant pas disponibles commercialement, il n'a pas été possible de distinguer chromatographiquement la proportion de chaque isomère.

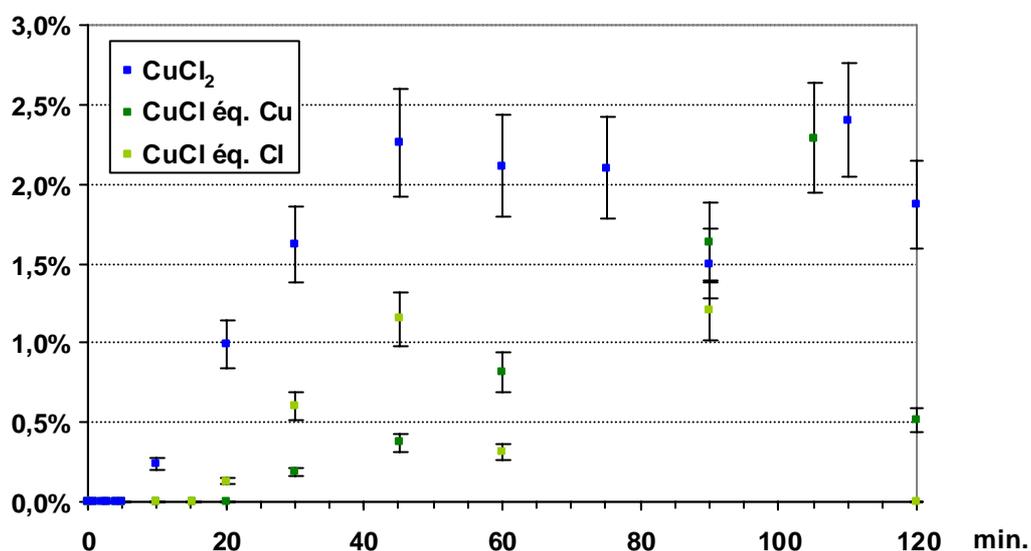


Fig. [3.19] - Evolution temporelle du rendement molaire de formation de la tétrachlorocyclopentènedione. Dégradation thermique du 2CP en présence de $CuCl_x$. [φ (2CP/air) = 0,8, $350^\circ C$]

Les rendements de formation de la tétrachlorocyclopentènedione varient fortement pour les temps de séjour longs. Il est donc difficile d'observer une

tendance pour la formation de ce composé. Ces fluctuations pourraient être dues à un problème de solubilité. Aucune corrélation entre la quantité de PCDD dégradées et le rendement molaire obtenu pour ce composé ne peut donc être déduite.

Il convient de noter par ailleurs que la dégradation thermique de l'octachlorodibenzodioxine et de la 2-monochlorodibenzodioxine produisent du tétrachloroéthène et de la tétrachlorocyclopentènedione (cf. partie III.E.).

III.B.7. Bilans en atomes de carbone et de chlore.

III.B.7.a. Bilans en atomes de carbone.

Les mesures des concentrations en oxydes de carbone réalisées pour les différents systèmes étudiés ont permis d'effectuer des bilans en atomes de carbone total (carbone « organique » et « inorganique »).

Notre étude bibliographique ne nous a pas permis de trouver des études présentant de tels bilans, les oxydes de carbone n'étant que très rarement quantifiés. L'apport de cette information dans nos travaux nous permet d'étudier la réactivité de chaque système de façon plus complète et en particulier de comparer la part relative des procédés mis en jeu dans la réactivité globale.

➤ Dégradation thermique du 2CP en phase gazeuse (absence de CuClx)

D'après la figure [3.20], 75 % du carbone initial sont toujours présents sous forme organique après 120 minutes de traitement thermique du 2CP seul à 350°C. Les quantités maximales de CO et de CO₂ formées sont très faibles (maximum respectif de 8 et 4 %). Pour un temps de séjour de 120 minutes, le bilan en carbone total est donc proche de 90 %. Compte tenu des incertitudes expérimentales, le bilan-carbone établi pour ce système peut être considéré comme satisfaisant.

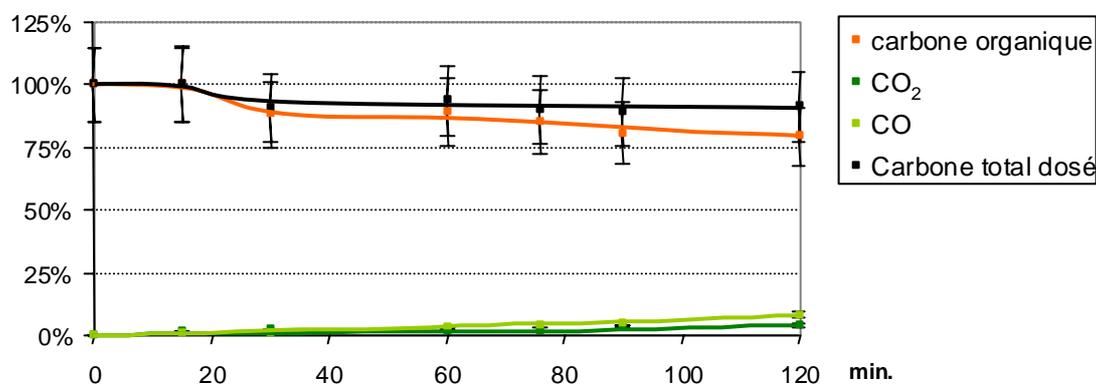


Fig. [3.20] - Evolution temporelle du bilan carbone. Dégradation thermique du 2CP seul. [ϕ (2CP/air) = 0,8] à 350°C]

➤ Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_2 .

La figure [3.21] montre que les processus de formation de CO et de CO_2 sont fortement favorisés par l'ajout de CuCl_2 . A 120 min., près de 75 % du carbone initial sont présents sous forme de CO_2 et plus de 20 % sous forme de CO . CuCl_2 se comporte donc comme un promoteur de l'oxydation des composés organiques chlorés.

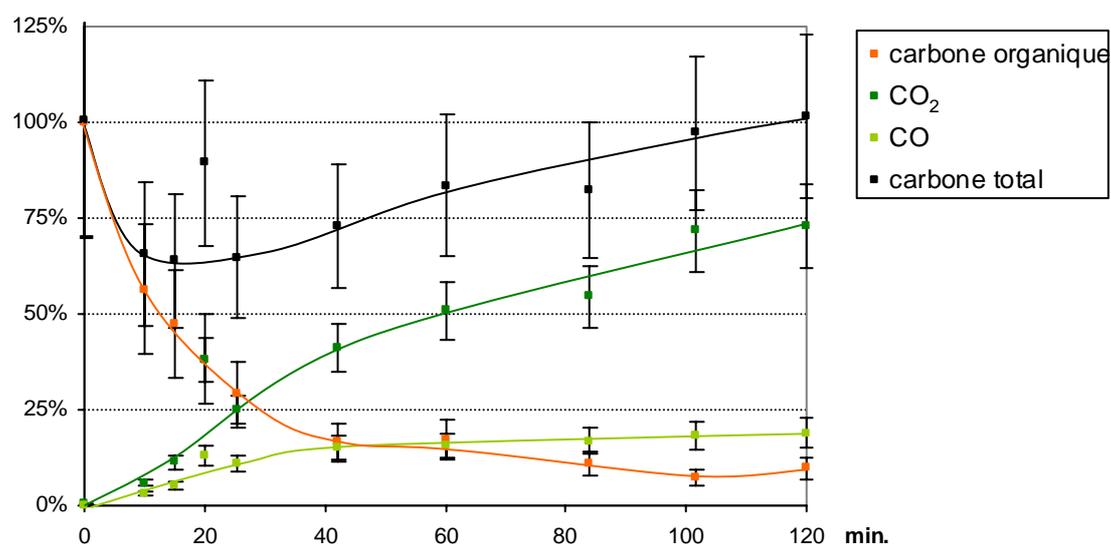


Fig. [3.21] - Evolution temporelle du bilan-carbone. Dégradation thermique du 2CP en présence de 5mg de CuCl_2 (φ (2CP/air) = 0,8) à 350°C.

Cette conclusion est confortée par les travaux de Hatanaka et coll. (2004) sur l'influence de CuCl_2 lors la formation des PCDD/F à partir d'une installation pilote d'incinération de déchets modèles. Les auteurs suggèrent que le cuivre joue un rôle d'oxydation sur les produits de combustion incomplète, y compris les PCDD/F. L'ajout de fortes concentrations en cuivre a en effet entraîné une diminution des teneurs en CO et des quantités de PCDD/F formés au profit de CO_2 .

Toutefois, le bilan en carbone total est déficitaire pour les temps de séjour courts en présence de CuCl_2 . Environ 30 % du carbone initial ne sont pas dosés pour des temps de séjour compris entre 10 et 30 min. En présence de CuCl , on observe la même évolution du bilan carbone.

➤ Dégradation thermique du 2CP en présence de chlorure cuivreux (équivalence en cuivre).

La figure [3.22] présente l'évolution temporelle du bilan en carbone total déterminé à partir des études concernant la dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl (équivalent cuivre).

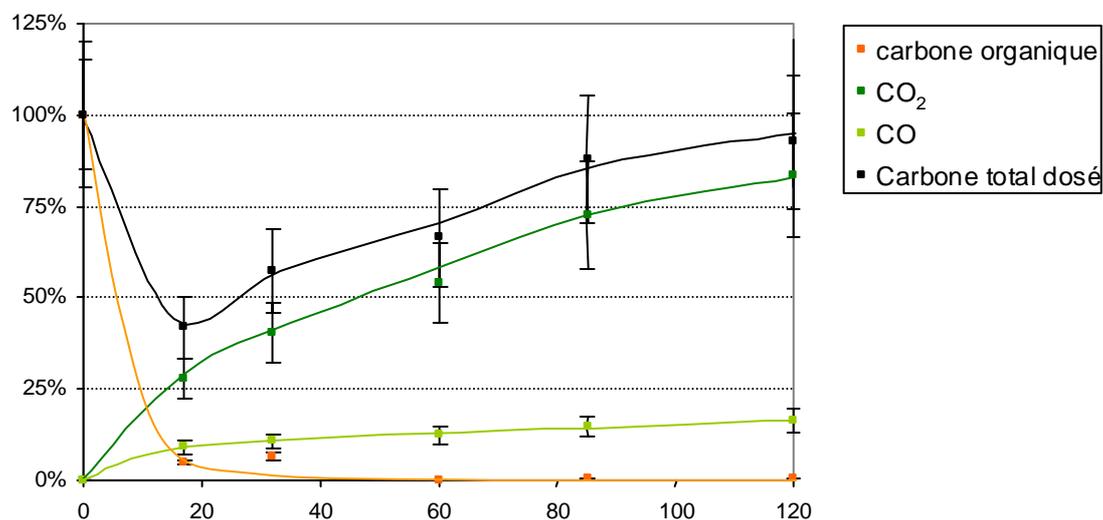


Fig. [3.22] - Evolution temporelle du bilan-carbone pour le système 2CP/ CuCl éq. Cu. [350° C - ϕ (2CP/air) = 0,8]

Comme décrit dans les parties précédentes (III.B.3. à III.B.6.), la formation de composés organiques est beaucoup moins importante en présence de CuCl qu'en présence de CuCl₂. Cependant, CuCl semble promouvoir la formation de CO₂ et de CO de la même façon que CuCl₂. A 120 min., plus de 75 % du carbone initial sont présents sous forme de CO₂ et plus de 20 % sous forme de CO. Comme pour CuCl₂, le bilan en carbone total présente également un fort déficit pour les temps de séjour courts, ce déficit étant renforcé par le fait que la quantité de produits organiques dosés est plus faible avec CuCl qu'avec CuCl₂. Il atteint un maximum de 55 % de carbone « non dosé » pour un temps de séjour de 20 min.

III.B.7.b. Origines potentielles du déficit en « carbone organique ».

Différentes causes possibles peuvent être envisagées pour expliquer le déficit observé dans le bilan en carbone total (en présence CuCl_x) :

- (A) Des espèces de faible masse molaire sont formées en quantité importante. Ces composés, n'étant pas condensés lors de l'ouverture du tube, ne peuvent pas être quantitativement récupérés par solubilisation dans le solvant.
- (B) Une (ou plusieurs) erreur(s) dans la détermination des coefficients de réponse entache(nt) la quantification et crée(nt) artificiellement un déficit dans le bilan carbone.
- (C) Adsorption ou chimisorption de composés organiques à la surface du cuivre (ou à la surface des parois du réacteur).
- (D) Formation d'espèces organiques insolubles dans le dichlorométhane et le toluène (ou formation de composés à masse molaire très élevée, voire formation de particules de « suies »).

Pour comprendre les origines de ce déficit, nous avons donc entrepris différentes analyses.

Concernant l'éventuelle formation d'espèces « légères » (A), un prélèvement de la phase gazeuse de deux tubes (350°C - 20 min - CuCl 3,0 mg - 2 mg 2CP) a été fait à l'aide d'une seringue à gaz de 1 mL. Ces prélèvements n'ont mis en évidence que de faibles quantités de C₂Cl₄ et de chlorobenzènes (un à trois atomes de chlore). Les quantités détectées, très faibles, n'étaient pas suffisantes pour combler le déficit observé.

La présence d'erreurs importantes dans la détermination des coefficients de réponse (B) est peu probable pour les polychlorophénols et les polychlorobenzènes. En effet, leurs valeurs ont été déterminées en réalisant des solutions de concentration connue à partir des composés commerciaux. De plus, elles ont été confirmées par l'injection de solutions-étalons commerciales (« Wellington Laboratories »).

Quant aux coefficients de réponse des oxydes de carbone, leurs valeurs sont certainement correctes car les bilans en carbone pour les temps de séjour longs (temps au bout duquel CO et CO₂ deviennent majoritaires) sont proches de 100 %. La détermination quantitative des PCDD/F reste la plus délicate à maîtriser car les conditions utilisées pour leur analyse chromatographique peut entraîner une sous-estimation de leur quantification des PCDD/F. De plus, les coefficients de réponse ont été déterminés pour un isomère, puis extrapolés à l'ensemble des isomères portant le même nombre d'atomes de chlore. Des variations de coefficients de réponse au sein d'isomères de position sont possibles.

Afin de déterminer la quantité de carbone éventuellement présente sur le résidu solide après le traitement thermique (C), une analyse élémentaire a été sous-traité au Service Central d'Analyse du CNRS. 50 mg d'échantillon étant nécessaires au minimum, une série d'une vingtaine de tubes a été réalisée dans les conditions mentionnées dans la légende du tableau [3.08]. Après le traitement thermique, chaque tube a été ouvert et les parois internes nettoyées avec quelques millilitres de dichlorométhane. Les résidus solides présents dans chacun des 20 tubes ont été ensuite récupérés puis envoyés pour analyse des éléments carbone, hydrogène, chlore, cuivre et oxygène. Pour des raisons techniques, le dosage de l'oxygène n'a pas pu être réalisé sur notre échantillon. L'absence d'information sur la concentration en oxygène rend malheureusement impossible la détermination de l'état chimique du cuivre. Les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés dans le tableau [3.08]:

Carbone	Hydrogène	Chlore	Cuivre
1,5 %	1,8 %	29,2 %	41,8 %

Tableau [3.08] - Résultats de l'analyse élémentaire du résidu solide obtenu après traitement thermique à 350°C pendant 15 min de 5 mg de CuCl_2 , 2 H_2O et 2 mg de 2CP (masse d'échantillon récupérée à partir de 20 tubes).

Ces résultats mettent en évidence la présence d'un « résidu carboné » relativement faible (1,5 %). Cette présence d'une faible quantité de carbone a été confirmée par la réalisation d'autres expériences. Elles ont consisté à récupérer le solide après un traitement thermique en présence de 2CP, à le replacer dans un tube scellé (sans 2CP) et à lui refaire subir un traitement thermique (350°C, 60 min). Le deuxième traitement thermique permet l'oxydation du carbone résiduel et la formation de CO et de CO_2 , ces deux composés étant par la suite dosés par IRTF. Ce type d'expérience a été réalisé pour des tubes contenant initialement 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (350°C, 15 min, 2 mg de 2CP) ou 3 mg de CuCl (350°C, 20 min, 2 mg de 2CP). Ces expériences ont montré qu'une faible fraction (inférieure à 5%) du carbone initial pouvait se trouver adsorbée (ou chimisorbée) sur le résidu solide.

Dans le but de déterminer sous quelle forme se trouve ce carbone dans le résidu solide, des analyses complémentaires de thermogravimétrie ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance Setaram Setsys evolution couplée à un spectromètre de masse. L'objectif visé par ces expériences était de chauffer de façon progressive l'échantillon pour désorber les molécules présentes à sa surface et de les identifier par spectrométrie de masse.

Le résidu solide a été obtenu en utilisant les conditions expérimentales suivantes : 2 mg de 2CP, 3,0 mg de CuCl , 350°C/15 min. 10 mg de ce résidu solide

après nettoyage au dichlorométhane ont subi un traitement thermique programmé sous atmosphère d'hélium (de 20 à 450°C, +5°C/min). La figure [3.23] présente les pertes de masse de l'échantillon et la température dans le four en fonction de la durée d'analyse.

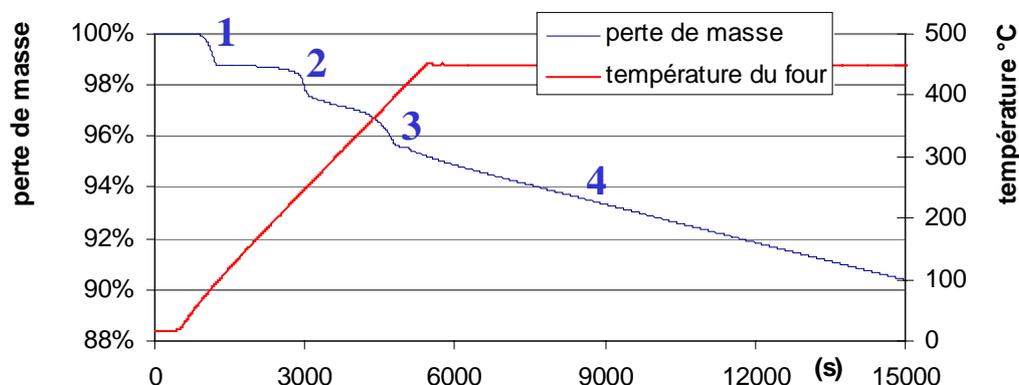


Fig. [3.23] - Pertes de masse enregistrées par thermogravimétrie de résidus solides provenant de tubes préparés dans les conditions suivantes :

[2 mg de 2CP, 3mg de CuCl, 350°C, 15 min, nettoyage au dichlorométhane]

Les pertes de masse 1 et 2 correspondent à des pertes d'eau. La perte de masse 3 correspond à une perte de CO₂ et à un ensemble d'autres composés dont le spectre de masse est présenté sur la figure [3.24].

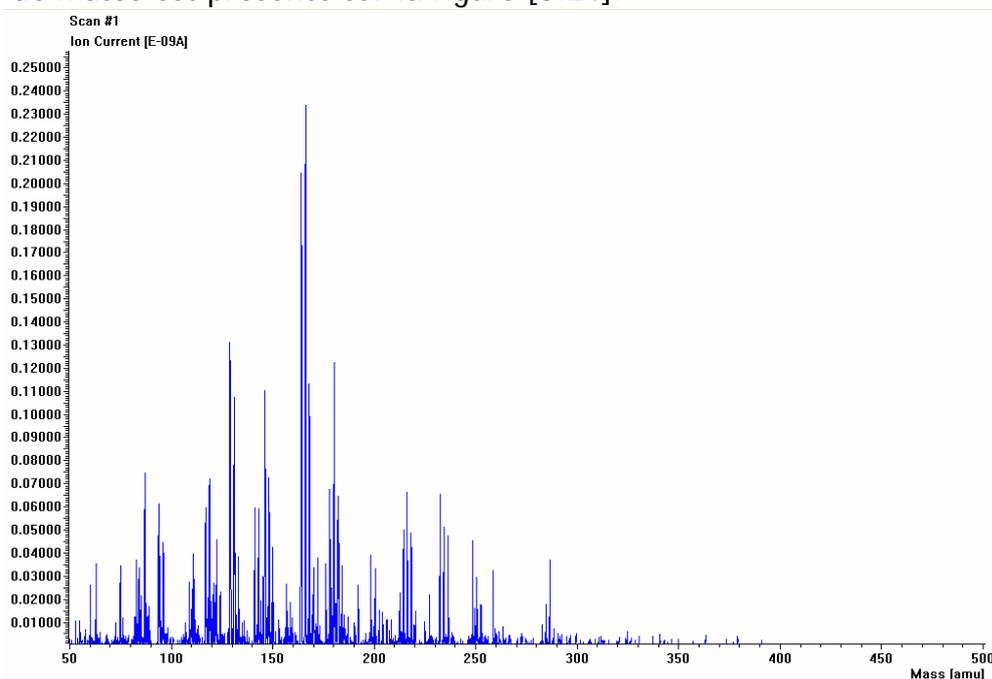


Fig. [3.24] - Spectre de masse des composés vaporisés lors de la perte de masse 3 (cf. fig. [3.23]).

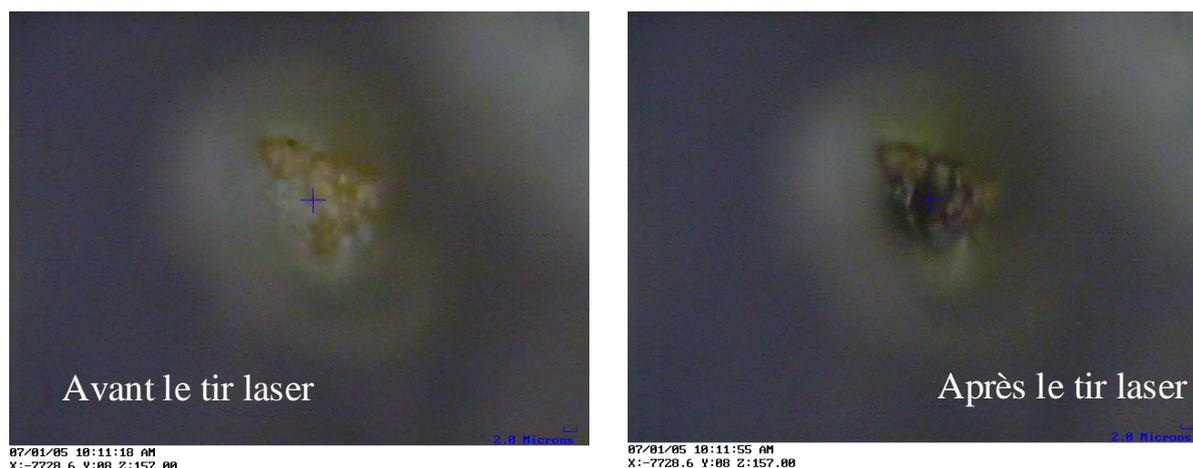
L'analyse de ce spectre de masse a permis de mettre en évidence les pics parents et ions fragmentaires des espèces suivantes :

- Tétrachloroéthène,

- Tétrachlorocyclopentènedione,
- Di- à hexachlorobenzène.

L'ensemble des produits de dégradation des PCDD a ainsi été observé sur le résidu de CuCl. D'après les résultats des parties III.B.5 et III.B.6., la formation de ces produits en présence de CuCl a déjà débuté pour un traitement thermique de 20 min. Il n'est donc pas possible de déterminer si ces produits sont issus de la dégradation des PCDD durant le traitement thermique dans le tube ou durant l'analyse en thermogravimétrie. Finalement, la perte de masse 4 est attribuée à une libération de HCl et de CO₂. La quantité totale de carbone présente sur le résidu de CuCl est estimée à quelques pour-cents de la masse initiale de résidu.

La microspectrométrie Raman a également été mise en œuvre pour analyser les résidus de CuCl et de CuCl₂ après le traitement thermique en présence de 2CP. L'avantage de cette technique est sa faible résolution spatiale (de l'ordre du μm²) qui permet d'effectuer des spectres en « visant » une particule de résidu solide. Des spectres de CuCl et de CuCl₂ commerciaux ont été réalisés pour références. L'analyse des échantillons récupérés après le traitement thermique n'a pas permis d'obtenir des spectres Raman. Le rayonnement-laser a eu pour effet de « brûler » la surface des particules analysées (cf. photo [3.01] et [3.02]). La seule information est donc que la surface de ces particules n'est pas constituée de CuCl ni de CuCl₂ (car les composés solides commerciaux ont pu être analysés sans problème). On peut donc supposer que la présence de composés organiques chlorés en surface des particules explique ce phénomène.



Photos [3.01] et [3.02] - Particule de CuCl (quelques μm) après traitement thermique en présence de 2CP.

La présence d'espèces insolubles ou faiblement solubles dans le dichlorométhane ou le toluène (D) pourrait expliquer le déficit en carbone. La réalisation de nombreux tests de nettoyage avec ces deux solvants n'a pas permis

d'améliorer le dosage du carbone « organique ». Le déficit en carbone est d'autant plus important avec CuCl qu'avec CuCl₂. Ceci semble cohérent avec le fait que CuCl₂ est un meilleur promoteur l'oxydation des composés organiques chlorés que CuCl. La formation de composés de masse molaire élevée, voire de suies, n'est pas à exclure dans nos conditions expérimentales.

Malgré tous nos efforts pour déterminer la nature du déficit en carbone « dosé » aucune cause tangible n'a pu être clairement mise en avant. Il est probable que cette lacune ait plusieurs origines, ce qui expliquerait la difficulté de trouver une explication quantitative unique au problème. Cependant, il est nécessaire de rappeler que la première source de difficultés pour obtenir un bilan-carbone proche de 100 %, se trouve d'abord dans les déterminations du carbone « organique » qui sont elles-mêmes entachées d'incertitudes relativement importantes (de l'ordre de 30 %).

Ces incertitudes sont probablement largement supérieures à l'incertitude pouvant subsister par exemple sur la détermination des coefficients de réponse des PCDD/F. Si du carbone a été mis en évidence dans les résidus de CuCl ou de CuCl₂ après les traitements thermiques en présence de 2CP, ce carbone ne représente que quelques pour-cents du carbone initial. Il apparaît finalement, que le déficit observé dans les bilans-carbone a vraisemblablement pour cause majeure la présence d'espèces organiques insolubles dans les solvants utilisés (dichlorométhane et toluène) pour leur récupération.

III.B.7.c. Bilans-chlore « organique ».

Le chlore présent sous forme inorganique dans le résidu solide ou sous forme gazeuse (HCl et Cl₂) n'ayant pas été dosé, seul un bilan en chlore « organique » est présenté. La figure [3.25] donne l'évolution temporelle du chlore « organique » dosé pour les expériences concernant la dégradation thermique du 2CP seul et en présence de CuCl_x à 350°C. Pour des raisons de lisibilité, les barres d'incertitudes n'ont pas été placées sur cette figure.

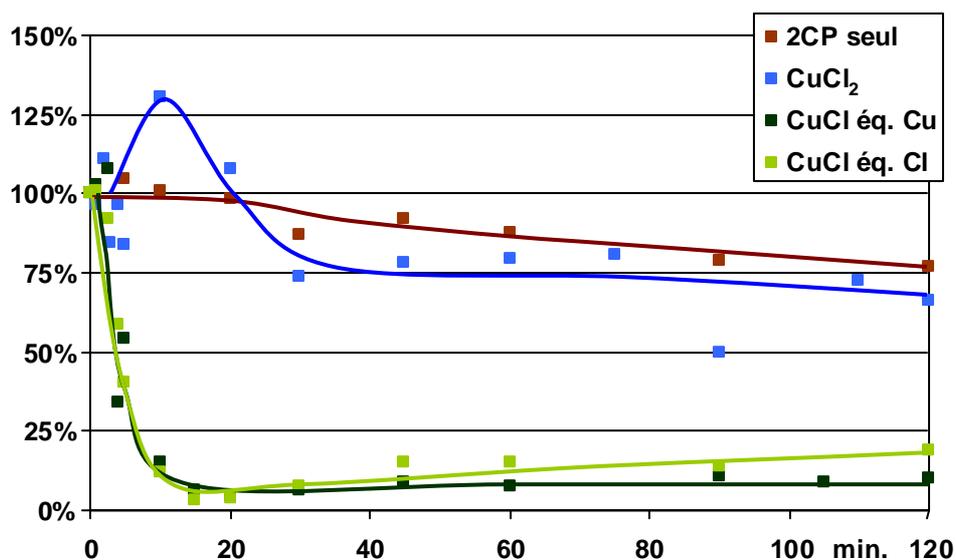


Fig. [3.25] - Evolution temporelle du bilan en chlore « organique ». Dégradation thermique de 2CP seul ou en présence de CuCl_x. [350°C - φ (2CP/air) = 0,8]

D'après la figure [3.25], on constate que le chlore « organique » dosé lors de la dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl₂ dépasse les 125 % pour un temps de séjour de 15 min. Cet excès d'atomes de chlore met en évidence le transfert de chlore de CuCl₂ vers une forme « organique », qui dans notre cas, correspond à l'obtention d'une concentration maximale de PCDD. En absence de cuivre, la valeur élevée du bilan en chlore « organique » pour un temps de séjour de 120 min. est liée à la persistance d'une quantité importante de 2CP non réagi. En présence de CuCl₂, la valeur importante observée est due à la formation abondante de C₂Cl₄ et des PCBz (en particulier celle de l'hexachlorobenzène).

III.B.8. Conclusions sur la réactivité du système 2CP/CuCl_x.

La dégradation thermique du 2CP dans l'air (richesse proche de 0,8) a été étudiée en phase gazeuse homogène et en présence de CuCl₂ ou de CuCl à 350°C en fonction du temps de séjour par la technique des tubes scellés.

En absence de cuivre, la formation des PCDF (mono et dichloré) est supérieure à celle des PCDD (non chlorée et monochlorée) et les réactions de dégradation des PCDD/F ne sont pas observées.

En présence de CuCl₂ ou de CuCl, les évolutions temporelles des rendements molaires des différentes espèces formées sont identiques. Les étapes chronologiques suivantes ont pu être identifiées dans l'évolution du système réactif 2CP/CuCl_x :

- La disparition du 2CP est fortement accélérée par la présence de CuCl_x et devient totale pour des temps de séjour de l'ordre de la minute.
- Les premiers intermédiaires observés sont les 2,4-, 2,6-dichlorophénols et le 2,4,6-trichlorophénol.
- Les polychlorophénols subissent rapidement des réactions de condensation pour former quasi-exclusivement des PCDD (de 1 à 8 atomes de chlore). La concentration maximale des PCDD est observée pour des temps de séjour compris entre 10 et 20 minutes.
- Au delà de 10 minutes environ, apparaissent les polychlorobenzènes (de 3 à 6 atomes de chlore), le tétrachloroéthène et la tétrachlorocyclopenténone. Les résultats obtenus dans les conditions expérimentales étudiées suggèrent que ces différents composés résulteraient de processus de dégradation thermique des PCDD. Des données expérimentales complémentaires ont permis de vérifier cette affiliation (cf. parties III.D et III.E).

D'un point de vue quantitatif, la différence essentielle entre CuCl_2 et CuCl est située au niveau des réactions de chloration. Par rapport à CuCl , le chlorure cuivrique permet d'atteindre des degrés de chloration largement supérieurs. Par contre, l'aptitude de CuCl_2 et de CuCl à promouvoir les réactions de condensation des polychlorophénols et les réactions de dégradation des PCDD/F est similaire. L'étape déterminant la formation des PCDD en présence de CuCl_x serait donc celle de la chloration du 2CP pour former leurs précurseurs (les di- et trichlorophénols).

Les bilans-carbone sont déficitaires en présence de CuCl_x pour des temps de séjour de l'ordre de la dizaine de minutes. La nature des espèces non dosées n'a pas pu être déterminée. Il est probable qu'il s'agisse au moins en partie d'espèces possédant une masse molaire élevée, très peu solubles dans le dichlorométhane et le toluène.

La suite des travaux devra être axée sur la recherche des espèces non dosées. Des informations complémentaires sur le devenir du cuivre pendant le traitement thermique seraient également nécessaires pour accéder à l'intimité des processus hétérogènes responsables de la formation des composés organiques et contribuer à une compréhension globale du système chimique.

Une étude portant sur l'influence de la quantité de cuivre paraît également comme très prometteuse pour mieux cerner l'importance du rôle promoteur de ce composé dans chacun des processus mis en jeu (chloration, condensation et dégradation).

III.C. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTIVITE DU SYSTEME 2CP/CuCl₂.

L'étude des processus de dégradation thermique du 2CP seul ou en présence de CuCl_x en fonction du temps de séjour nous a permis de mettre en évidence les filiations existant entre les espèces dosées et d'obtenir des informations sur la réactivité des systèmes étudiés. Cette étude a été réalisée à 350°C, température considérée comme optimale pour la formation des PCDD/F. Pour être complet, il nous paraît nécessaire à présent d'élargir notre étude en examinant l'influence de la température sur le système 2CP/CuCl₂ dans la même gamme de temps de séjour (1 à 120 min.) Quatre températures ont été choisies : 250, 300, 350 et 400°C. Les réactions de dégradation des différents composés formés, en particulier des PCDD, doivent être favorisées par une augmentation de la température. L'objectif principal de cette étude est donc d'obtenir des informations sur les processus de dégradation.

Cette étude a été effectuée en conservant les principaux paramètres expérimentaux utilisés dans la partie III.B. :

- 2 mg de 2CP par tube (richesse proche de 0,8),
- 5 mg de CuCl₂, 2 H₂O par tube.

Aucune espèce nouvelle n'a été identifiée dans les conditions opératoires utilisées.

III.C.1. Dégradation du 2CP et formation des polychlorophénols.

III.C.1.a. Dégradation du 2CP.

La figure [3.26] présente l'évolution de la concentration (exprimée en pourcents) du 2CP non réagi en fonction du temps de séjour pour les quatre températures étudiées.

Comme attendu et toutes choses étant égales par ailleurs, la disparition du 2CP est d'autant plus rapide que la température utilisée est élevée. Ainsi à 250°C, 120 minutes sont nécessaires pour consommer environ 80 % du 2CP initial. A 300°C, tout le 2CP a disparu dès 15 min., et à 350 et 450°C, il a disparu en moins de 5 minutes.

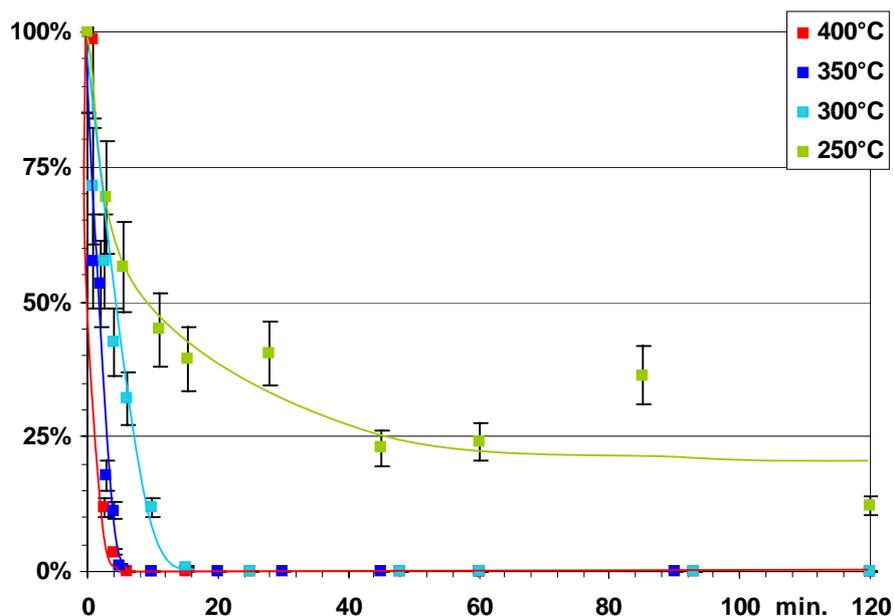


Fig. [3.26] - Evolution temporelle de la concentration (exprimée en pour-cents) du 2CP non réagi pour les quatre températures étudiées.
 $[\varphi (2CP/air) = 0,8 - 5 \text{ mg de } CuCl_2 \cdot 2 H_2O]$.

III.C.1.b. Formation des polychlorophénols (PCPOH).

La figure [3.27] présente l'évolution temporelle du taux de formation des PCPOH en fonction du temps de séjour pour les quatre températures étudiées. Les barres d'erreur n'ont pas été portées sur cette figure par souci de lisibilité ($\pm 15\%$).

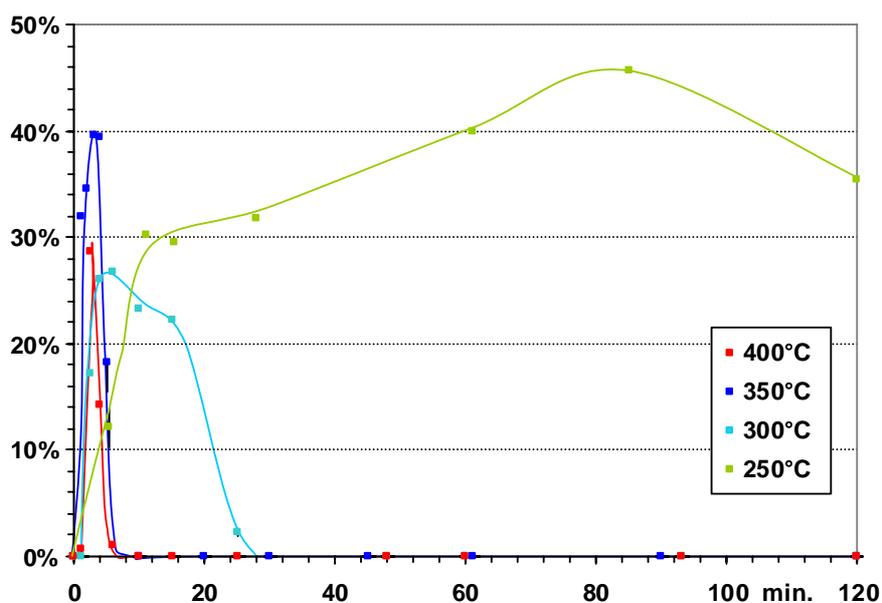


Fig. [3.27] - Evolution temporelle du taux de formation de la somme des polychlorophénols pour les quatre températures étudiées.
 $[\varphi (2CP/air) = 0,8 - 5 \text{ mg de } CuCl_2 \cdot 2 H_2O]$.

L'examen de la figure [3.27] montre que la température influe à la fois sur les vitesses de formation et de consommation des polychlorophénols. A 250°C, le profil d'évolution de la somme des rendements molaires en PCPOH suggère que les processus de disparition de ces composés sont relativement peu importants à cette température, ce qui n'est pas le cas aux températures supérieures (300, 350 et 400°C).

Sur les figures [3.28] à [3.31] sont représentées les évolutions temporelles du taux de formation de la somme des dichlorophénols et celle du trichlorophénol en fonction du temps de séjour et pour les quatre températures étudiées (mêmes échelles). Les barres d'erreur ($\pm 15\%$) n'ont pas été tracées sur les figures [3.30] (350°C) et [3.31] (400°C) par souci de lisibilité.

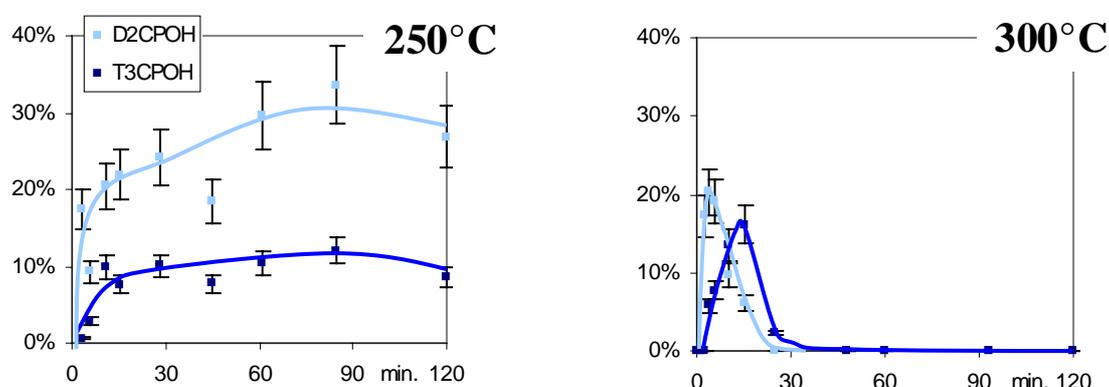


Fig. [3.28] et [3.29] - Evolution temporelle du taux de formation global de la somme des dichlorophénols et du trichlorophénol à 250°C et à 300°C.

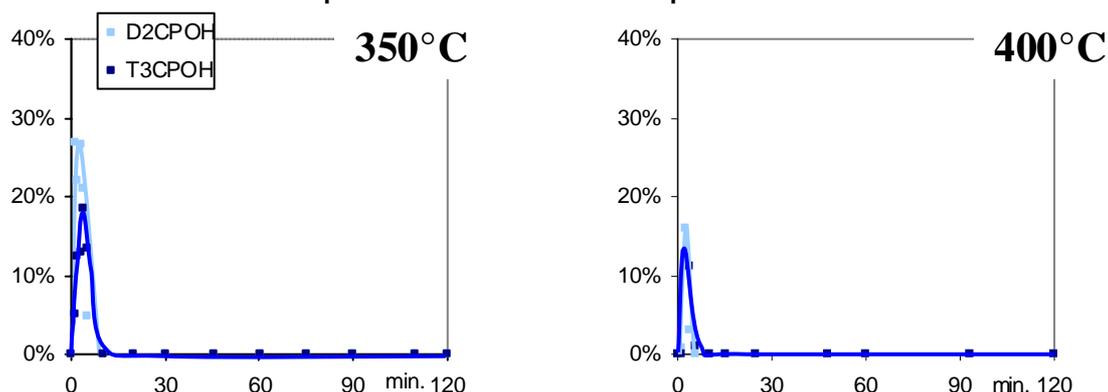


Fig. [3.30] et [3.31] - Evolution temporelle du taux de formation global de la somme des dichlorophénols et du trichlorophénol à 350°C et à 400°C.

Les taux de formation des différents polychlorophénols analysés passent par un maximum à des temps d'autant plus courts que la température est élevée. Leurs valeurs respectives sont reportées dans le tableau [3.09].

	Somme max. D2CPOH (mol%)	T3CPOH max. (mol%)	Somme max. des PCPOH (mol%)
250°C	34 ± 5	12 ± 2	46 ± 7
300°C	20 ± 3	16 ± 2	27 ± 5
350°C	27 ± 4	18 ± 3	40 ± 7
400°C	16 ± 2	13 ± 2	29 ± 4

Tableau [3.09] - Valeurs maximales des rendements molaires de la somme des D2CPOH, du T3CPOH et de la somme des PCPOH aux quatre températures étudiées.

Le rendement maximal en D2CPOH est obtenu pour une température de 250°C. Le rendement en 2,4,6-trichlorophénol est le plus élevé à 350°C. Ces données montrent que les températures proches de 350°C sont les plus favorables dans nos conditions expérimentales pour la chloration du 2CP, et en particulier pour la formation du T3CPOH.

III.C.2. Formation des PCDD.

III.C.2.a. Somme des PCDD.

D'après la figure [3.32], on constate que les PCDD ne sont pas formées à 250°C et cela, malgré la présence en quantités importantes de D2CPOH. Leur taux global de formation est maximal à 350°C, conformément aux conclusions de l'étude bibliographique (cf. I.B.2.b.). L'obtention d'une concentration maximale en T3CPOH à cette température est peut-être la cause de ce maximum de concentration. Ceci suggérerait que le T3CPOH soit un précurseur plus efficace que les D2CPOH. Des études expérimentales complémentaires seront nécessaires pour éclaircir cette proposition.

La dégradation des PCDD semble débuter aux températures supérieures à 300°C et augmenter ensuite avec la température. L'effet promoteur de CuCl₂ sur la dégradation des PCDD/F est particulièrement visible à 400°C. A cette température, la totalité des PCDD formées a été dégradée en moins de 20 minutes après le maximum de concentration.

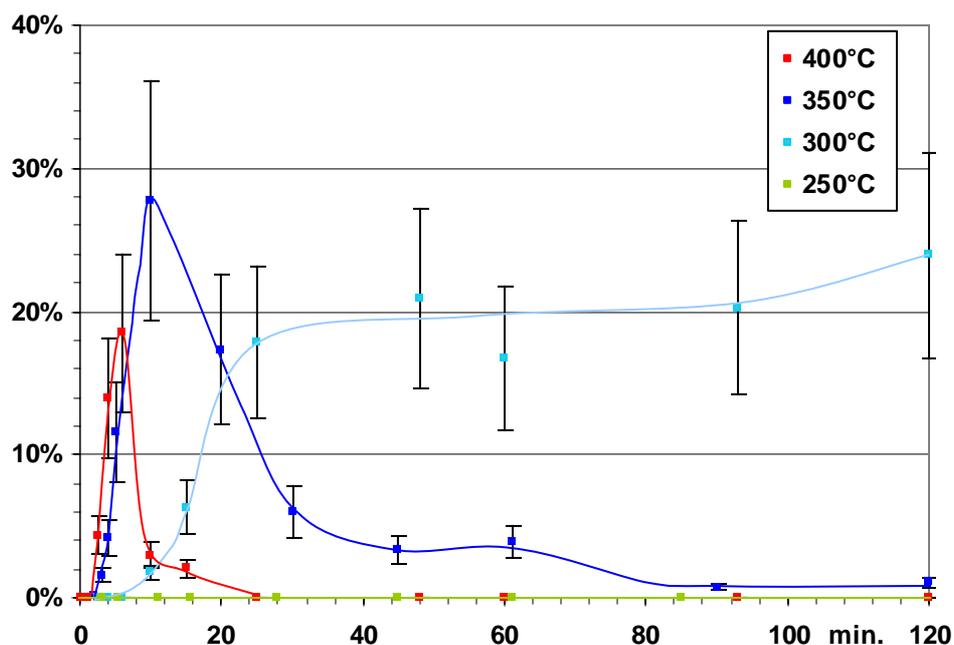


Fig. [3.32] - Evolution temporelle du taux global de formation de la somme des PCDD aux quatre températures étudiées.
[φ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$]

A 400°C, nous avons pu mettre en évidence par spectrométrie de masse des quantités légèrement plus importantes de PCDF (T4CDF à H7CDF) qu'aux autres températures. Toutefois, les PCDD restent largement majoritaires à cette température (PCDD/PCDF > 20).

La température associée à la concentration maximale des PCDD/F peut être considérée comme étant la température de référence à éviter pour minimiser la formation de ces composés. L'étude de notre système confirme que la température optimale de formation des PCDD est de 350°C. Toutefois, à 300°C les quantités de PCDD formées sont quasiment aussi importantes et surtout, les réactions de dégradation n'ont pas encore (ou très peu) lieu à cette température. Ce résultat montre d'une part, que la prise en compte des processus de dégradation est nécessaire pour déterminer les températures optimales les plus favorables à la réduction quantitative des PCDD/F et que d'autre part, la diminution de la température n'est pas forcément un gage de la diminution de la quantité de PCDD/F formés.

III.C.2.b. Evolution du degré de chloration des PCDD.

L'évolution temporelle du degré moyen de chloration des molécules de PCDD à 250, 300, 350 et 400°C est illustrée par la figure [3.33]. Le degré moyen de chloration est défini comme le rapport du nombre moyen d'atomes de chlore sur le nombre maximum d'atomes de chlore susceptibles d'être liés. Si toutes les positions carbonées disponibles pour la chloration sont chlorées, le degré de chloration est alors égal à 1 (cas de l'octachlorodibenzodioxine).

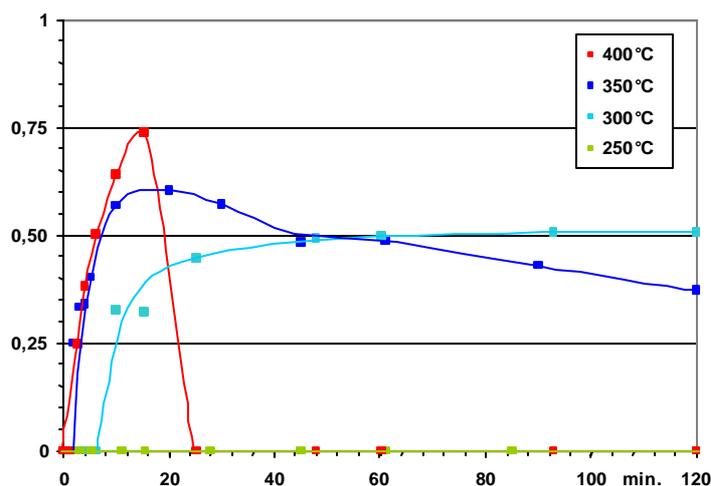


Fig. [3.33] - Evolution du degré moyen de chloration des molécules de PCDD en fonction du temps de séjour. [φ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$].

Si à 300°C le degré moyen de chloration des PCDD formées tend vers une valeur stable en fonction du temps de séjour, par contre aux températures supérieures, sa valeur passe par un maximum d'autant plus marqué que la température de traitement est élevée. Cette évolution indique que des processus de déchloration interviennent de façon d'autant plus efficace que la température est importante. Par ailleurs, il convient également de noter que l'obtention des congénères les plus chlorés nécessite la mise en œuvre de températures élevées ($\geq 400^\circ\text{C}$). Ces résultats sont en accord avec ceux de Rghei et Eiceman (1984). Ces auteurs ont étudié les réactions de chloration de la monochlorodibenzodioxine et de la dibenzodioxine sur des cendres volantes réelles en présence de HCl. Ils ont montré qu'une augmentation de la température (entre 50 et 250°C) entraînait une augmentation du degré de chloration des PCDD observées.

Les réactions de chloration, de déchloration et de dégradation des PCDD sont toutes les trois favorisées par une augmentation de la température. Elles interviennent de façon prépondérante à des temps de séjour différents.

III.C.3. Formation des chlorobenzènes.

III.C.3.a. Somme des chlorobenzènes.

La figure [3.34] présente l'évolution temporelle des rendements molaires de la somme des PCBz obtenus aux quatre températures étudiées.

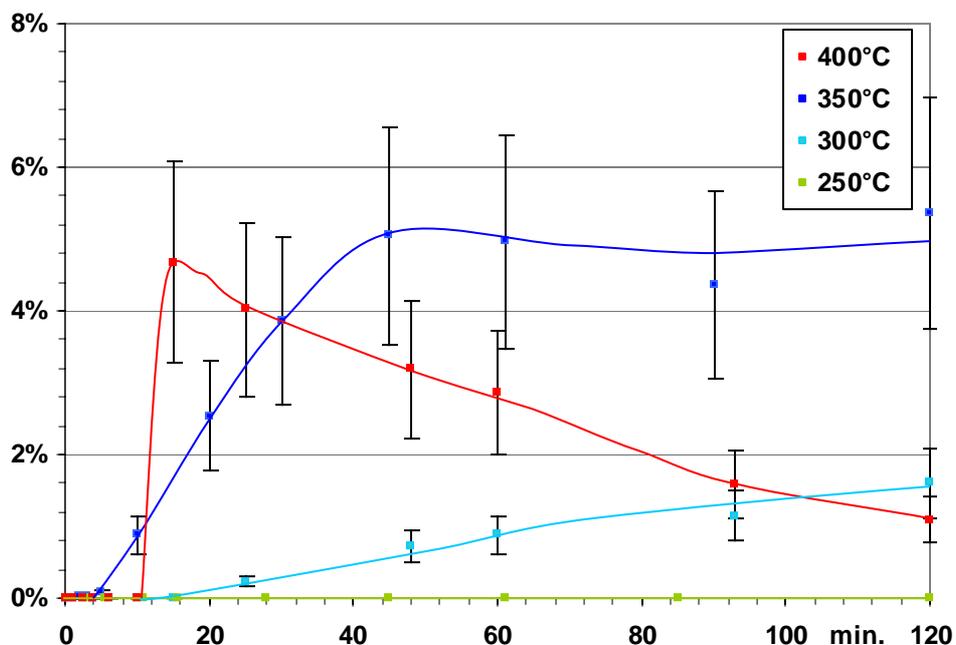


Fig. [3.34] - Evolution temporelle du taux de formation de la somme des polychlorobenzènes à quatre températures.

[ϕ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$]

Contrairement aux PCPOH qui sont formés en quantités importantes à 250°C, aucun PCBz n'a pu être observé à cette température. L'absence conjointe de PCDD à 250°C est en accord la formation des PCBz à partir de la dégradation des PCDD. L'absence de la formation des PCBz à 250°C indique également qu'à cette température, les réactions de substitution du groupement -OH des phénols par les atomes de chlore n'ont pas lieu.

A 300 et à 350°C, les PCBz formés semblent ne subir aucune réaction de consommation. Par contre, à 400°C, le profil du rendement molaire en PCBz passe par un maximum, indiquant la présence de réactions de consommation de ces molécules.

III.C.3.b. Evolution de la chloration des chlorobenzènes.

Bien que l'étude de la somme des polychlorobenzènes permettent de conclure sur la réactivité générale de la famille, l'examen des profils de formation pour la somme de chaque congénère ne manque pas d'intérêt. Les figures [3.35], [3.36] et [3.37] illustrent les évolutions temporelles des rendements molaires de formation pour les isomères des PCBz formés (T3CBz à H6CBz) aux températures de 300, 350 et 400°C (ces composés n'étant pas formés à 250°C).

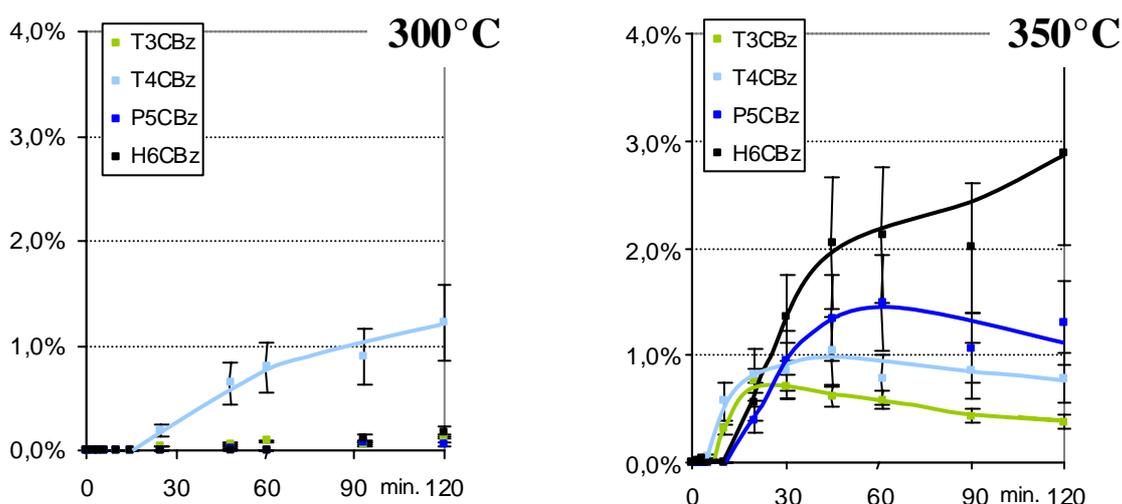


Fig. [3.35] et [3.36] - Evolution temporelle des rendements de formation pour les isomères des PCBz formés à 300 et 350°C.

A 300°C, seul le tétrachlorobenzène est formé. La dégradation des PCBz peut être observée à partir de 350°C pour les congénères les moins chlorés. Le profil d'évolution du H6CBz pourrait s'expliquer par une chloration des congénères moins chlorés. A 400°C, elle affecte tous les isomères. Comme pour les PCPOH et les PCDD, la chloration des PCBz est d'autant plus importante que la température est élevée.

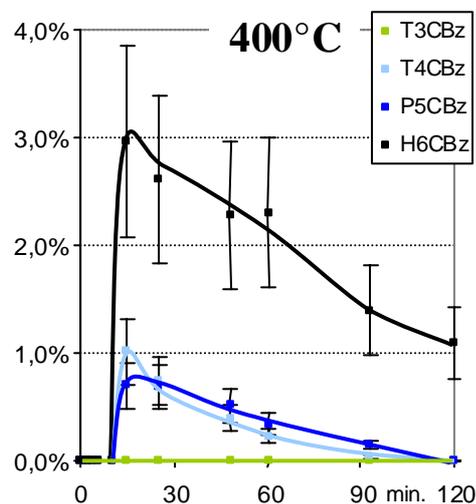


Fig. [3.37]- Evolution temporelle des rendements de formation pour les isomères des PCBz formés à 400°C.

Une élévation de température favorise les réactions de formation, de destruction et de chloration des PCBz.

III.C.4. Formation d'autres composés organiques.

III.C.4.a. Tétrachloroéthène.

L'évolution temporelle des rendements molaires en tétrachloroéthène pour les quatre températures est représentée sur la figure [3.38].

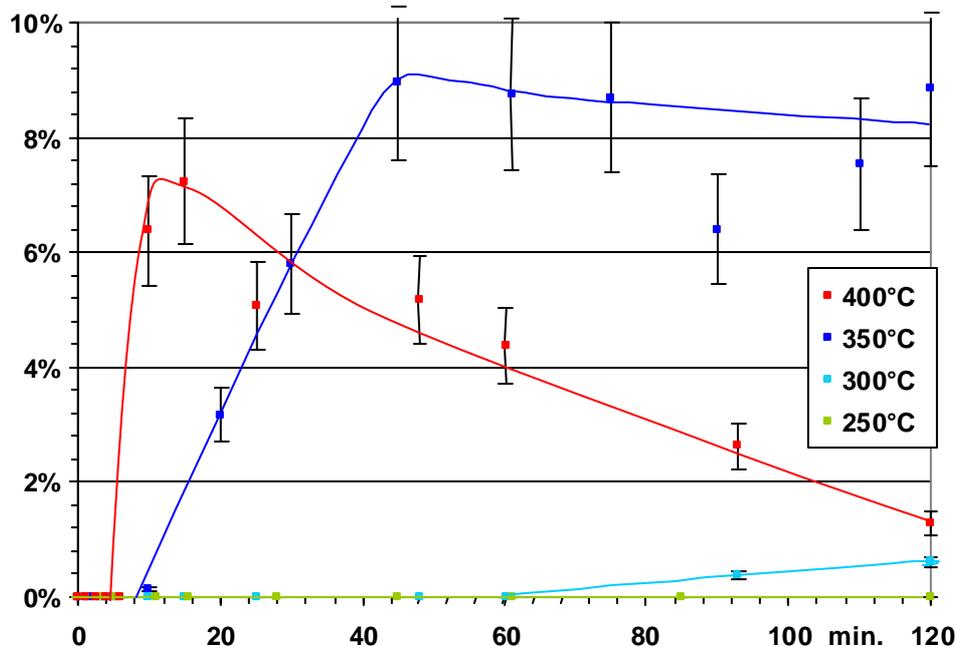


Fig. [3.38] - Evolution temporelle du rendement molaire en tétrachloroéthène aux quatre températures étudiées. [φ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$]

La température de formation optimale du tétrachloroéthène est de 350°C. A cette température, ce composé semble commencer à se dégrader pour les temps de séjour longs. Si la formation de ce produit est plus rapide à 400°C qu'à 350°C, ses réactions de consommation sont également plus prononcées et son rendement molaire diminue rapidement lorsque le temps de séjour augmente. L'examen de la figure [3.38] montre que les profils des rendements molaires en tétrachloroéthène évoluent de la même façon que ceux représentant la somme des chlorobenzènes. En traçant (fig. [3.39] et [3.40]) les rendements molaires du tétrachloroéthène en fonction des rendements molaires de la somme des chlorobenzènes pour les températures de 350 et 400°C, il est possible de mettre en évidence une corrélation linéaire entre ces deux grandeurs.

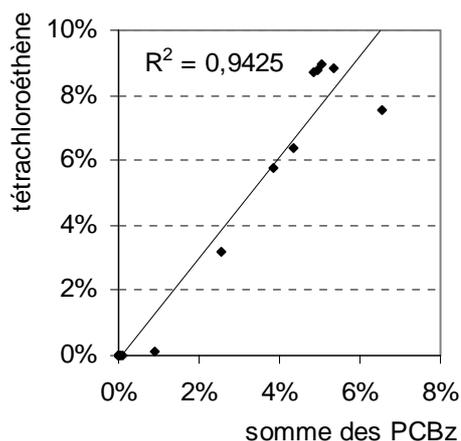


Fig. [3.39] - Rendements molaires en C_2Cl_4 en fonction des rendements molaires de la somme des PCBz à 350°C.

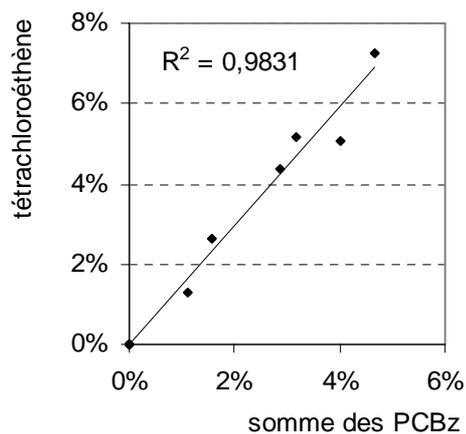


Fig. [3.40] - Rendements molaires en C_2Cl_4 en fonction des rendements molaires de la somme des PCBz à 400°C.

Ce résultat suggère que ces composés pourraient être formés soit à partir d'une même source, probablement la dégradation des PCDD, soit que l'un des deux est un produit de dégradation de l'autre.

Notons que des polychlorobenzènes et du tétrachloroéthène ont été observés conjointement à 400°C par Ryu et coll. (2005) en étudiant la dégradation thermique du benzène sur un lit fixe composé d'un mélange de silice et de chlorure cuivrique. Les formations du tétrachloroéthylène (rendement d'environ 0,4 %) et de l'hexachlorobutadiène (environ 0,2 %) ont également été observées lors de la dégradation thermique de l'hexachlorobenzène pour une température de 600°C (Klusmeier et coll., 1988). Selon Nakka et coll. (2004), le tétrachloroéthène est l'espèce majoritaire issue de la décomposition du chlorobenzène par CuO à 300°C (rendement de l'ordre de 0,5 %). L'examen de la bibliographie a également révélé que de nombreuses études ont montré la possibilité de former des chlorobenzènes à partir d'espèces en C2 chlorées (cf. I.B.1.d.).

Des expériences complémentaires ont donc été réalisées pour éclaircir dans nos conditions expérimentales la relation existant entre les quantités produites de PCBz et celles de C_2Cl_4 . L'hexachlorobenzène, le trichlorobenzène et le tétrachloroéthène (environ 1,5 mg chacun) ont été traités individuellement en tubes scellés à 350°C pendant 30 min. en présence de 5 mg de $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$. Aucun produit organique de dégradation n'a pu être détecté à partir du traitement thermique de l'hexachlorobenzène ou du trichlorobenzène. Ceci est en accord avec la faible dégradation des PCBz observée à 350°C (fig. [3.36]). Seules de très faibles

quantités d'hexachloroéthane ont été détectées en traitant thermiquement C_2Cl_4 en présence de $CuCl_2$ à $350^\circ C$ pendant 30 minutes.

Il semble donc très peu probable dans nos conditions que les polychlorobenzènes soient des produits de condensation de C_2Cl_4 . La formation de C_2Cl_4 à partir de la dégradation thermique des PCBz promue par le chlorure cuivrique ne semble pas également être réalisable dans nos conditions expérimentales.

Lors des études entreprises sur la réactivité du système 2CP/ $CuCl_2$ en fonction de la température, l'hexachloroéthane (issu de la chloration du tétrachloroéthène) a été formé à hauteur d'environ 0,1 % à $350^\circ C$ et 0,2 % à $400^\circ C$. Ce composé n'a pas été observé aux températures de 250 et $300^\circ C$.

III.C.4.b. Tétrachlorocyclopentènedione.

D'après la figure [3.41], la formation de la T4CPdione débute à $300^\circ C$ et devient maximale à $350^\circ C$. Les réactions de dégradation de ce composé ne semblent débiter qu'à partir de $400^\circ C$. L'allure des courbes représentant l'évolution temporelle de ses rendements molaires aux différentes températures étudiées est proche de celle de la somme des chlorobenzènes.

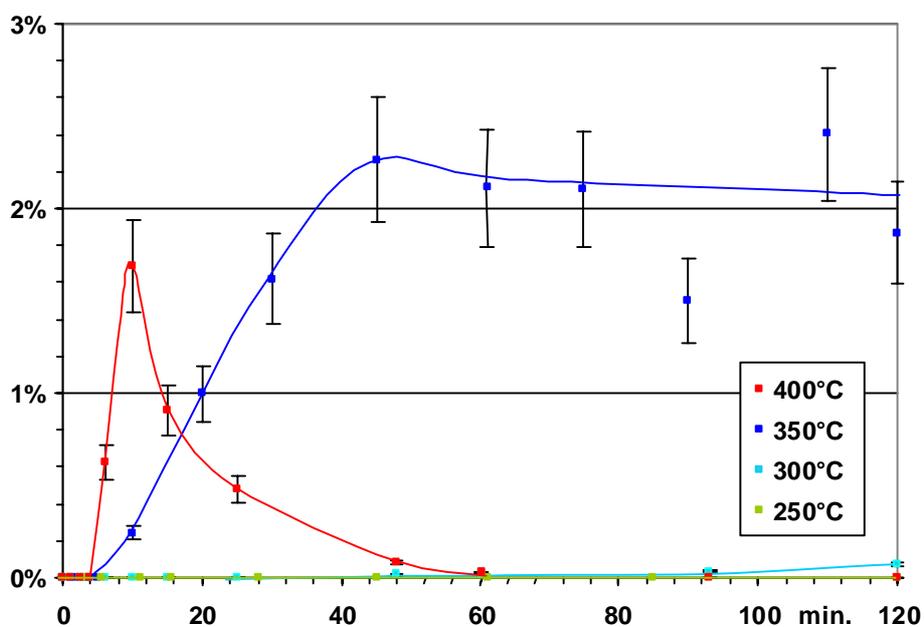


Fig. [3.41] - Evolution temporelle du rendement molaire de formation de la tétrachlorocyclopentènedione aux quatre températures étudiées.

[φ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$].

Afin d'établir une corrélation entre la formation de la T4Cpdione et celle de la somme des chlorobenzènes, nous avons porté sur la figure [3.42] les rendements molaires de la T4Cpdione en fonction de ceux des chlorobenzènes. L'examen de cette figure montre qu'une corrélation linéaire ($R^2 = 0,97$) existe entre les rendements de formation de ces composés obtenus à 350°C. Par contre, à 400°C, les concentrations maximales de ces composés étant décalées en fonction du temps de séjour, aucune corrélation n'est observable à cette température ($R^2 = 0,01$).

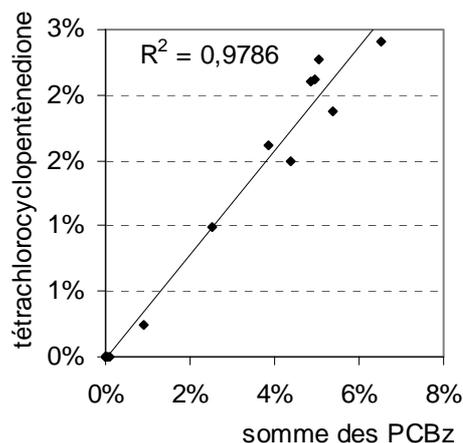


Fig. [3.42] - Rendements molaires de $C_5Cl_4O_2$ en fonction des rendements molaires de la somme des PCBz à 350°C.

La relation observée à 350°C impliquerait que les processus de formation et de destruction de la tétrachlorocyclopentènedione et des polychlorobenzènes dépendent des mêmes paramètres.

III.C.5. Bilans en carbone et chlore « organiques ».

III.C.5.a. Bilan en carbone « organique ».

Les dosages de CO et de CO₂ n'ayant pas été réalisés à 250, 300 et 400°C, seuls les bilans en atome de carbone organique peuvent être présentés.

Ces bilans sont d'autant plus faibles à une température de dégradation donnée, que les temps de séjour sont longs et que les températures de traitement sont élevées (fig. [3.43]).

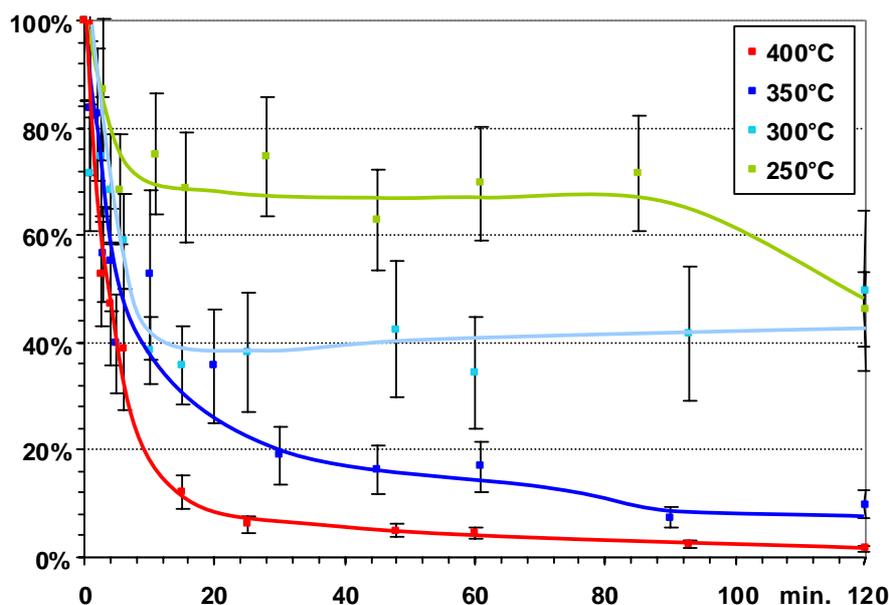


Fig. [3.43] - Evolution temporelle des bilans en carbone « organique » aux quatre températures étudiées. [ϕ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$].

III.C.5.b. Bilan en chlore « organique ».

D'après la figure [3.44], les bilans en chlore « organique » suivent logiquement les tendances observées pour le carbone « organique ». Il est intéressant de constater que pour la température de 250°C, le bilan en carbone « organique » est maximal pour les quatre températures étudiées et proche de 125 %. L'obtention d'une telle valeur excédentaire ne peut s'expliquer que par le transfert de chlore d'origine inorganique (à partir CuCl_2) vers le 2CP.

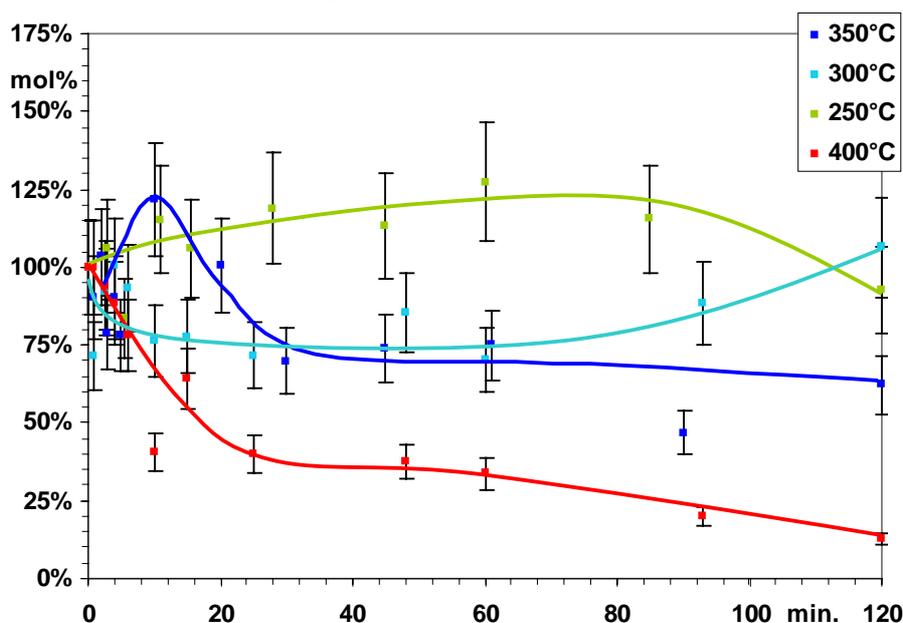


Fig. [3.44] - Evolution temporelle des bilans en chlore « organique » aux quatre températures étudiées. [ϕ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$].

III.C.6. Conclusions sur l'influence de la température.

La réactivité du système 2CP/CuCl₂ a été étudiée à quatre températures : 250, 300, 350 et 450°C. Les valeurs maximales des rendements molaires pour les polychlorophénols, les PCDD, C₂Cl₄ et la tétrachlorocyclopentènedione ont tous été observées à 350°C, alors que celle des PCBz n'a été observée qu'à 400°C.

Les réactions de formation et de destruction des PCDD apparaissent dès 300°C. Les chlorobenzènes sont plus stables que les PCDD dans nos conditions expérimentales : leurs réactions de dégradation ne débutent qu'à partir de 400°C. De la même façon, les réactions de consommation du tétrachloroéthène et de la tétrachlorocyclopentènedione n'ont été observées qu'à partir de 400°C.

De façon générale, une élévation de la température favorise à la fois la dégradation des composés organiques et leur chloration.

D'autres informations sur le système 2CP/CuCl₂ ont pu être déduites à partir des expériences réalisées à diverses températures :

- la formation des chlorobenzènes à partir de la déhydroxylation des polychlorophénols n'est pas observée à 250°C malgré la formation importante de ces derniers à cette température,
- une partie du chlore « inorganique » du chlorure cuivrique est transférée au carbone « organique » durant les réactions de chloration,
- la formation des PCDF est largement minoritaire comparée à celle des PCDD sur la plage de température étudiée,
- les PCBz ne semblent pas formés par condensations successives de C₂Cl₄,
- les réactions de déchloration participent à la dégradation des PCDD.

III.D. INFLUENCE DE TROIS OXYDES METALLIQUES SUR LA REACTIVITE DU SYSTEME $\text{CuCl}_2/2\text{CP}$ A 350°C .

L'étude des processus de dégradation thermique du 2CP seul ou en présence de CuCl_2 a été présentée dans la partie III.B. Dans un souci de rapprocher ces systèmes modèles de la réalité chimique des cendres volantes, nous avons étudié l'influence de la présence d'oxydes métalliques sur la réactivité des systèmes réactifs précédents.

Trois oxydes métalliques ont été sélectionnés (alumine, magnésie et silice) d'une part, car ils font partie des oxydes majoritairement présents dans les cendres volantes d'UIOM et d'autre part, car ces solides sont employés couramment dans la plupart des travaux publiés.

Les oxydes et les chlorures de cuivre sont introduits séparément dans le tube et mélangés mécaniquement. Le tableau [3.10] récapitule les séries d'expériences réalisées pour l'étude de la dégradation du 2CP en présence d'oxydes métalliques.

2-chlorophénol (mg)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (mg)	Al_2O_3 (mg)	MgO (mg)	SiO_2 (mg)
2,0	X	X	X	X
2,0	5,0	X	X	X
2,0	X	3,0	X	X
2,0	5,0	3,0	X	X
2,0	X	30,0	X	X
2,0	5,0	30,0	X	X
2,0	X	X	2,4	X
2,0	5,0	X	2,4	X
2,0	X	X	24,0	X
2,0	5,0	X	24,0	X
2,0	X	X	X	3,5
2,0	5,0	X	X	3,5
2,0	X	X	X	35,0
2,0	5,0	X	X	35,0

Tableau [3.10] -Récapitulatif des conditions opératoires mises en œuvre pour l'étude de l'influence des oxydes métalliques sur la dégradation du 2CP à 350°C .

Le tableau [3.11] présente l'équivalence entre les masses introduites et les quantités en éléments Al, Cu, Mg et Si, ainsi que le pourcentage massique en cuivre par rapport à la masse totale de matrice solide.

	Masse totale introduite par tube (mg)	Masse de Al, Cu, Mg ou Si (μmol)	Pourcentage massique en cuivre
Al_2O_3	3,0	59	23 %
	30,0	590	5 %
MgO	2,4	60	25 %
	24,0	595	6 %
SiO_2	3,5	58	22 %
	35	580	5 %
$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	5,0	30	37 %

Tableau [3.11] - Correspondance entre la masse de composé introduite et la quantité de matière en éléments Al, Cu, Mg et Si et pourcentage massique en cuivre par rapport à la masse totale de matrice solide.

Deux séries d'expériences ont été réalisées avec les oxydes métalliques. Une première série a été effectuée avec des masses faibles (quelques mg) pour comparer l'influence des oxydes lorsque les quantités de matière en oxyde et en $\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ sont équivalentes (rapport 2). Quant à la deuxième série (masses de quelques dizaines de mg), elle permet de se rapprocher des conditions réelles où le cuivre est un composé minoritaire des solides mis en jeu ($\approx 5\%$ dans nos conditions expérimentales).

III.D.1. Dégradation du 2CP et formation des polychlorophénols.

III.D.1.a. Disparition du 2CP.

La figure [3.45] présente les profils de concentration relative du 2CP dans l'air ($\varphi = 0,8$), seul, en présence de $\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$, en présence d'oxydes métalliques et en présence simultanée d'un oxyde et de $\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ à 350°C .

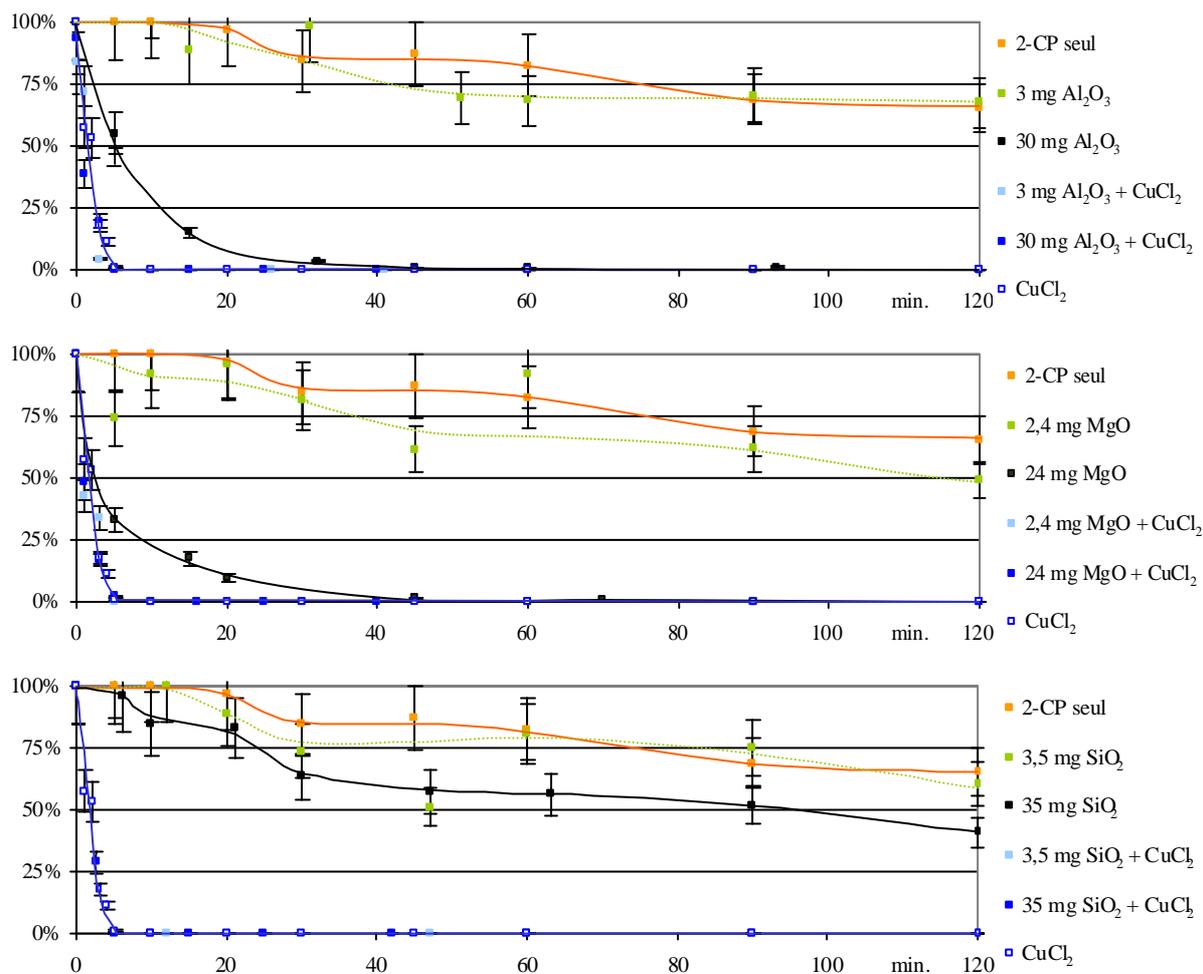


Fig. [3.45] - Evolution temporelle de la concentration relative du 2CP dans l'air ($\varphi = 0,8$) à 350°C seul, en présence de CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, d'oxydes métalliques ou de mélanges oxydes métalliques et de CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$.

Toutes les expériences conduites en présence de cuivre (avec ou sans oxyde) sont caractérisées par une vitesse de disparition du 2-chlorophénol rapide (courbes bleues). L'ajout d'une quantité faible d'oxyde sans cuivre (60 μmol) est sans influence significative sur la vitesse de disparition du 2CP (courbes vertes). L'ajout d'une quantité d'oxyde dix fois plus importante (600 μmol) sans cuivre conduit dans le cas de l'alumine et de la magnésie à une disparition du 2CP quasiment aussi rapide qu'en présence de CuCl_2 (courbes noires). L'ajout de 600 μmol de silice sans cuivre n'entraîne qu'une légère augmentation de la vitesse de disparition du 2CP.

Cette différence de comportement entre les trois oxydes au niveau de la dégradation du 2CP est particulièrement importante. Plus rapidement dégradé, le 2CP ne sera plus disponible ultérieurement pour les réactions de formation des PCPOH et donc, des PCDD/F.

Liu et coll. (2005) ont étudié en tubes scellés les réactions de formation des PCDD/F à partir du pentachlorophénol en présence de CaO. Ils ont également observé une forte inhibition de la formation des PCDD/F en fonction de la quantité de CaO utilisée, (jusqu'à 90 % pour des températures comprises entre 280 et 450°C). Pour expliquer cette inhibition, les auteurs ont supposé que le pentachlorophénol avait subi des réactions de décomposition en présence de CaO (produits de décomposition non identifiés). L'hypothèse d'une chimisorption du pentachlorophénol sur CaO a été écartée dans cette étude car seule une faible quantité de P5CPOH a été retrouvée sous forme de pentachlorophénate de calcium ($\approx 1\%$ de la quantité initiale).

III.D.1.b. Formation des polychlorophénols.

Les polychlorophénols formés en présence d'oxydes métalliques sont chlorés uniquement en position 2, 4 et 6.

◆ En absence de chlorure cuivrique.

La figure [3.46] présente sous forme d'histogrammes les valeurs maximales des rendements molaires de la somme des dichlorophénols obtenues à 350°C en présence d'oxydes (sans CuCl_2) rapportés à la valeur maximale de ce rendement obtenu lors de la dégradation thermique de 2CP seul.

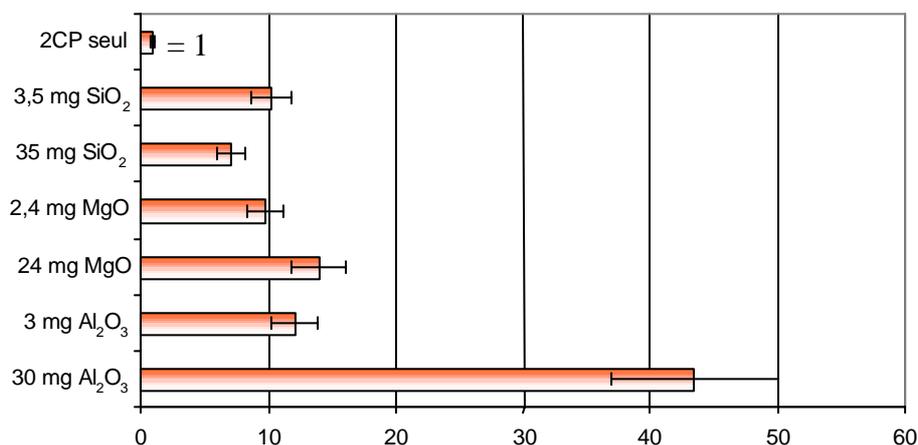


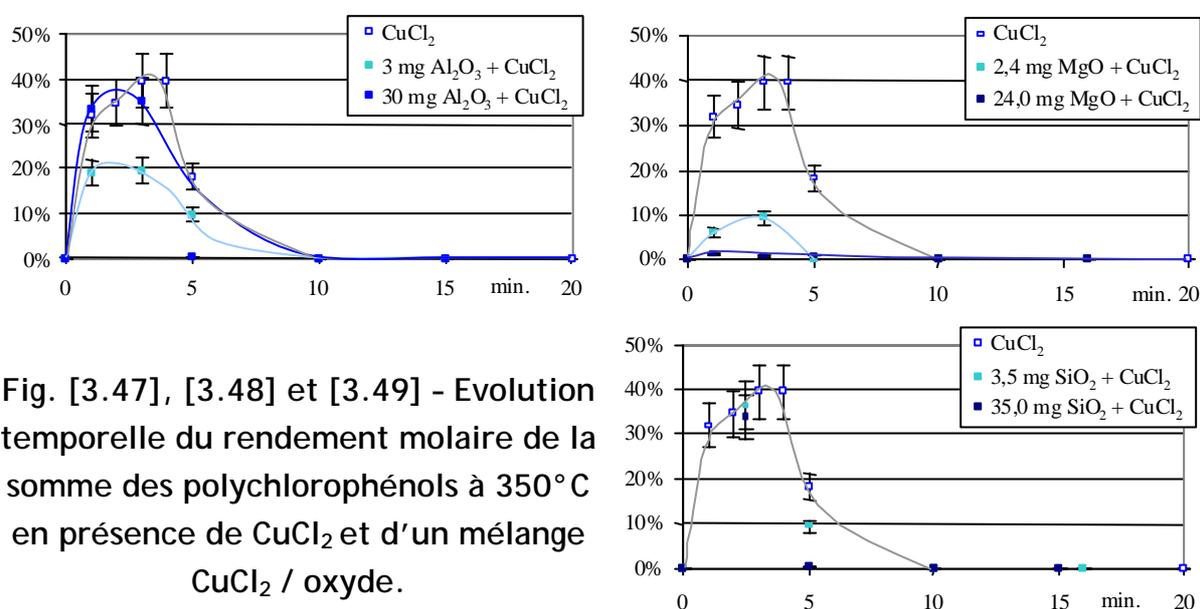
Fig. [3.46] - Valeurs maximales relatives des rendements molaires de la somme des dichlorophénols à 350°C obtenues en présence d'oxydes
- [ϕ (2CP/air) = 0,8].

Les résultats obtenus montrent que la formation des dichlorophénols est fortement favorisée par la présence des oxydes. C'est particulièrement le cas de

l'alumine qui, ajoutée en quantité dix fois plus importante, augmente d'un facteur environ 40 les quantités de D2CPOH formées par rapport au 2CP seul (soit un rendement molaire proche de 3 %). Par contre, quel que soit l'oxyde présent, la formation du trichlorophénol n'a pas été mise en évidence. La formation des PCPOH paraît promue par les oxydes selon l'ordre croissant suivant : $\text{SiO}_2 < \text{MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3$.

◆ En présence de chlorure cuivrique.

Les figures [3.47] à [3.49] présentent les évolutions temporelles des rendements molaires de la somme des polychlorophénols à 350°C en présence d'oxydes et de CuCl_2 . (courbes non tracées pour SiO_2 par manque de point expérimentaux).



La formation des PCPOH paraît d'autant plus inhibée que la quantité d'oxyde présente est importante. La silice semble être sans effet sur la quantité totale de polychlorophénols formées.

L'effet inhibiteur observé est probablement lié à une chimisorption du chlore ou des molécules de (poly)chlorophénols à la surface des oxydes ou à une oxydation des polychlorophénols par les oxydes.

En portant les valeurs maximales des rendements molaires du 2,4,6-trichlorophénol en fonction de celles de la somme des D2CPOH pour chaque expérience conduite en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl_2 et d'un oxyde

(figure [3.49]), nous obtenons une corrélation linéaire moyenne ($r^2 = 0,66$) entre ces deux grandeurs. Cette relation semble indiquer logiquement que le 2,4,6-trichlorophénol est formé par chloration des 2,4- et 2,6-dichlorophénols.

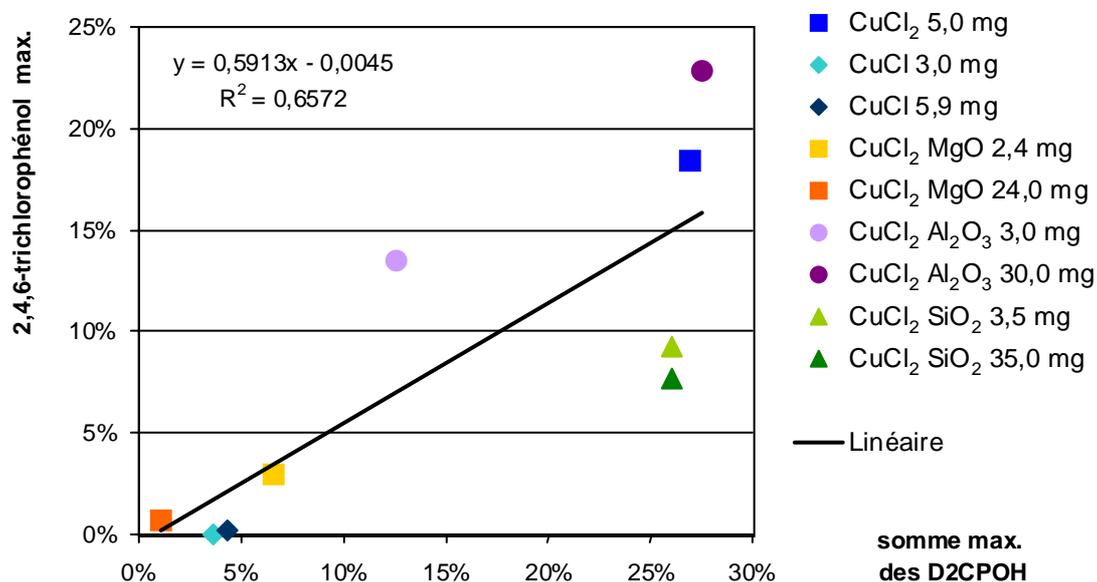


Fig. [3.49] - Valeurs maximales des rendements molaires du 2,4,6-T3CPOH en fonction de celles de la somme des D2CPOH à 350°C en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl₂ / oxyde.

III.D.2. Formation des PCDD/F.

III.D.2.a. Formation des PCDD/F en absence de chlorure cuivrique.

Les rendements molaires des PCDD/F formés en présence d'oxydes (sans cuivre) évoluent en fonction du temps de séjour de la même façon que celle obtenue lors de la dégradation thermique du 2CP seul : les concentrations en PCDD/F augmentent en fonction du temps (les courbes pour la magnésie sont données à titre d'exemple dans la figure [3.51]).

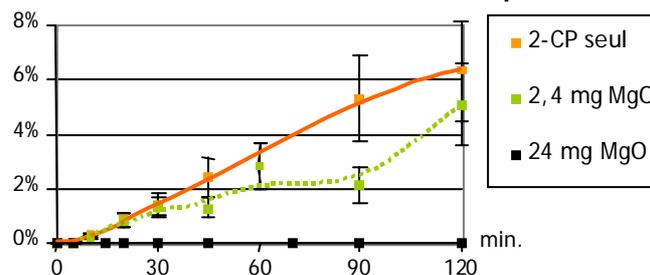


Fig. [3.51] - Evolution temporelle du rendement molaire de la somme des PCDD/F . Dégradation thermique du 2CP seul ou en présence de MgO (2,4 ou 24,0 mg).

La figure [3.52] présente les valeurs maximales des rendements molaires de la somme des PCDD/F observées à 350°C en présence d'oxydes (sans CuCl₂) par rapport à celle obtenue lors de la dégradation thermique du 2CP seul.

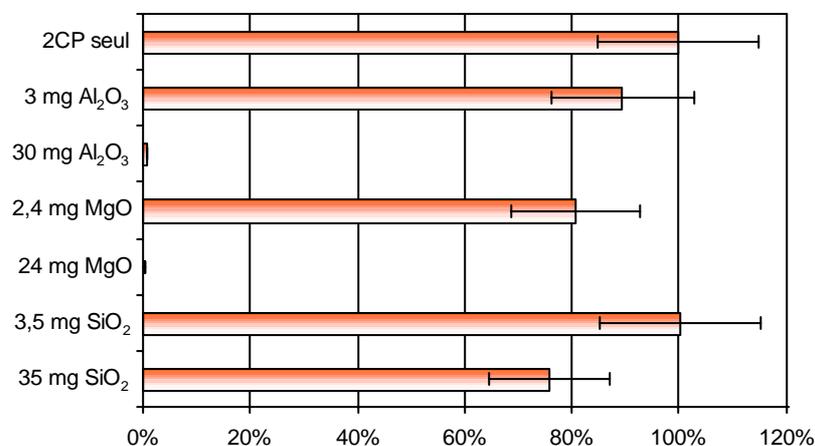


Fig. [3.52] - Valeurs maximales relatives des rendements molaires de la somme des PCDD/F à 350°C. Dégradation thermique du 2CP en présence d'oxydes (sans cuivre) - [ϕ (2CP/air) = 0,8].

Les quantités maximales de PCDD/F formés en présence d'oxydes sont inférieures ou égales à la quantité maximale formée à partir de 2CP seul. Le fait d'augmenter d'un facteur 10 les quantités d'alumine et de magnésie utilisées entraîne une inhibition quasiment totale de la formation des PCDD/F. Par contre, cette opération appliquée à la silice n'entraîne qu'une inhibition de l'ordre de 20%. L'inhibition observée est attribuée à la diminution de la quantité de 2CP disponible pour les réactions de formation des PCDD/F (cf.III.D.1.a.).

L'inhibition de la formation des PCDD/F à partir de pentachlorophénol par une série d'oxydes métalliques a également été étudiée en tubes scellés à 280°C pour des temps de séjour de 2 heures par Qian et coll. (2005). Les oxydes suivants furent testés (30 mg par tube pour 1 mg de P5CPOH) : MgO, Al₂O₃, CaO, BaO, TiO₂, V₂O₅, MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, CuO, Ag₂O, ZnO, HgO, SnO, PbO, La₂O₃, CeO₂, and Eu₂O₃. Parmi tous ces composés, CaO, BaO et PbO ont présenté un effet inhibiteur maximum. Seuls les 17 toxiques ont été dosés dans ce travail. L'inhibition de la formation des PCDD/F par MgO et Al₂O₃ fut respectivement de 41 et 63%. Par comparaison à nos travaux, l'inhibition par MgO et Al₂O₃ atteint quasiment 100%. La différence d'effet inhibiteur de la formation des PCDD/F par les oxydes métalliques dépend très probablement du précurseur et de sa facilité à réagir avec les oxydes.

Bien que l'inhibition sur la somme des PCDD/F donne une vision globale de l'action des oxydes, il est également intéressant d'étudier l'évolution séparée des principaux congénères formés : D2CDF, MCDF et M1CDD. Les figures [3.53], [3.54] et [3.55] présentent l'évolution des rendements molaires du D2CDF, du M1CDF et de la M1CDD en fonction du temps de séjour pour les expériences à partir de 2CP seul et en présence d'oxydes (les valeurs correspondant à 24,0 mg de MgO et à 30,0 mg de Al₂O₃ ne sont pas tracées car les rendements sont toujours inférieurs à 0,2 %).

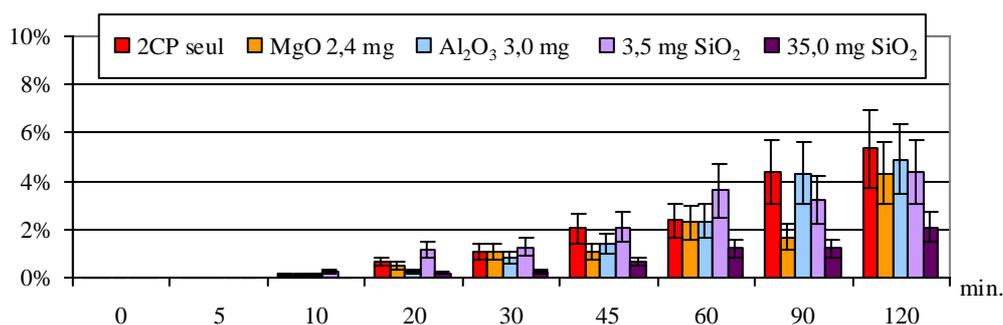


Fig. [3.53] - Comparaison de l'évolution du rendement en D2CDF. Dégradation thermique du 2CP seul ou en présence d'oxydes.

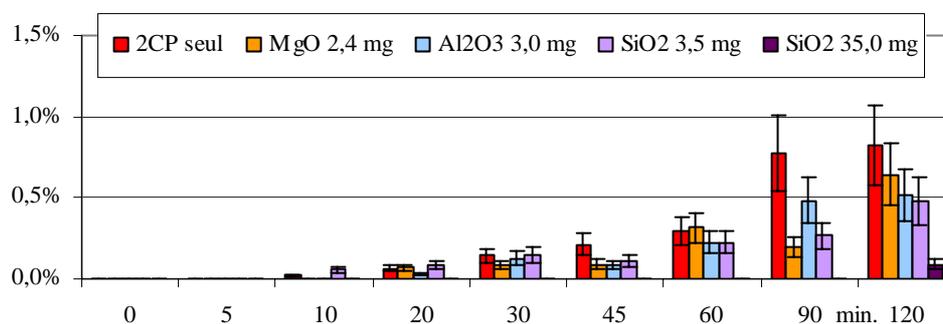


Fig. [3.54] - Comparaison de l'évolution du rendement en M1CDF. Dégradation thermique du 2CP seul ou en présence d'oxydes.

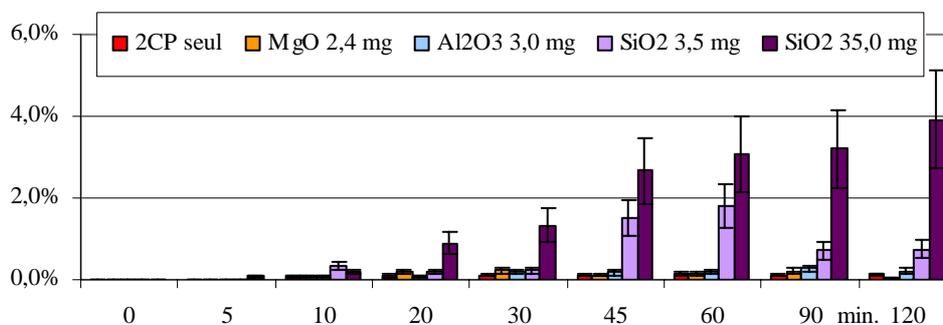


Fig. [3.55] - Comparaison de l'évolution du rendement en M1CDD. Dégradation thermique du 2CP seul ou en présence d'oxydes.

Les conclusions tirées de l'inhibition de formation de la somme des PCDD/F par la magnésie et par l'alumine s'appliquent également à l'inhibition de la formation du D2CDF, du D2CDF et de la M1CDD. La réactivité en présence de SiO₂ est plus surprenante. Une inhibition forte de la formation du D2CDF et du MCDF est observée parallèlement à une forte promotion de la formation de la M1CDD. Ces deux effets se compensant, la somme des rendements molaires en PCDD/F paraît donc inchangée par rapport au 2CP seul.

III.D.2.b. Formation des PCDD en présence de chlorure cuivrique.

La figure [3.56] présente les évolutions temporelles des rendements molaires en PCDD obtenues en présence de CuCl₂ et en présence de MgO et de CuCl₂. Les profils temporels des rendements molaires des PCDD suivent une évolution identique en présence de Al₂O₃ ou de SiO₂.

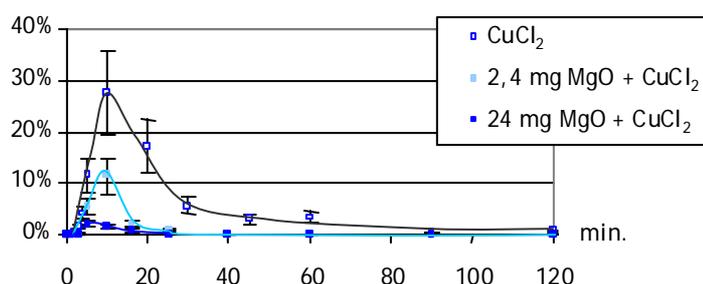


Fig. [3.56] - Evolution temporelle du rendement molaire de la somme des PCDD. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl₂ ou en présence de CuCl₂ et de MgO (2,4 ou 24,0 mg).

La figure [3.57] fournit sous forme d'histogrammes les valeurs maximales relatives des rendements molaires de la somme des PCDD à 350°C en présence d'oxydes et de CuCl₂, définies par rapport à celles obtenues pour le système 2CP/CuCl₂.

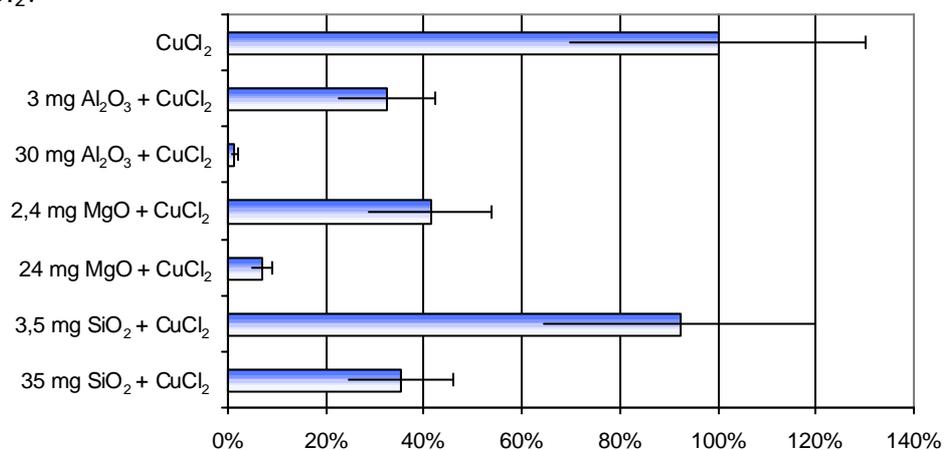


Fig. [3.57] - Valeurs relatives maximales des rendements molaires de la somme des PCDD à 350°C. Dégradation thermique du 2CP en présence d'oxydes et de CuCl₂ - [ϕ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de CuCl₂].

En présence d'oxydes, la quantité maximale de PCDD formée est toujours inférieure à celle formée en présence de CuCl_2 seul (sans oxyde). L'inhibition de la formation des PCDD par les trois oxydes testés croît selon la série : $\text{SiO}_2 < \text{MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3$. L'inhibition est plus importante pour les trois oxydes lorsque la quantité d'oxyde par tube est multipliée par 10. La mesure des aires spécifiques pour les trois oxydes a été réalisée sur un Quantasorb Junior (désorption de l'azote). Les valeurs suivantes ont été obtenues :

SiO_2 170 m^2/g

Al_2O_3 155 m^2/g

MgO 133 m^2/g

L'augmentation de l'aire spécifique selon la série : $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ est sans rapport avec l'ordre observé pour l'effet d'inhibition de la formation des PCDD. L'influence éventuelle de l'aire spécifique sur la réactivité est probablement atténuée dans nos expériences par le fait que les trois oxydes ont des aires spécifiques proches. D'autres facteurs tels que la surface 'réelle' des grains, la force des sites acido-basiques, la présence de groupements de surface (fonctions hydroxyles, carboxyliques...) ou encore la présence plus ou moins abondante de molécules adsorbées (principalement CO_2 et H_2O) sont autant de facteurs dont le rôle demeure inconnu. La compréhension des phénomènes complexes de chimie hétérogène (catalyse) est extrêmement délicate. Le premier objectif de notre étude était de rechercher la présence de différences dans la réactivité selon les oxydes mis en jeu. Une étude plus large sur un oxyde en fonction de différents paramètres (aire spécifique, distribution granulométrique, pH en solution...) pourrait s'avérer riche en informations sur les mécanismes de l'inhibition.

Au vue de nos résultats, il paraît clair que lors de l'utilisation de cendres volantes modèles, le choix des oxydes supportant les métaux 'promoteurs' (ou catalyseurs) va influencer sur les rendements en PCDD/F. Ce facteur est toutefois rarement pris en compte dans les études publiées.

III.D.2.b. (i) Evolution de la chloration des PCDD.

Afin d'évaluer l'impact de l'inhibition sur les différents congénères de PCDD, le nombre moyen d'atomes de chlore par molécule de PCDD a été calculé pour chaque temps de séjour pour les expériences réalisées en présence de CuCl_2 seul ou d'un mélange CuCl_2 / oxyde (figure [3.57]).

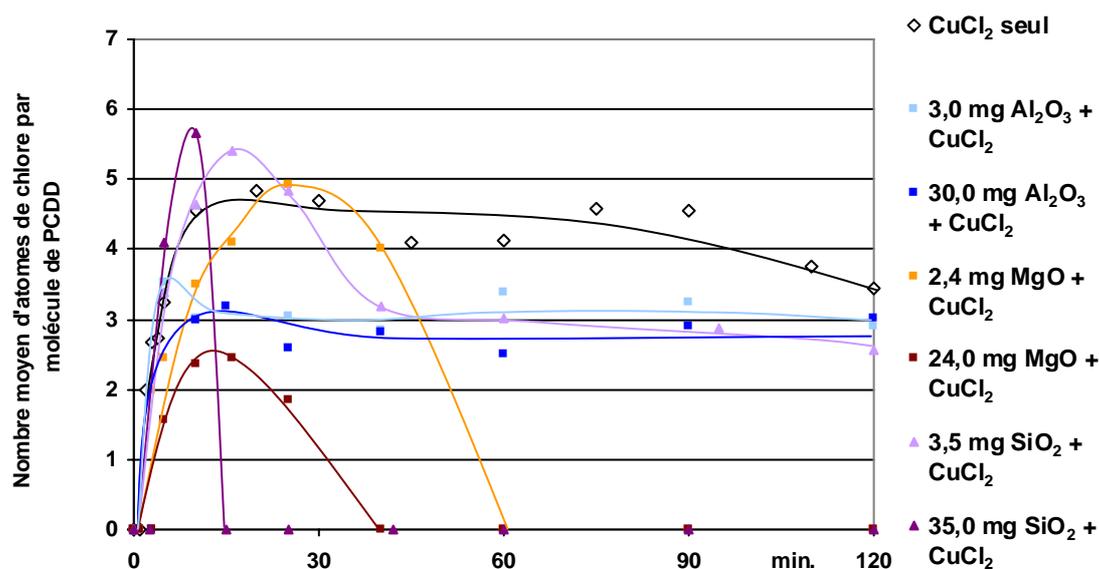


Fig. [3.57] - Nombre moyen d'atomes de chlore par molécule de PCDD en fonction du temps de séjour. Dégradation thermique du 2CP en présence de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ou d'un mélange $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et oxyde.

En présence de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ seul, le nombre moyen d'atomes de chlore oscille entre 4 et 5 par molécule de PCDD. La silice semble promouvoir les réactions de chloration des PCDD (simultanément à la promotion des réactions de dégradation) ; ce résultat est conforme avec la promotion de la formation de la M1CDD observée à partir des expériences en absence de CuCl_2 (cf. III.D.2.a.). La magnésie et l'alumine induisent une chloration moyenne des PCDD moins importante. En présence d'alumine et de chlorure cuivrique, le degré moyen de chloration avoisine 3, indépendamment de la quantité d'oxyde présente par tube. En présence de magnésie et de chlorure cuivrique, le degré moyen de chloration passe par un maximum puis diminue très rapidement lorsque les réactions de dégradation des PCDD sont à l'œuvre.

III.D.2.b (ii) Corrélation entre la formation des PCPOH et celle des PCDD.

La diminution des valeurs maximales des rendements molaires des PCDD peut être liée aux causes suivantes (fig. [3.57]) :

- formation en quantité moins importante (par inhibition directe des réactions de formation des PCDD ou par inhibition des réactions de formation des précurseurs),
- dégradation des PCDD promue par les oxydes.

La diminution importante de la formation des polychlorophénols (précurseurs) observée dans la plupart des cas avec les oxydes pourrait donc

simplement expliquer l'effet inhibiteur observé sur les PCDD. Les rendements molaires maximums des PCDD ont été tracés en fonction des rendements molaires maximums des PCPOH pour chaque expérience en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl_2 et d'un oxyde (figure [3.59]).

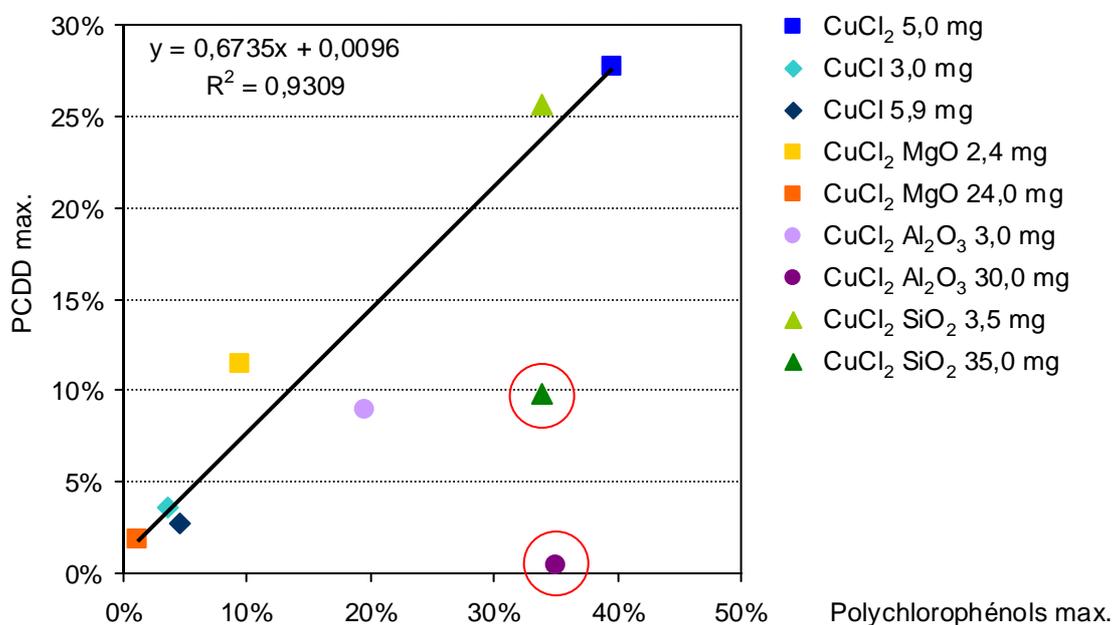


Fig. [3.59] - Valeurs maximales des rendements molaires des PCDD en fonction de celles des PCPOH. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl_2 / oxyde.

Excepté pour les points entourés de rouge (correspondant aux expériences avec $600 \mu\text{mol}$ d'alumine et de silice), une corrélation linéaire peut être dégagée entre les quantités maximales formées de PCDD et de PCPOH. Cette corrélation indique que l'inhibition de la formation des PCDD est en fait directement liée à l'inhibition de celle de leurs précurseurs.

Concernant les deux points s'écartant de la droite (fig. [3.58]), la quantité de polychlorophénols formée est du même ordre de grandeur que celle formée en présence de CuCl_2 sans oxyde. La diminution des rendements molaires en PCDD est dans ce cas due soit à une oxydation des PCDD, soit à une inhibition des réactions de condensation des PCPOH en PCDD.

Afin d'étudier la réactivité des PCDD en présence d'oxydes, des expériences complémentaires ont été réalisées sur la dégradation thermique de la 2-M1CDD en présence d'oxydes à 350°C (30 min.). La figure [3.60] présente les taux de récupération de la 2-M1CDD initiale pour les trois oxydes utilisés (60 et 600 µmol).

Durant ces expériences, seules de très faibles quantités de C₂Cl₄ ont été détectées.

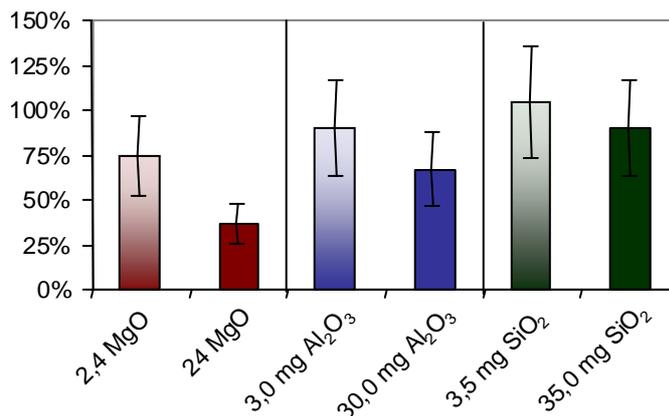


Fig. [3.60] - Disparition de la 2-M1CDD en présence d'oxydes pour un temps de séjour de 30 min. à 350°C.

La disparition de la 2-M1CDD est accentuée lorsque la quantité d'oxyde présente dans le tube est multipliée par 10. L'efficacité de la « dégradation » de la 2-M1CDD par les oxydes varie selon l'ordre croissant suivant : SiO₂ < Al₂O₃ < MgO.

Ces expériences attestent de la présence de réactions de dégradation des PCDD en présence d'oxydes. Avec les seuls éléments dont nous disposons, il est impossible de déterminer si l'inhibition des réactions de formation des PCDD par les oxydes intervient ou non. CO et CO₂ n'ayant pas été quantifiés, il nous est pas possible d'identifier la part relative des processus chimiques responsables de sa disparition (oxydation et/ou adsorption).

La dégradation de composés organochlorés par des oxydes a déjà été reportée dans la littérature. La décomposition entre 200 et 550°C de quelques chlorobenzènes en présence d'alumine ou de silice et de chlorure d'aluminium a été étudiée par Kloster et Reisinger (1990). La présence de surfaces actives, en particulier l'alumine, affecte de façon significative les réactions de dégradation des chlorobenzènes.

Aucune corrélation n'a pu être dégagée entre les valeurs maximales des rendements molaires de chaque somme de congénère de PCDD (M1CDD, D2CDD, T3CDD ...) et ceux des polychlorophénols (pris séparément ou sommés).

Des corrélations ont également été recherchées entre les rendements molaires maximums des congénères de PCDD à partir de l'ensemble des rendements molaires obtenus pour les expériences mettant en jeu CuCl_x ou un mélange CuCl_2 et un oxyde. Les valeurs maximales des rendements molaires de la somme des P5CDD sont linéairement corrélés à celles de la T4CDD (figure [3.61]). Une corrélation linéaire entre les valeurs maximales des rendements molaires de la somme des H6CDD et celles de la somme des P5CDD a également été mise en évidence (figure [3.62]).

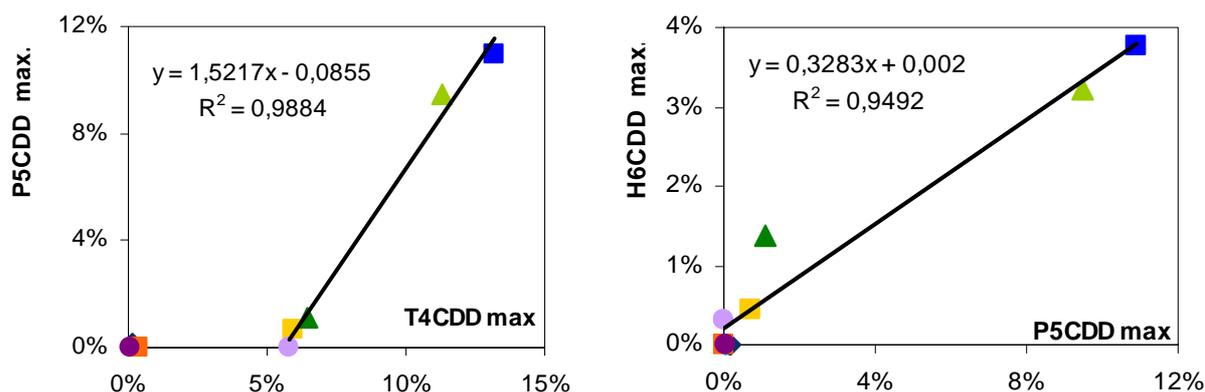


Fig. [3.61] et [3.62] - Valeurs maximales des rendements molaires de la somme des P5CDD (H6CDD) en fonction de celles de la somme des T4CDD (P5CDD) obtenues en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl_2 / oxyde. (légende ci-dessous)

Une corrélation linéaire ($R^2 = 0,89$) entre les valeurs maximales des rendements molaires des T4CDD et celles des T3CDD a également été obtenue. Une corrélation linéaire entre les H7CDD et les H6CDD a également été mise en évidence mais avec un coefficient de détermination moins bon ($r^2 = 0,54$). Par contre, aucune corrélation n'a pu être obtenue entre les T3CDD et les D2CDD ou les D2CDD et les M1CDD.

- CuCl_2 5,0 mg
- ◆ CuCl 3,0 mg
- ◆ CuCl 5,9 mg
- CuCl_2 MgO 2,4 mg
- CuCl_2 MgO 24,0 mg
- CuCl_2 Al_2O_3 3,0 mg
- CuCl_2 Al_2O_3 30,0 mg
- ▲ CuCl_2 SiO_2 3,5 mg
- ▲ CuCl_2 SiO_2 35,0 mg
- Corrélation linéaire

La pente des droites de tendance obtenue pour les 4 corrélations sont les suivantes :

T4CDD vs T3CDD	4,2
P5CDD vs T4CDD	1,5
H6CDD vs P5CDD	0,3
H7CDD vs H6CDD	0,3

La formation des PCDD est la résultante des réactions de couplage des chlorophénols et de la chloration des congénères moins chlorés.

L'absence de corrélation entre les isomères des PCDD les moins chlorés peut être interprétée comme un indicateur de leur formation directe à partir de la chloration des chlorophénols. Les pentes de 4,2 et 1,5 obtenues pour les droites de tendance entre les T4CDD et les T3CDD et entre les P5CDD et les T4CDD indiquent qu'une partie importante de ces PCDD est formée directement par des réactions de couplage des chlorophénols (la pente doit être inférieure à 1 si seules des réactions de chloration sont à l'œuvre). La formation de trichlorophénol permet en effet d'envisager la formation directe de PCDD portant jusqu'à 6 atomes de chlore par couplage de deux trichlorophénols sans perte d'atomes de chlore.

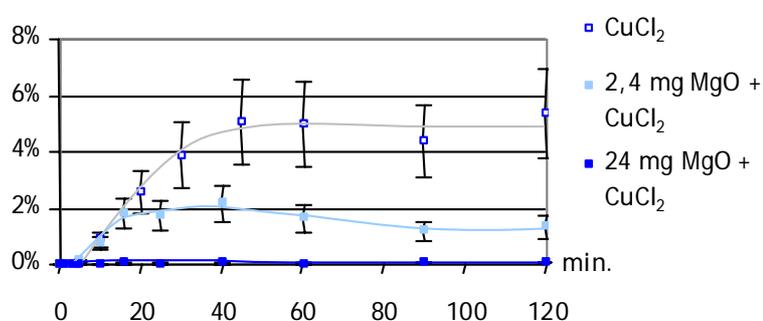
III.D.3. Formation des chlorobenzènes.

Aucun polychlorobenzène n'a été détecté lors de la dégradation thermique du 2CP en présence d'oxydes seuls.

Les évolutions temporelles des rendements molaires de la somme des chlorobenzènes obtenus en présence de chlorure cuivrique et d'alumine ou de silice sont identiques à celles présentées sur la figure [3.63] pour le chlorure cuivrique et la magnésie. La figure [3.64] présente les maximums relatifs des rendements molaires de la somme des PCBz obtenus lors de la dégradation thermique du 2CP à 350°C en présence de CuCl_2 seul ou associé à divers oxydes.

Un effet inhibiteur est observé sur la formation des chlorobenzènes en présence des oxydes. La formation des chlorobenzènes est inhibée par les oxydes selon l'ordre croissant suivant : $\text{SiO}_2 < \text{MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3$. Cet ordre est le même que celui observé pour l'inhibition de la formation des PCPOH et des PCDD. L'influence de la quantité d'oxyde sur les rendements en polychlorobenzènes est significative uniquement en présence de MgO.

Fig. [3.63] - Evolution temporelle des rendements molaires de formation de la somme des PCBz. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_2 et d'un mélange CuCl_2 et MgO.



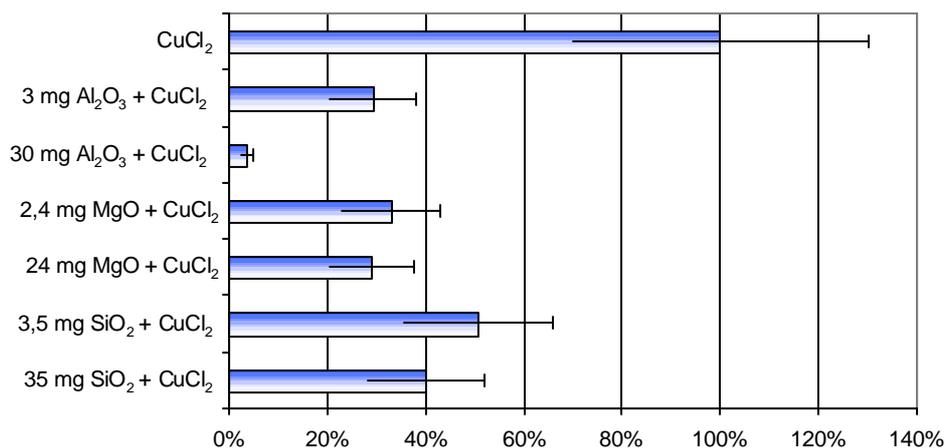


Fig. [3.64] - Valeur maximales relatives des rendements molaires de la somme des PCBz à 350°C en présence d'oxydes et de CuCl₂ - [φ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de CuCl₂].

En portant les valeurs maximales des rendements molaires de formation des PCBz en fonction de celles des PCDD pour chaque expérience réalisée en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl₂ et d'un oxyde (figure [3.65]), il est possible de mettre en évidence une corrélation linéaire entre ces deux grandeurs. Cette corrélation conforte l'idée que les PCBz sont des produits de la dégradation des PCDD.

Par ailleurs, si l'on trace les valeurs maximales des rendements molaires de formation de l'hexachlorobenzène en fonction de celles du pentachlorobenzène pour chaque expérience conduite en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl₂ et d'un oxyde (fig. [3.66]), on obtient un excellent coefficient de détermination ($R^2 = 0,91$) qui indique clairement l'existence d'une corrélation linéaire entre ces deux espèces. L'hexachlorobenzène serait majoritairement formé à partir de la chloration du pentachlorobenzène plutôt que provenant directement de la dégradation des PCDD.

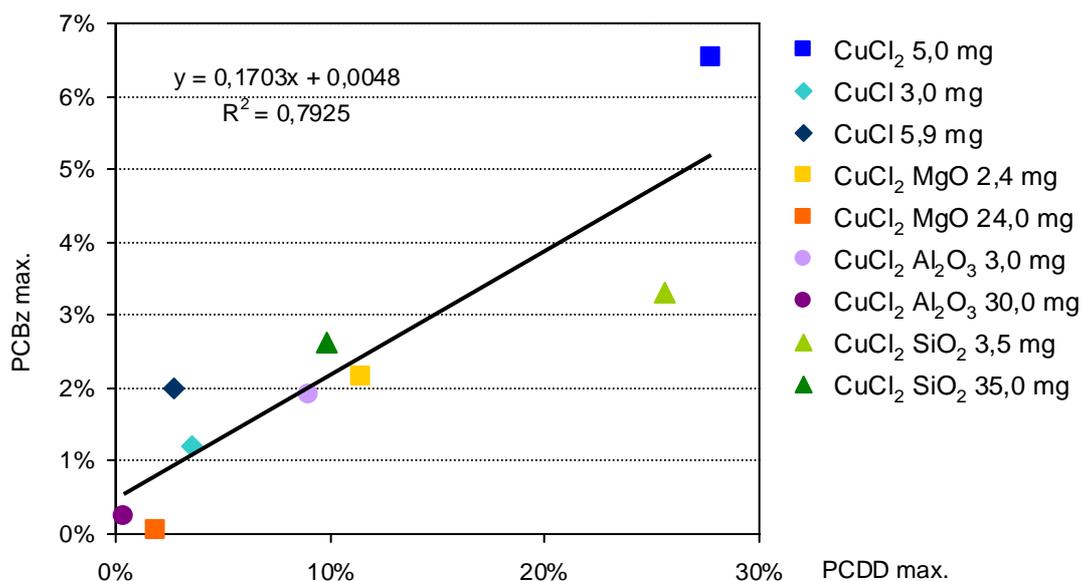


Fig. [3.65] - Valeurs maximales des rendements molaires des polychlorobenzènes en fonction de celles des PCDD. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl₂ / oxyde.

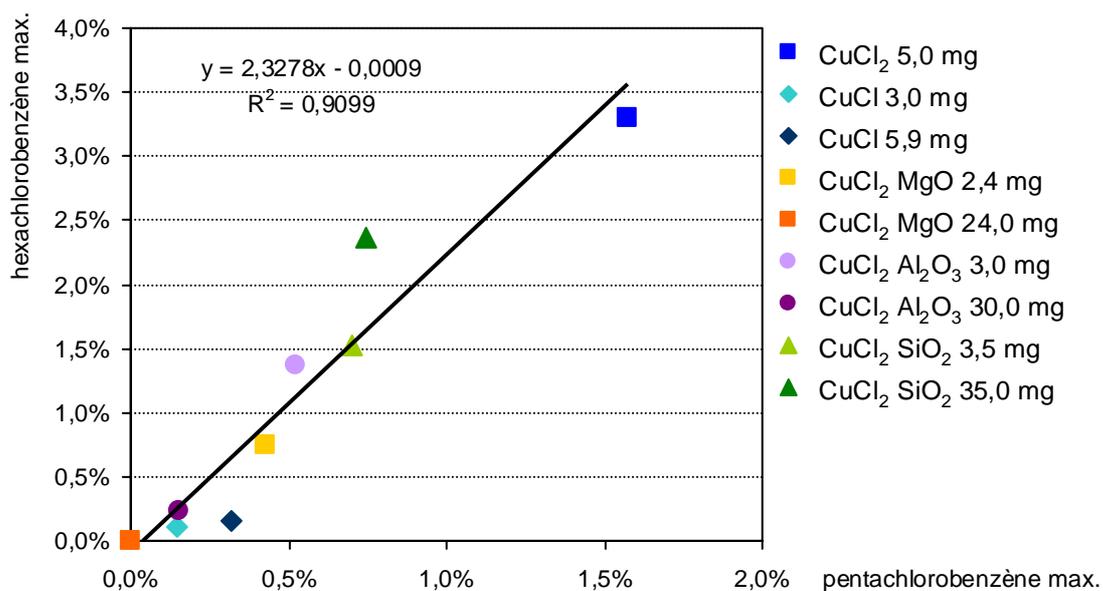


Fig. [3.66] - Valeurs maximales des rendements molaires de formation de l'hexachlorobenzène en fonction de celles du pentachlorobenzène. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl₂ / oxyde.

Par contre, en traçant de façon similaire les valeurs maximales des rendements molaires du P5CBZ en fonction de celles du T4CBz, celles du T4CBz en fonction de celles du T3CBz, les faibles coefficients de détermination ($R^2=0,59$ et $R^2=0,46$ respectivement), ne permettent pas d'établir une corrélation linéaire entre ces différentes espèces. Il est vraisemblable que les rendements en

chlorobenzènes moins chlorés sont dues à la dégradation des PCDD et à la chloration de congénères moins chlorés.

III.D.4. Autres composés organiques.

Les évolutions temporelles des rendements molaires en tétrachloroéthène, hexachloroéthane et en tétrachlorocyclopenténedione sont présentées dans cette partie. Ces trois espèces n'ont pas été détectées dans les systèmes ne comportant pas de CuCl_2 .

III.D.4.a. Tétrachloroéthène.

Les allures des évolutions temporelles des rendements molaires en tétrachloroéthylène sont identiques pour les expériences en présence de CuCl_2 et d'un mélange CuCl_2 / oxyde (fig. [3.67] à [3.69]).

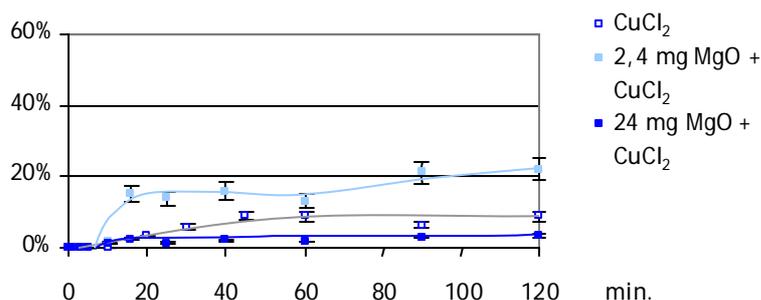


Fig. [3.67] - Evolution temporelle du rendement molaire en C_2Cl_4 . Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_2 et de mélanges CuCl_2 / MgO .

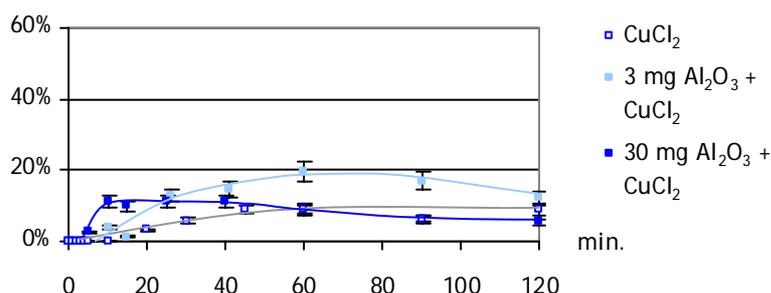


Fig. [3.68] - Evolution temporelle du rendement molaire en C_2Cl_4 . Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_2 et de mélanges CuCl_2 / Al_2O_3 .

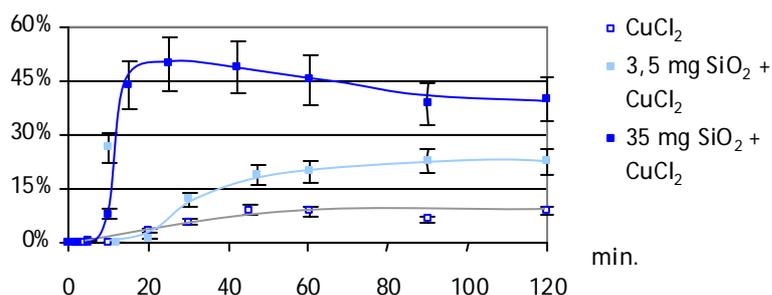


Fig. [3.69] - Evolution temporelle du rendement molaire en C_2Cl_4 . Dégradation thermique du 2CP en présence de $CuCl_2$ et de mélanges $CuCl_2 / SiO_2$.

La figure [3.70] présente les maximums relatifs des rendements molaires du tétrachloroéthène obtenus lors de la dégradation thermique du 2CP à $350^\circ C$ en présence de $CuCl_2$ seul et en présence d'oxydes et de $CuCl_2$.

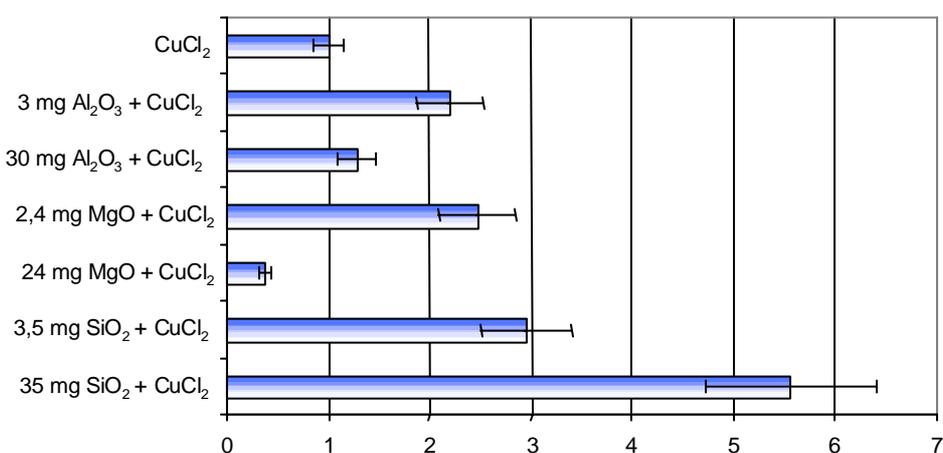
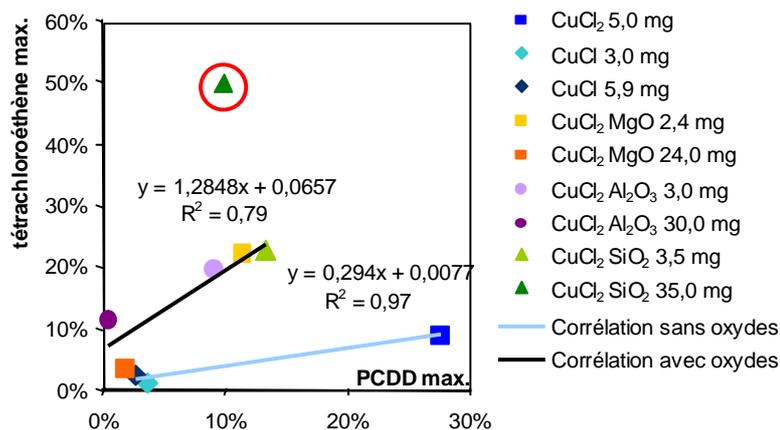


Fig. [3.70] - Valeurs maximales relatives des rendements molaires du tétrachloroéthène. Dégradation thermique du 2CP à $350^\circ C$ en présence d'oxyde et de $CuCl_2$.
 $[\varphi (2CP/air) = 0,8 - 5 \text{ mg de } CuCl_2]$.

Un effet promoteur très marqué de la formation de C_2Cl_4 a été constaté en présence de 35 mg de SiO_2 . L'ajout de faibles quantités d'alumine et de silice a un effet promoteur alors que l'ajout de quantités importantes a un effet inhibiteur. Dans l'état actuel de nos connaissances, ce comportement n'est pas explicable. La réalisation d'expériences avec des quantités d'oxydes intermédiaires pourraient apporter des éléments de réponse à ce sujet.

Les rendements molaires maximums du tétrachloroéthène ont été tracés en fonction des rendements molaires maximums des PCDD pour chaque expérience en présence de $CuCl_x$ ou d'un mélange $CuCl_2$ et d'un oxyde (figure [3.71]).

Fig. [3.71] - Valeurs maximales des rendements molaires du tétrachloroéthène en fonction de celles des PCDD. Dégradation thermique du 2CP en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl_2 / oxyde.



Une corrélation similaire entre le tétrachloroéthène et les PCBz a également été observée (R^2 du même ordre que pour la corrélation entre C_2Cl_4 et les PCDD). Les rendements molaires maximums des PCBz et du tétrachloroéthène étant corrélés avec ceux des PCDD, il est logique qu'une corrélation soit également présente entre ces deux espèces. Toutefois, les études complémentaires menées en tubes scellés (cf. III.C.4.a.) n'ont pas permis la mise en évidence de la formation de C_2Cl_4 à partir de la dégradation thermique des PCBz à 350°C en présence de CuCl_2 , 2 H_2O . Ce composé est donc très probablement formé directement à partir de la dégradation des PCDD sans passer par l'intermédiaire des PCBz.

III.D.4.b. Hexachloroéthane.

La figure [3.72] présente l'évolution temporelle des rendements molaires de formation de l'hexachloroéthane (C_2Cl_6) lors de la dégradation thermique du 2CP ($\varphi = 0,8$) à 350°C en présence de CuCl_2 , 2 H_2O ou de mélanges d'un oxyde métallique avec CuCl_2 , 2 H_2O . Le coefficient de réponse molaire de l'hexachloroéthane a été considéré comme étant égal à celui du tétrachloroéthène.

C_2Cl_6 a été détecté à l'état de traces lors du traitement thermique à 350°C pendant 30 min. de 1,6 mg de C_2Cl_4 en présence de 5 mg de CuCl_2 , 2 H_2O (cf. partie cf. III.C.4.a.). En toute logique, ce composé provient donc très probablement de la chloration du tétrachloroéthène.

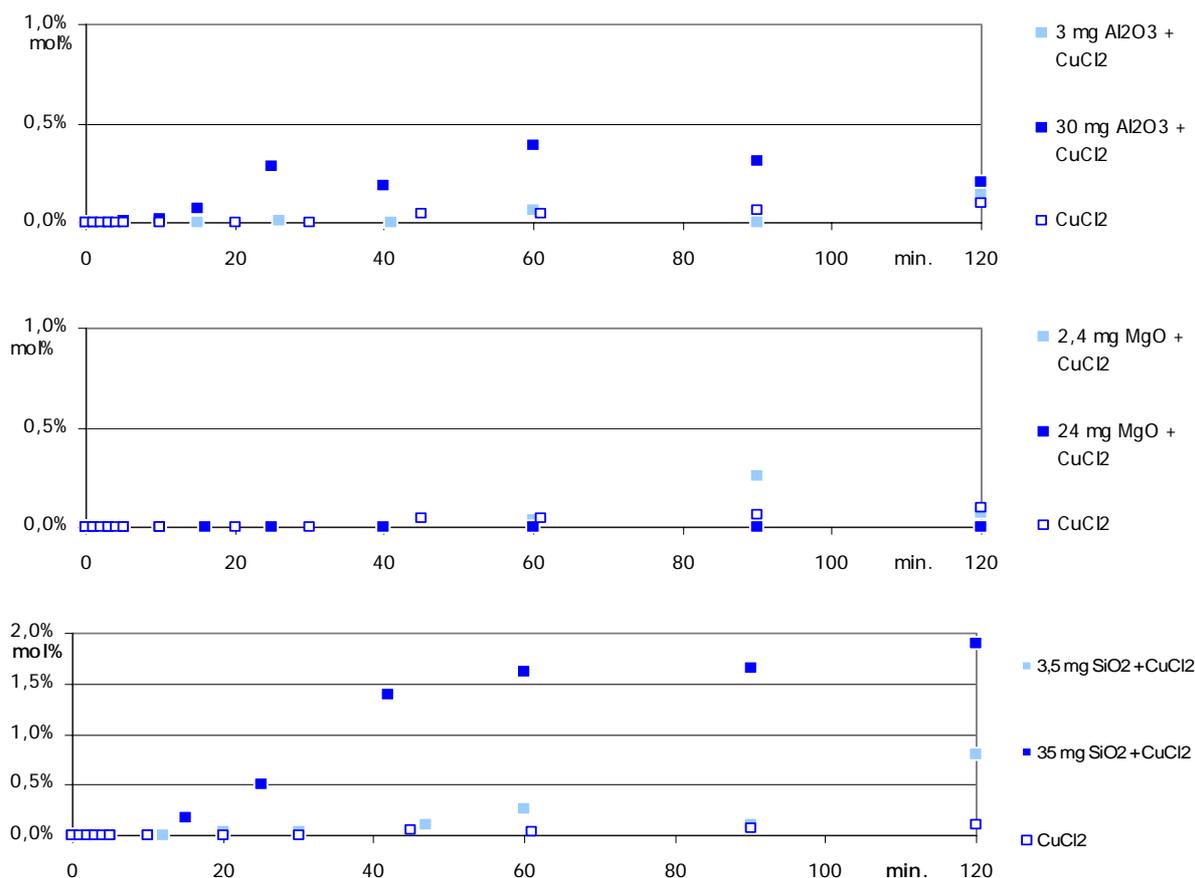


Fig. [3.72] - Evolution temporelle des rendements molaires de formation de l'hexachloroéthane. Dégradation thermique du 2CP ($\varphi = 0,8$) à 350°C en présence de CuCl₂, 2 H₂O ou de mélanges d'un oxyde métallique avec CuCl₂, 2 H₂O.

La figure [3.73] présente les valeurs maximales des rendements molaires de l'hexachloroéthane obtenus lors de la dégradation thermique du 2CP à 350°C en présence d'oxydes et de CuCl₂.

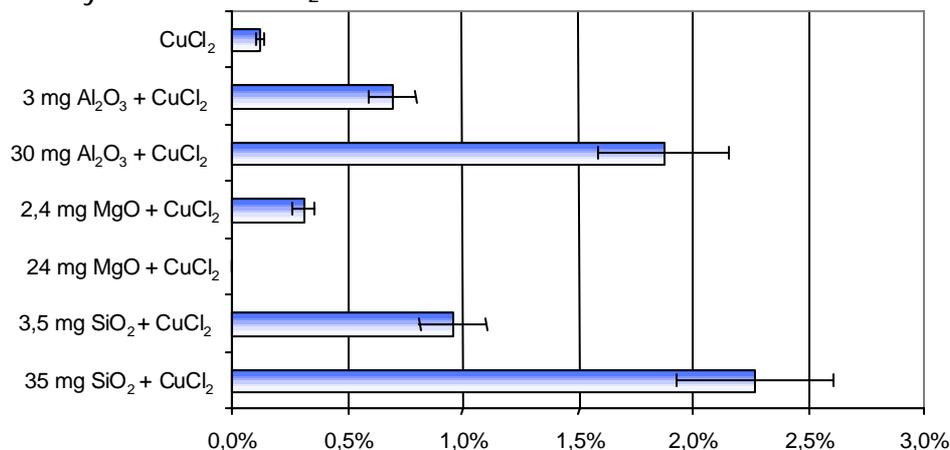
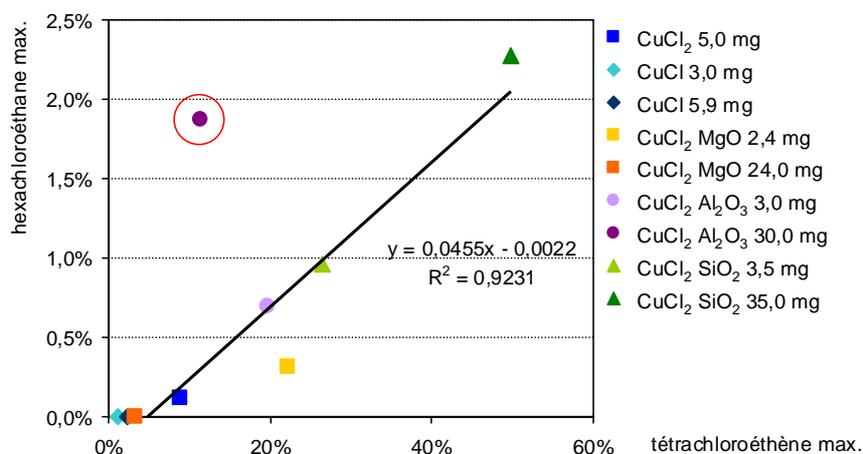


Fig. [3.73] - Valeurs maximales des rendements molaires de l'hexachloroéthane. Dégradation thermique du 2CP à 350°C en présence d'oxydes et de CuCl₂ - [φ (2CP/air) = 0,8 - 5 mg de CuCl₂].

L'alumine et la silice ont un fort effet promoteur sur la formation de C_2Cl_6 , effet qui semble lié à la quantité d'oxyde présente par tube. L'influence de MgO apparaît contradictoire : une augmentation de la quantité de l'hexachloroéthane est observée avec une faible quantité de MgO, alors que la formation de ce composé semble totalement inhibée avec une quantité de MgO dix fois plus grande. Aucune explication ne peut être actuellement avancée. Comme dans le cas de C_2Cl_4 , seule la réalisation d'expériences complémentaires avec des quantités d'oxydes intermédiaires pourraient éventuellement fournir des éléments de réponse.

En portant les valeurs maximales des rendements molaires de l'hexachloroéthane en fonction de celles du tétrachloroéthène pour chaque expérience réalisée en présence de $CuCl_x$ ou d'un mélange $CuCl_2$ et d'un oxyde (figure [3.74]), une corrélation linéaire peut être obtenue avec un excellent coefficient de détermination ($R^2 = 0,92$). Seules les données correspondant à 30 mg d'alumine s'écartent fortement de la tendance générale. Cet écart indique une promotion très prononcée de la formation de C_2Cl_6 en présence d'alumine.

Fig. [3.74] - Valeurs maximales des rendements molaires de C_2Cl_6 en fonction de celles du C_2Cl_4 . Dégradation thermique du 2CP à 350°C en présence de $CuCl_x$ ou d'un mélange $CuCl_2$ / oxyde.



Cette corrélation vient confirmer la formation de C_2Cl_6 à partir de la chloration de C_2Cl_4 .

III.D.4.c. Tétrachlorocyclopentènedione.

La figure [3.75] présente l'évolution temporelle du rendement molaire de formation de la tétrachlorocyclopentènedione lors de la dégradation thermique du 2CP ($\varphi = 0,8$) à 350°C en présence de $CuCl_2$, 2 H_2O ou de mélanges de SiO_2 avec

$\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$. Dans le cas des deux autres oxydes (MgO et Al_2O_3), les quantités formées de tétrachlorocyclopentènedione sont très faibles (de l'ordre de 0,1 %).

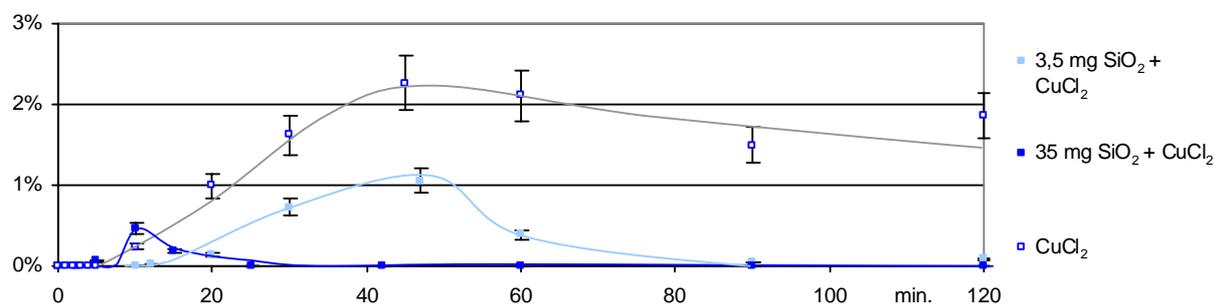


Fig. [3.75] - Evolution temporelle du rendement molaire de formation de la tétrachlorocyclopentènedione. Dégradation thermique du 2CP ($\phi = 0,8$) à 350°C en présence de $\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ ou de mélanges d'un oxyde métallique avec $\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Les quantités de tétrachlorocyclopentènedione formées en présence d'un oxyde et de chlorure cuivrique sont très inférieures à celles formées avec CuCl_2 seul. C'est la silice qui induit l'effet inhibiteur le moins marqué. La figure [3.75] présente les valeurs maximales des rendements molaires de formation de la tétrachlorocyclopentènedione à 350°C en présence d'oxydes et de CuCl_2 par rapport à celles obtenues pour le système 2CP/ CuCl_2 seul.

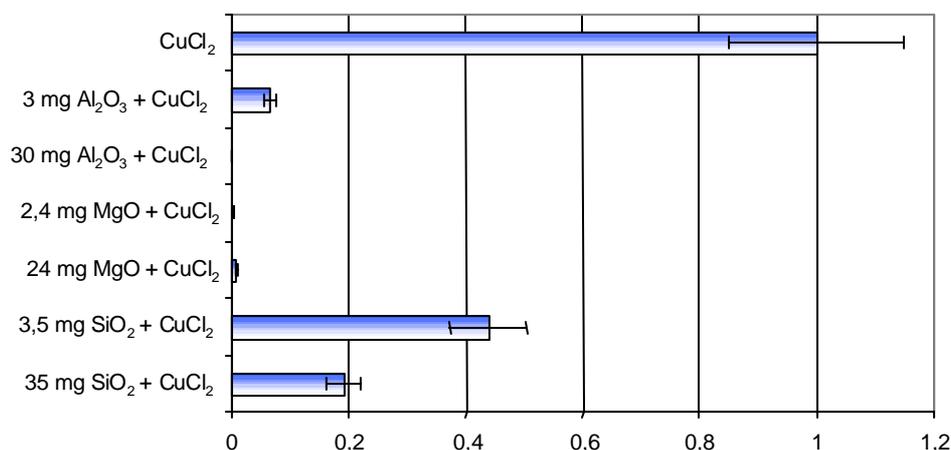


Fig. [3.76] - Valeurs maximales relatives des rendements molaires de formation de la tétrachlorocyclopentènedione. Dégradation thermique du 2CP à 350°C en présence d'oxydes et de 5 mg de $\text{CuCl}_2 - [\phi (2\text{CP}/\text{air}) = 0,8]$.

La tétrachlorocyclopentènedione est le composé organique chloré dont les processus de formation semblent les plus inhibés en présence d'oxydes métalliques. Aucune corrélation n'a pu être dégagée entre les rendements molaires

maximums de formation de la tétrachlorocyclopentènedione et ceux de la somme des PCDD ou ceux de la somme des PCBz pour les expériences de dégradation thermique du 2CP conduites en présence de CuCl_x ou d'un mélange CuCl_2 et d'un oxyde.

III.D.5. Conclusions.

Le tableau [3.12] récapitule les effets de chaque oxyde sur les processus de dégradation thermique du 2CP avec ou sans chlorure cuivrique. Aucune ligne directrice globale ne peut être dégagée quant à l'influence de la présence d'oxyde sur la réactivité du 2CP avec ou sans cuivre. Il a été clairement démontré que la présence d'oxyde influence grandement la réactivité du chlorure cuivrique. Les effets observés varient fortement et dépendent de la nature et de la quantité d'oxyde introduit.

En absence de chlorure cuivrique, les oxydes (en particulier l'alumine) induisent lors de la dégradation thermique du 2CP une promotion de la formation des dichlorophénols. Cette augmentation de la concentration en précurseurs dichlorés n'est pas répercutée sur les quantités de PCDD/F formées. L'ajout de 600 μmol d'alumine ou de magnésie entraîne une inhibition totale de la formation des PCDD/F. Les chlorobenzènes, le tétrachloroéthène, l'hexachloroéthane et la tétrachlorocyclopentènedione ne sont pas formés en absence de CuCl_2 .

En présence de chlorure cuivrique, les oxydes métalliques agissent à des degrés divers comme inhibiteurs de la formation des polychlorophénols, des PCDD et des polychlorobenzènes. La formation de C_2Cl_4 et de C_2Cl_6 est promue, tout particulièrement en présence de silice. L'effet inhibiteur sur la formation des PCDD/F est en fait liée principalement à une inhibition de la formation des précurseurs (polychlorophénols). En tant que produit de la dégradation des PCDD, les PCBz subissent un effet inhibiteur qui découle logiquement de la diminution des concentrations en PCDD/F.

	Al ₂ O ₃		MgO		SiO ₂	
	seul	+ CuCl ₂	seul	+ CuCl ₂	seul	+ CuCl ₂
Disparition du 2CP	Forte augmentation avec 600 µmol	Sans effet apparent	Forte augmentation avec 600 µmol	Sans effet apparent	Légère augmentation avec 600 µmol	Sans effet apparent
Polychloro phénols	Forte augmentation avec 600 µmol	Quantités équivalentes ou inférieures	Augmentation de la formation	Inhibition forte dépendant de la quantité de MgO	Augmentation de la formation	Quantités équivalentes ou inférieures
Formation des PCDD	60 µmol = pas d'effet 600 µmol = inhibition	Diminution liée à la quantité d'oxyde Favorise la déchloration	60 µmol = pas d'effet 600 µmol = inhibition	Diminution proportionnelle à la quantité d'oxyde Favorise la déchloration	Inhibition pour les PCDF Promotion pour les PCDD	Diminution seulement avec 600 µmol Favorise la chloration
Polychloro benzènes	/	Concentrations liées à la quantité de PCDD dégradées	/	Concentrations liées à la quantité de PCDD dégradées	/	Concentrations liées à la quantité de PCDD dégradées
Formation de C ₂ Cl ₄	/	Légère augmentation avec 60 µmol	/	Légère augmentation avec 60 µmol - Diminution avec 600 µmol	/	Forte augmentation dépend de la quantité d'oxyde
Formation de C ₂ Cl ₆	/	Effet promoteur Dépend de la quantité de C ₂ Cl ₄ formé	/	Effet promoteur Dépend de la quantité de C ₂ Cl ₄ formé	/	Effet promoteur Dépend de la quantité de C ₂ Cl ₄ formé
Formation de C ₅ Cl ₄ O ₂	/	Inhibition proche de 100 %	/	Inhibition proche de 100 %	/	Diminution

/ Composés non observés en l'absence de CuCl_x quelles que soient les conditions expérimentales.

Tableau [3.12] - Récapitulatif des effets générés par un ajout d'oxyde sur les processus de dégradation thermique du 2CP seul ou en présence de CuCl₂.

Nos travaux ont été réalisés avec de simples mélanges mécaniques, peu intimes, entre l'oxyde et le chlorure cuivrique. Dans l'avenir, la réactivité de mélanges plus homogènes, notamment par solvation des constituants ou par traitement thermique et broyage mécanique, sera étudiée. Il serait également intéressant de comparer les rendements molaires obtenus avec nos surfaces modèles et ceux obtenus à partir de cendres volantes « réelles ».

Une étude détaillée sur un seul oxyde apparaît comme une nécessité pour la compréhension des phénomènes hétérogènes mis en jeu. L'influence de plusieurs paramètres est inconnue : surface spécifique, taille des grains, influence de la quantité d'oxyde, influence de l'acido-basicité, etc.

Un effort important de compréhension reste également à fournir pour déterminer les causes exactes de la diminution des rendements molaires observés en présence d'oxydes : promotion de l'oxydation, inhibition des réactions de formation et/ou adsorption/chimisorption à la surfaces des solides.

De façon générale, nos travaux avec les oxydes posent le problème de la diversité des surfaces modèles de laboratoire. Les comparaisons entre les divers travaux issus de la littérature sur les mécanismes de formation des PCDD/F ne sont pas facilitées par la diversité des supports des métaux catalyseurs (promoteurs), diversité tant en nombres d'oxydes ou de mélanges d'oxydes employés mais aussi diversité des propriétés physico-chimiques de chacun de ces oxydes. L'établissement d'un consensus international, entre scientifiques 'du domaine', précisant la nature, les propriétés et le mode d'obtention de quelques surfaces modèles, judicieusement choisies, pourrait s'avérer extrêmement utile pour favoriser les comparaisons inter-laboratoires et accélérer la connaissance des mécanismes de formation hétérogène des PCDD/F.

III.E. ETUDE DES PROCESSUS DE DEGRADATION HETEROGENES DES PCDD/F.

Les études expérimentales portant sur la synthèse hétérogène des PCDD/F lors de la dégradation thermique du 2CP nous ont permis d'obtenir des informations sur la dégradation des PCDD/F. En particulier, CuCl_2 et CuCl se sont avérés être d'excellents promoteurs de la dégradation thermique des PCDD. Les polychlorobenzènes, le tétrachloroéthène et la tétrachlorocyclopentènedione sont également fortement suspectés d'être des produits issus de la dégradation des PCDD.

En raison du caractère novateur de cette filiation, en particulier pour les chlorobenzènes habituellement reconnus comme des précurseurs des PCDD/F, des expériences complémentaires ont été réalisées sur la dégradation thermique de quelques PCDD/F.

La dégradation thermique de l'octachlorodibenzodioxine (O8CDD) a été étudiée à 350°C afin d'identifier et de quantifier les composés organiques formés durant sa dégradation. Un essai de dégradation de l'O8CDD a été réalisé avec le réacteur à lit fixe et une étude complète en tubes scellés. Ayant rencontré des problèmes de quantification pour l'O8CDD, nous avons également entrepris une étude en tubes scellés sur la dégradation thermique de la 2-chlorodibenzodioxine. Finalement, afin d'effectuer une comparaison avec les PCDF, nous avons aussi étudié la dégradation thermique du DBF en présence de CuCl_2 .

III.E.1. Etude préliminaire en réacteur à lit fixe.

5 mg ($\pm 0,5$ mg) d'O8CDD (Interchim, >99%) et 5 mg ($\pm 0,1$ mg) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été mélangés mécaniquement et placés dans un réacteur à lit fixe entre deux bouchons de coton de verre (100 mg chacun). Le réacteur a été porté à 350°C ($+20^\circ\text{C}/\text{min.}$) et maintenu à cette température pendant 120 min. sous un flux d'air reconstitué (8 L/heure) (cf. montage expérimental partie II.B.).

Un spectromètre IRTF équipé d'une cellule à gaz montée en ligne a permis la mise en évidence de la formation de faibles quantités de CO et de CO_2 . Des traces de chlorure d'hydrogène ont également été détectées.

La réalisation d'injections multiples (1 injection / 5 minutes) de la phase gazeuse en sortie de réacteur sur le CG-6890 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme a montré une brève période de réactivité pendant laquelle de très

nombreux composés à l'état de trace étaient formés. En raison des faibles quantités mises en jeu, ces produits n'ont pas pu être identifiés.

La photographie [3.03] montre le réacteur après 2 heures de traitement thermique. Des cristaux d'O8CDD se sont formés en sortie de réacteur, là où la température n'est plus que de 220°C environ. La brièveté de la réactivité s'explique donc probablement par l'évaporation des molécules de dioxines, suivie de leur migration en aval du lit fixe.

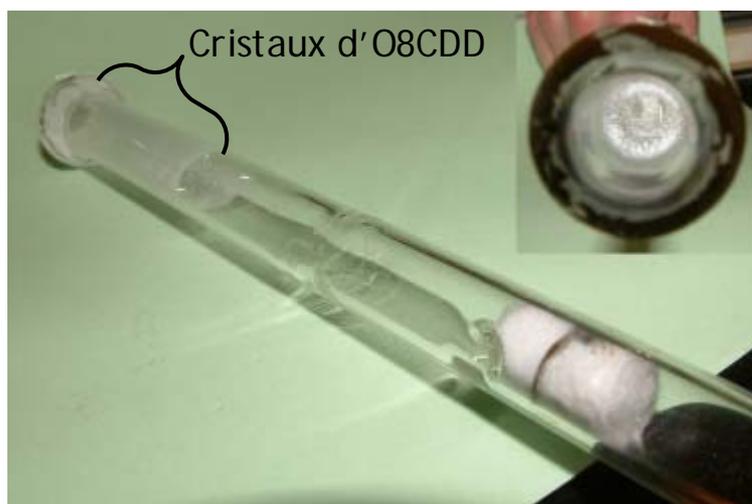


Photo [3.03] - Cristaux formés en aval du lit fixe lors de la dégradation thermique de l'O8CDD en présence de CuCl_2 , après deux heures à 350°C, sous un flux d'air.

Le réacteur à lit fixe s'avère donc mal adapté à ce type d'étude. La technique des tubes scellés, qui autorise des temps de contact longs entre les réactifs, paraît plus adaptée.

III.E.2. Etude de la dégradation thermique de l'O8CDD en tubes scellés.

La dégradation de l'O8CDD a été étudiée en tubes scellés à 350°C dans les conditions expérimentales suivantes :

- O8CDD seule,
- en présence 5 mg de chlorure cuivrique dihydraté,
- en présence de 3 mg de chlorure cuivreux et de 1 mg d'eau.

Le protocole expérimental de la technique des tubes scellés est détaillé dans la partie II.A. La solution de 2 mL de solvant récupérée pour chaque tube est analysée, puis re-concentrée à 200 μL par évaporation du solvant sous un flux d'air industriel avant d'être analysée une deuxième fois. La première analyse permet de quantifier les composés les plus volatils présents en quantité importante, la

deuxième de quantifier les composés peu volatils présents à l'état de traces. Des prélèvements effectués avec une seringue à gaz (0,5 mL) de la phase gazeuse des tubes juste après ouverture (à -16°C) ont également été réalisés.

III.E.2.a. Réactivité de l'O8CDD en absence de CuCl_x.

Les expériences réalisées sur la dégradation de l'O8CDD à 350°C avec des temps de séjour de 5 et 30 minutes n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de composés organiques. Le taux de récupération de l'O8CDD pour un temps de séjour de 5 min. est particulièrement faible : environ 11 %. Ce rendement très faible est très probablement lié à des difficultés de solubilisation de quantité importante d'O8CDD dans le dichlorométhane. CO et CO₂ n'ont pas été quantifiés.

III.E.2.b. Réactivité de l'O8CDD en présence de CuCl_x.

◆ Composés mis en évidence dans la phase gazeuse.

Le tableau [3.13] présente les composés identifiés lors de l'analyse, juste après ouverture à -16°C, de 0,5 mL de la phase gazeuse d'un tube contenant initialement de l'O8CDD (≈ 0,7 mg) et du chlorure cuivrique (5,0 mg) et traités thermiquement à 350°C pendant 40 ou 80 minutes.

Composé	Formule brute	Qualité de l'identification	Abondance
Tétrachloroéthène	C ₂ Cl ₄	98 %	Majoritaire
Hexachloroéthane	C ₂ Cl ₆	94 %	Trace
Composé inconnu (pic parent 204 uma)	C ₄ OCl ₄	x **	Majoritaire
Trichlorobenzène	C ₆ H ₃ Cl ₃	90 %	Trace
Tétrachlorocarbène	CCl ₄	74 % *	Trace
Anhydride phtalique	C ₈ H ₄ O ₃	90 %	Trace
Hexachlorobutadiène	C ₄ Cl ₆	94 %	Trace

* qualité faible malgré un bon accord avec le spectre de référence

** spectre absent de la bibliothèque

Tableau [3.13] - Composés observés dans la phase gazeuse lors de la dégradation thermique de l'O8CDD en présence de 5 mg de CuCl₂, 2H₂O à 350°C pendant 40 et 80 minutes.

Le composé de formule brute C_4OCl_4 peut être la tétrachlorocyclobuténone ou le tétrachlorobutadiène. La présence de l'anhydride phtalique est probablement un artefact de manipulations. Nos conditions expérimentales étant fortement « chlorantes », il est très surprenant d'obtenir un composé sans aucune chloration.

Par ailleurs, l'utilisation d'un délai de solvant pour l'analyse effectuée par GC/MS a pu masquer la présence de composés légers (par exemple C_2Cl_2 , CH_2Cl_2 ...). Les mêmes composés ont été identifiés en analysant la phase gazeuse extraite de tubes contenant l'O8CDD et CuCl ($350^\circ C$ / 40 et 80 min.).

◆ Composés mis en évidence par solubilisation des produits condensés

La dégradation thermique de l'O8CDD a été étudiée à $350^\circ C$ pour des temps de séjour de 40 et 80 minutes en présence de $CuCl_2$, 2 H_2O ou en présence de 3 mg de CuCl (quantité de cuivre équivalente à 5 mg de chlorure cuivrique) et de 1 mg d'eau (quantité d'eau équivalente à 5 mg de chlorure cuivrique dihydraté). Les rendements molaires des composés identifiés lors de ces expériences sont regroupés dans le tableau [3.14].

Composés	$CuCl_2$, 2 H_2O		CuCl et H_2O	
	40 min.	80 min.	40 min.	80 min.
Tétrachloroéthène	11 %	12 %	7 %	0,0 %
Chlorobenzène	1,6 %	1,8 %	0,0 %	0,0 %
Hexachloroéthane	0,0 %	0,8 %	0,0 %	0,0 %
Trichlorobenzène	0,1 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Tétrachlorocyclopentènedione	5 %	3 %	traces	traces
Tétrachlorohydroquinone	3 %	2 %	traces	0,0 %
Hexachlorobenzène	0,3 %	0,8 %	0,0 %	0,0 %
<i>Octachlorodibenzodioxine</i>	<i>2 %</i>	<i>0,0 %</i>	<i>4 %</i>	<i>13 %</i>

Tableau [3.14] - Rendements molaires des composés observés après traitement de 0,8 mg d'O8CDD en présence de 5,0 mg de $CuCl_2$, 2 H_2O ou de 3,0 mg de CuCl et de 1 mg d'eau à $350^\circ C$ pendant 40 et 80 min.

L'obtention de taux de récupération de l'O8CDD très faibles et non interprétables en fonction des temps de séjour longs obtenus lors de sa dégradation thermique réalisée en présence de CuCl paraît résulter des difficultés de solubilisation de l'O8CDD .

La formation de produits organiques à partir de la dégradation de l'O8CDD est favorisée par le chlorure cuivrique. Excepté l'hexachloroéthane et la tétrachlorohydroquinone, ces composés sont tous observés durant la dégradation thermique de 2-chlorophénol en présence de chlorure cuivrique ou de chlorure cuivreux. Aucune réaction de déchloration n'a été observée sur l'O8CDD dans nos conditions expérimentales.

Collina et coll. (1995) ont étudié les réactions de déchloration et de dégradation de l'O8CDD et de l'O8CDF en présence de cendres volantes d'usine d'incinération d'ordures ménagères sous atmosphère d'air ou d'azote. D'après ces travaux, les réactions de déchloration et de décomposition des PCDD/F surviennent de façon indépendante et sont fonction du rapport entre les quantités de PCDD/F chimisorbés et physisorbés. Les PCDF physisorbés subissent des réactions de décomposition. Les auteurs précisent que ces réactions ne sont probablement pas catalysées. Parallèlement, les PCDF chimisorbés sont déchlorés par des réactions catalytiques. Les PCDD sont supposées avoir un comportement similaire. Les produits de dégradation des PCDD/F n'ont pas été identifiés dans cette étude. Les auteurs suggèrent toutefois la formation des composés de la figure [3.76] (polychlorobiphényles, polychlorodiphényl éthers, polychlorophénols et polychlorobenzènes).

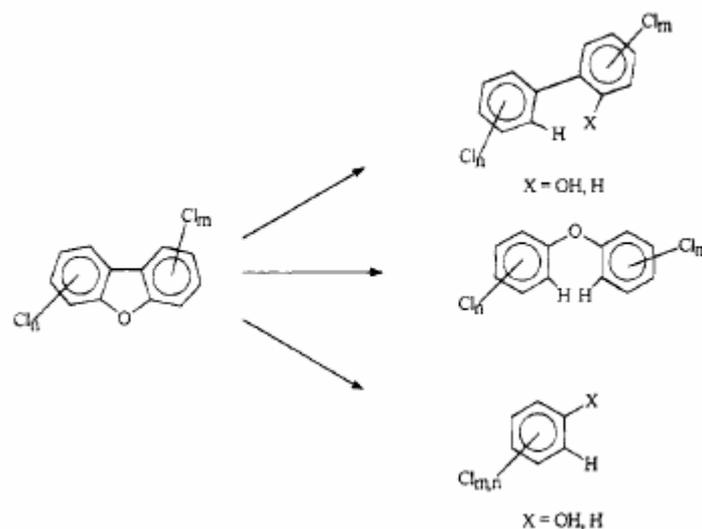


Figure [3.76] - Voies de dégradation des PCDF proposées par Collina et coll. (1995).

La comparaison des travaux de Collina et coll. (1995) avec nos résultats expérimentaux permet de confirmer une des voies de dégradation proposée (formation des chlorobenzènes). Dans nos conditions, aucune déchloration de la dioxine initiale n'a pu être mise en évidence. De plus, contrairement aux propositions de Collina et coll., la dégradation de l'O8CDD dans nos conditions est catalysée, *ou promue*, par le chlorure cuivrique.

Afin d'obtenir des résultats quantitatifs sur le taux de récupération de la dibenzodioxine initiale, une série d'expériences a été réalisée avec la 2-chlorodibenzodioxine (2-M1CDD) plus facilement quantifiable.

III.E.3. Etude de la dégradation thermique de la 2-M1CDD en présence de CuCl_x .

La dégradation de la 2-chlorodibenzodioxine (2-M1CDD) (1,0 mg) a été étudiée à 350°C dans les conditions expérimentales suivantes :

- 2-M1CDD seule,
- en présence 5,0 mg de chlorure cuivrique dihydraté,
- en présence de 3,0 mg de chlorure cuivreux et de 1 mg d'eau.

Des prélèvements de la phase gazeuse (0,5 mL) sur différents tubes juste après ouverture (à - 16°C) ont également été réalisés.

Cette partie des travaux expérimentaux a fait l'objet d'une communication orale, récompensée par le prix 'Otto Hutzinger' au congrès Dioxin2005 à Toronto (Visez et Sawerysyn, 2005 (a)).

III.E.3.a. Réactivité de la 2-M1CDD en absence de cuivre à 350°C.

En absence de chlorure cuivrique, le taux de récupération de la 2-M1CDD pour des temps de séjour de 10, 20 et 30 min. était de l'ordre de 100 %. Aucun autre produit organique n'a été détecté..

Ce résultat est en accord avec les travaux de Murabayashi et Moesta (1992) qui ont modélisé les réactions de déchloration et de décomposition des PCDD/F en utilisant des données thermochimiques obtenus par application de la thermodynamique statistique. A partir de leurs calculs de variations d'enthalpie libre des réactions de décomposition des PCDD/F en fonction de la température, les auteurs déduisent que les réactions de décomposition en phase gazeuse homogène des PCDD/F n'ont pas lieu pour des températures inférieures à 1000 K.

III.E.3.b. Chloration de la 2-M1CDD par CuCl_x à 350°C

Les figures [3.77] et [3.78] présentent les évolutions temporelles des rendements molaires des congénères de PCDD formés durant la chloration de la 2-M1CDD par CuCl_2 et par CuCl (échelles identiques pour comparaison).

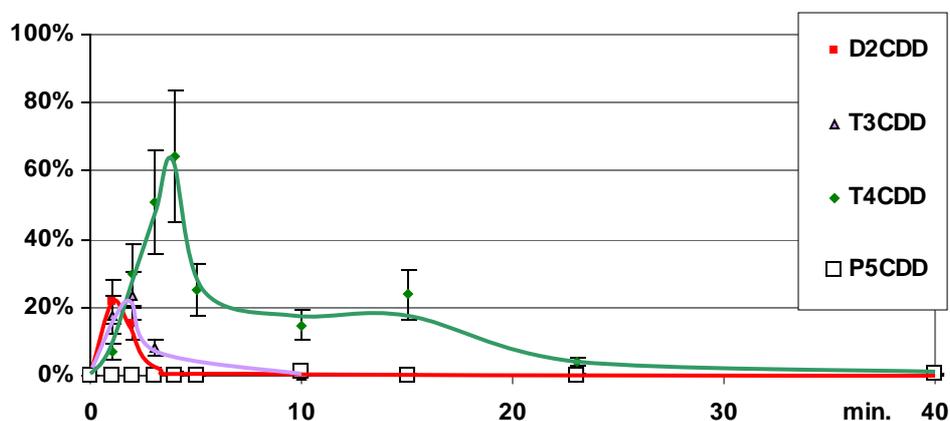


Fig. [3.77] - Evolution temporelle des rendements molaires des congénères de PCDD formées à partir de la 2-M1CDD (1 mg) en présence de 5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 350°C .

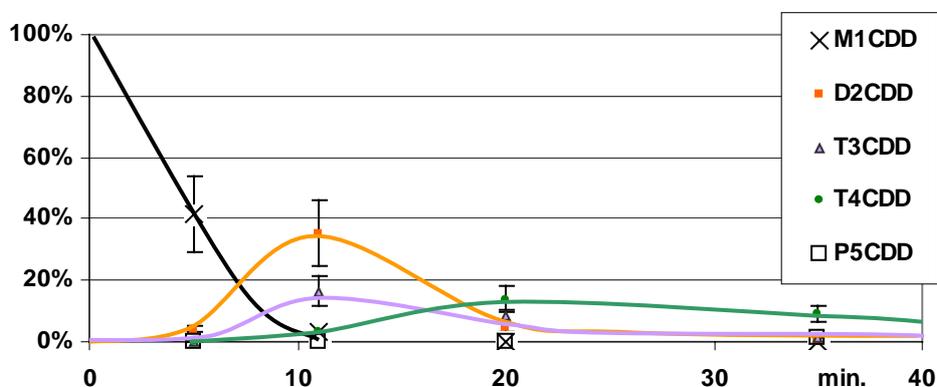


Fig. [3.78] - Evolution temporelle des rendements molaires des congénères de PCDD formées à partir de la 2-M1CDD (1 mg) en présence de 3 mg de CuCl et de 1 mg d'eau à 350°C .

Le profil de disparition de la 2-M1CDD n'a pas été tracé sur la figure [3.77] car la disparition totale de la dioxine initiale en présence de CuCl_2 intervient en moins de 1 minute. En présence de CuCl , sa disparition est plus lente (environ 10 min.). Les processus de chloration par CuCl_2 sont plus efficaces que ceux mis en jeu en présence de CuCl .

Dans les deux cas, les congénères formés possèdent 2 à 5 atomes de chlore. En présence de CuCl_2 , les isomères de la T4CDD sont majoritairement formés alors qu'en présence de CuCl ce sont les isomères de la D2CDD qui sont majoritairement formés. Les rendements en P5CDD sont inférieurs à 1 % quel que soit le chlorure de cuivre utilisé. Les réactions de dégradation des PCDD/F sont rapides et très efficaces. Pour un temps de séjour de 100 min., le rendement molaire de la somme des PCDD restante est d'environ 1 %.

Rghei et Eiceman (1984) ont étudié les réactions de chloration de la dibenzodioxine et de la monochlorodibenzodioxine sur cendres volantes réelles en présence d'air et d' HCl . La formation des congénères portant 2 à 4 atomes de chlore a été observée. Pour des températures supérieures à 150°C , le bilan en carbone est déficitaire, indiquant la présence de réactions d'adsorption irréversible ou de décomposition. Aucun produit de décomposition ne fut observé.

La réactivité de l'hexachlorodibenzodioxine en présence de cendres volantes d'UIOM a été étudiée par Addink et coll. (1996). Des réactions de chloration et de déchloration ont été observées selon l'atmosphère (N_2 et/ou O_2 et/ou HCl). Pour des temps de réaction de l'ordre de 30 minutes, un déficit en carbone important est signalé par les auteurs. Ce déficit est associé aux congénères des PCDD/F portant 0 à 3 atomes de chlore (non identifiés) ou aux produits de décomposition (non identifiés).

Pour combler le manque d'informations rencontrés dans la littérature, les produits de la dégradation des PCDD/F ont été identifiés et dosés dans notre étude. Ces résultats sont, à notre connaissance, les seuls concernant les produits de la dégradation thermique hétérogène des PCDD/F.

III.E.3.c. Produits formés lors de la dégradation de la 2-M1CDD.

◆ Composés organiques mis en évidence dans la phase gazeuse.

L'analyse de la phase gazeuse ($350^\circ\text{C}/25$ min) a mis en évidence des quantités importantes de tétrachloroéthène et d'un composé ayant une masse molaire de 204 g (cf. tableau [3.13]).

◆ Composés organiques récupérés par solubilisation dans un solvant.

Les composés organiques suivants ont été mis en évidence lors de la dégradation thermique de la 2-M1CDD en présence de CuCl ou de CuCl_2 : le

trichlorobenzène, le pentachlorobenzène, l'hexachlorobenzène, le tétrachloroéthène, la tétrachlorocyclopenténedione, l'hexachloroéthane et l'hexachlorobutadiène. L'absence de tétrachlorobenzènes est surprenante et n'a pas trouvée jusqu'à présent d'explication.

Les figures [3.79] et [3.80] présentent les évolutions temporelles des rendements molaires de formation du tri-, du penta- et de l'hexachlorobenzène et de la somme des polychlorobenzènes obtenus lors de la dégradation thermique de 1 mg de 2-monochlorodibenzodioxine en présence de CuCl_2 ou de CuCl .

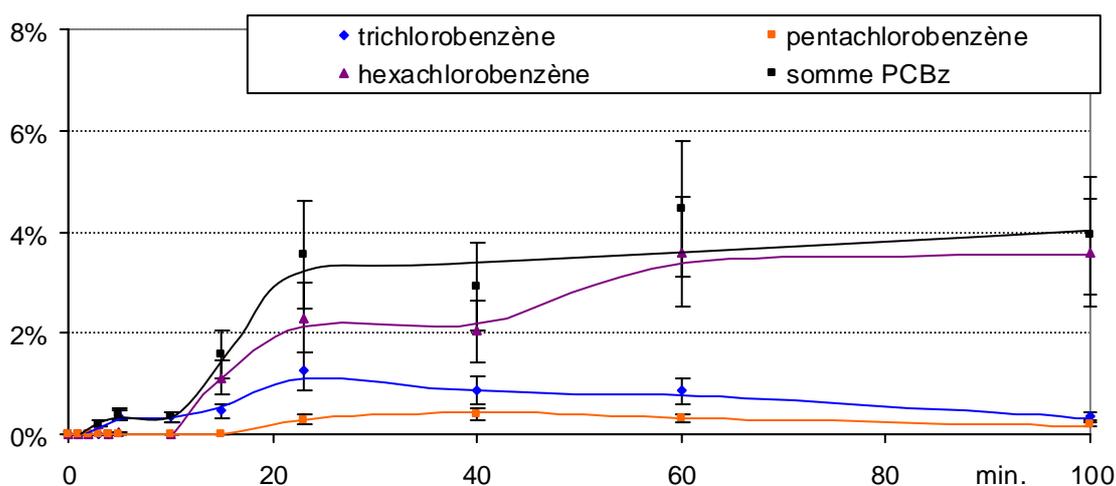


Fig. [3.79] - Evolution temporelle des rendements molaires du tri-, du penta- et de l'hexachlorobenzène et de la somme des polychlorobenzènes.
[2-M1CDD - CuCl_2 - 350°C]

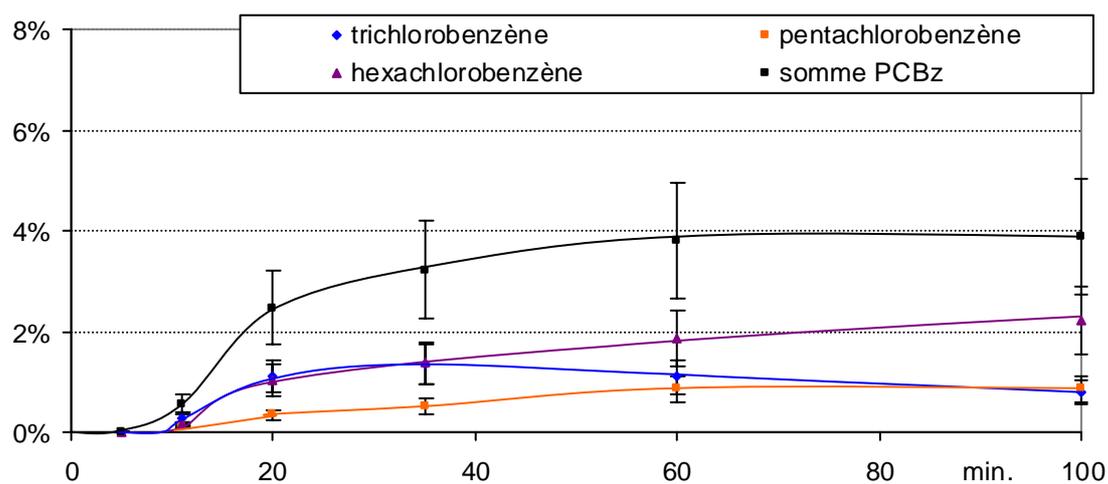


Fig. [3.80] - Evolution temporelle des rendements molaires du tri-, du penta- et de l'hexachlorobenzène et de la somme des polychlorobenzènes.
[2-M1CDD - CuCl - 350°C]

L'examen des figures montre que les évolutions temporelles des rendements molaires de formation des espèces étudiées ne dépendent pratiquement pas du type de chlorure de cuivre utilisé. Le rendement molaire de la somme des chlorobenzènes est identique dans les deux cas. La différence principale entre les deux séries provient du degré de chloration des chlorobenzènes. Pour un temps de séjour de 100 min., la somme des chlorobenzènes est partagée comme suit :

- 2-M1CDD + CuCl $C_6H_3Cl_3$ 20 % / C_6HCl_5 22 % / C_6Cl_6 58 %
- 2-M1CDD + $CuCl_2$ $C_6H_3Cl_3$ 8 % / C_6HCl_5 5 % / C_6Cl_6 87 %

La figure [3.81] présente les évolutions temporelles des rendements molaires en tétrachloroéthène obtenus dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

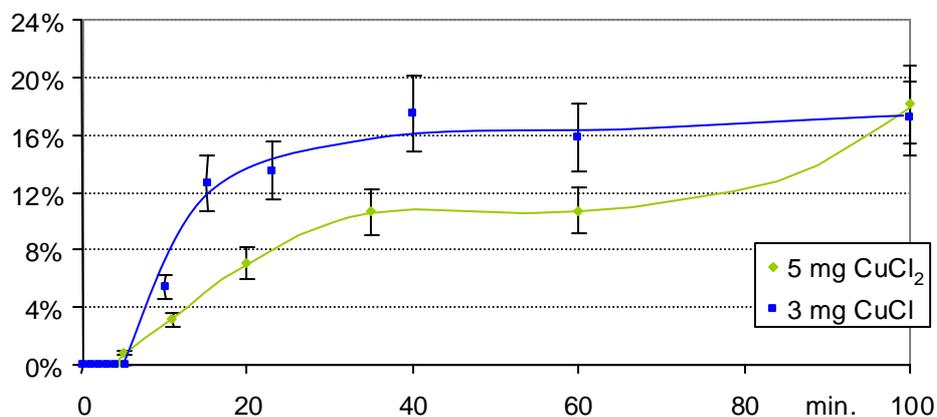


Fig. [3.81] - Evolution temporelle des rendements molaires en tétrachloroéthène.
[2-M1CDD - $CuCl_2$ ou $CuCl$ - 350° C]

On constate que $CuCl_2$ est un meilleur promoteur que $CuCl$ pour la formation de C_2Cl_4 . Rappelons que le tétrachloroéthène est le composé organique majoritaire de la dégradation thermique des PCDD.

Des traces d'hexachlorobutadiène (environ 0,3 %) et d'hexachloroéthane (environ 0,1 %) ont été détectées en présence de $CuCl_2$. Les concentrations de ces composés augmentent avec le temps de séjour. L'hexachlorobutadiène a également été détecté en très faible quantité en présence de $CuCl$ (environ 0,1 %).

La décomposition thermique du tétrachloroéthène de 300 à 940°C a été étudiée par Yasuhara (1993). Parmi de nombreux autres produits organiques chlorés, l'hexachloroéthane et l'hexachlorobutadiène ont été observés comme

produits de la dégradation de C_2Cl_4 . Par contre, la formation des polychlorobenzènes n'a pas été observée dans ces conditions expérimentales.

Contrairement à l'hexachlorobutadiène, la formation d'hexachloroéthane à partir de tétrachloroéthène a déjà été observée dans nos conditions expérimentales (cf. partie III.B.2.b.). L'hexachlorobutadiène ne provient donc pas de réactions de condensation de C_2Cl_4 mais de la dégradation d'espèces organiques chlorées.

La figure [3.82] présente les évolutions temporelles des rendements molaires en tétrachlorocyclopentènedione obtenue par dégradation thermique de la 2-monochlorodibenzodioxine en présence de $CuCl_2$ ou de $CuCl$.

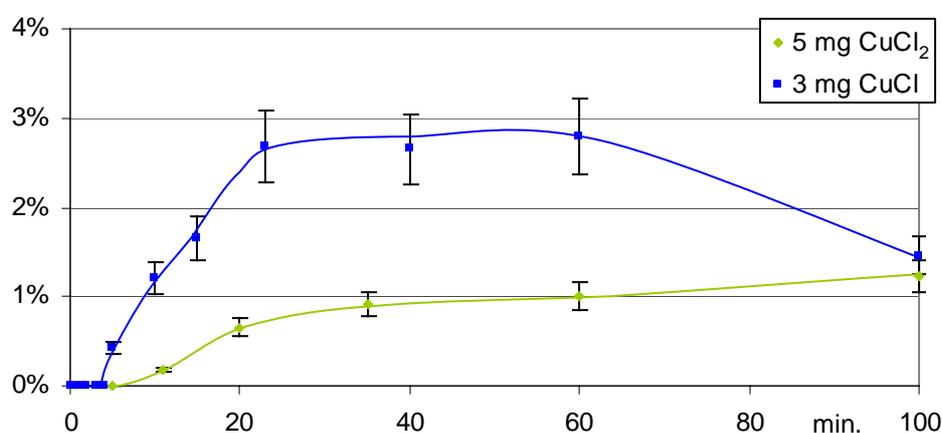


Fig. [3.82] - Evolution temporelle des rendements molaires en tétrachlorocyclopentènedione. [2-M1CDD - $CuCl_2$ ou $CuCl$ - $350^\circ C$]

La formation de la tétrachlorocyclopentènedione est favorisée par la présence de $CuCl_2$ comparativement à $CuCl$. Pour des temps de séjour longs en présence de $CuCl_2$, ce composé semble également subir des réactions de décomposition.

◆ Formation des oxydes de carbone lors de la dégradation thermique de la 2-M1CDD.

CO et CO_2 ont été détectés par IRTF en quantités importantes dans la phase gazeuse prélevée dans plusieurs tubes (2-M1CDD 1,0 mg, $CuCl_2$ 2 H₂O 5,0mg, $350^\circ C$, temps de séjour de 60 min.). La quantité moyenne de carbone présente sous forme d'oxydes de carbone est de $450 \mu g (\pm 15 \%)$, dont 80 % sous forme de CO_2 . Cette

masse de carbone représente 70 % du carbone initial. Le bilan carbone pour un temps de séjour de 60 min. est donc d'environ 75 %, soit un déficit en carbone dosé de 25 %.

Etant données les faibles masses de 2-M1CDD mises en jeu dans ces expériences, l'incertitude sur la masse initiale introduite par tube est importante. Il est donc impossible de déterminer l'origine du déficit observé dans le bilan en élément-carbone (espèce(s) non dosée(s) et/ou quantité de 2-M1CDD introduite inférieure à celle attendue).

◆ Comparaisons entre la dégradation thermique de la 2-M1CDD et de l'O8CDD.

Plusieurs similitudes ont été repérées entre la dégradation thermique de ces deux « dioxines ». La comparaison des rendements molaires fournit les indications suivantes :

- la formation des chlorobenzènes est favorisée à partir de la 2-M1CDD (rendement molaire d'environ 5 % contre environ 3 % pour l'O8CDD),
- la formation de la tétrachlorocyclopenténedione est favorisée à partir de l'O8CDD (environ 5 % contre 3 % pour la 2-M1CDD),
- la quantité de tétrachloroéthylène formée est similaire à partir des deux PCDD.

La formation des chlorobenzènes et celle de la tétrachlorocyclopenténedione semblent provenir de deux processus parallèles, éventuellement compétitifs. La formation de C_2Cl_4 ne semble pas être influencée par la quantité de chlore présente dans le système.

III.E.4. Dégradation des PCDF en présence de $CuCl_2$.

Afin d'étendre les résultats obtenus pour les PCDD aux PCDF, une série d'expériences a été réalisée à partir du dibenzofuranne en présence de $CuCl_2$. Le choix du dibenzofuranne a été dicté pour des raisons de disponibilité commerciale : les isomères monochlorés de dibenzofuranne ne sont pas vendus sous formes de solides dans des quantités suffisantes pour notre étude (plusieurs dizaines de mg).

III.E.4.a. Chloration du DBF par $CuCl_2$.

La figure [3.83] présente les rendements molaires de la somme de chaque congénère de PCDF formés en fonction du temps de séjour durant la chloration du DBF par $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ à 350°C.

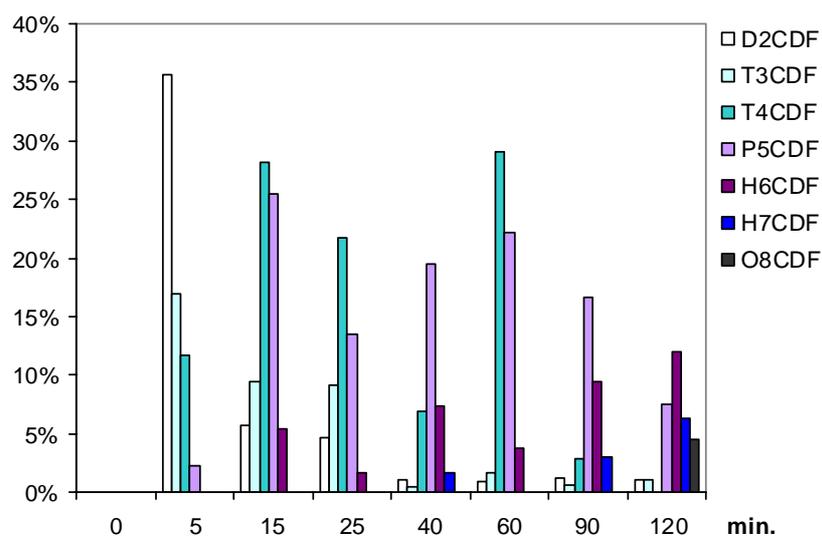


Fig. [3.83] - Rendements molaires de la somme de chaque congénère des PCDF formés lors de la chloration du dibenzofuranne en présence de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ à 350°C .

Des fluctuations importantes sont observées dans les rendements molaires des différents congénères. L'origine de ces incertitudes est probablement due au caractère « floconneux » du dibenzofuranne initial. Cet état solide particulier rend la pesée plus délicate et les quantités initialement introduites sont probablement plus difficilement maîtrisables. Les tendances générales peuvent toutefois être dégagées. La disparition du dibenzofuranne initial est totale dès les premières minutes du traitement thermique. La chloration du dibenzofuranne est beaucoup plus prononcée que celle de la 2-M1CDD. La formation de l'octachlorodibenzofuranne a été observée avec des rendements molaires de l'ordre de 5 %. Les réactions de chloration sont tellement rapides que les M1CDF ne sont même plus observables pour un temps de séjour de 5 minutes.

Les réactions de dégradation des PCDF sont beaucoup plus lentes que celles des PCDD. Pour un temps de séjour de 100 min., le rendement molaire global de la somme des PCDF est proche de 30 %. Dans le cas des PCDD, le rendement molaire de la somme des PCDD après 100 minutes est proche de 1 %.

III.E.4.b. Produits organiques formés lors de la dégradation thermique des PCDF.

Les évolutions temporelles des rendements molaires des trois produits observés à partir de la dégradation thermique du dibenzofuranne en présence de

CuCl_2 (tétrachloroéthène, le trichlorobenzène et l'hexachlorobenzène) sont tracés dans la figure [3.84]. Les points correspondant aux rendements molaires en tétrachloroéthène n'ont pas été reliés par une courbe de tendance car ils présentent des fluctuations importantes.

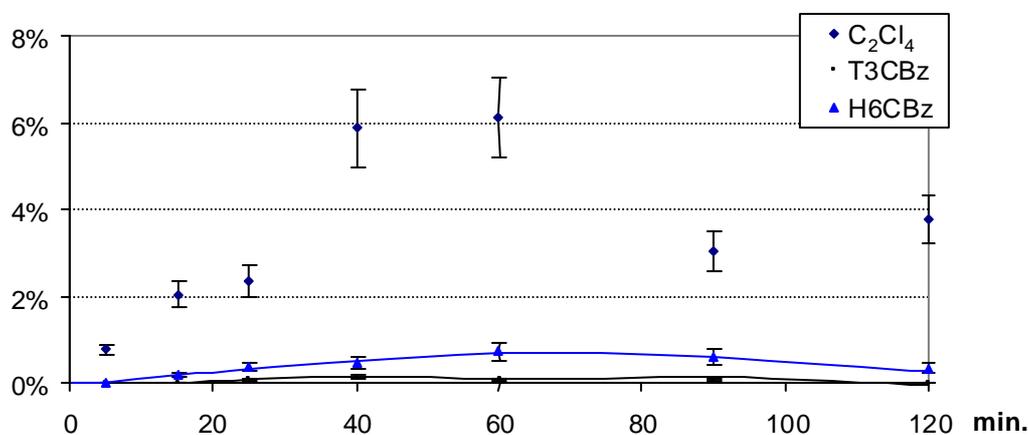


Fig. [3.84] - Evolutions temporelles des rendements molaires de C_2Cl_4 , du trichlorobenzène et de l'hexachlorobenzène formés lors de la dégradation thermique du DBF en présence de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ à 350°C .

Les rendements molaires des produits de dégradation des PCDF sont environ trois fois moins importants que ceux issus des PCDD. Le pentachlorobenzène, l'hexachloroéthane, le tétrachlorobutadiène et la tétrachlorocyclopentènedione n'ont pas été détectés à partir de la dégradation des PCDF.

La formation des PCDF résulte comme celle des PCDD (cf. III.B.4.c.), d'une compétition entre les réactions de chloration et de dégradation. Les réactions de dégradation des PCDF étant moins rapides, les réactions de chloration sont plus prononcées et permettent aux PCDF d'atteindre des degrés de chloration plus importants que les PCDD. Pour des temps de réaction équivalents, la dégradation des PCDF libère donc des quantités de produits moins importantes. La bonne stabilité thermique des PCDF par rapport aux PCDD est confirmée par nos expériences.

III.E.5. Proposition de mécanismes de dégradation des PCDD.

Deux chemins réactionnels pour la dégradation des PCDD ont été développés. Ils sont basés sur les travaux de Wörner et coll. (1999 et 2000) portant sur l'oxydation en phase gazeuse du dibenzofuranne. Il ne s'agit pour l'instant que

de propositions permettant d'expliquer la formation des composés observés dans nos conditions.

La figure [3.85] présente le chemin réactionnel menant à la formation des chlorobenzènes et la figure [3.86] le chemin réactionnel menant à la formation de la tétrachlorocyclopentènedione. Dans ces deux schémas, X désigne indifféremment un atome de chlore ou d'hydrogène et YH est une molécule quelconque possédant un atome d'hydrogène. Les molécules encadrées en pointillés sont des mésomères.

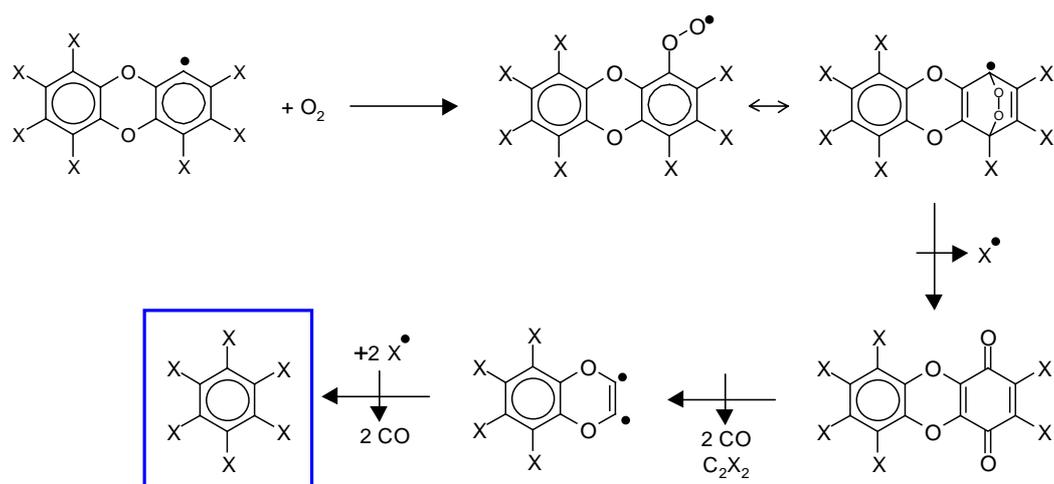
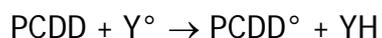
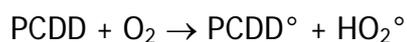


Fig. [3.85] - Proposition de mécanisme de dégradation des PCDD par formation d'un pont peroxydique et obtention des chlorobenzènes.

Les deux mécanismes présentés débutent avec un radical d'une polychlorodibenzodioxine. La formation de ce radical peut être due aux réactions suivantes :



Le développement de ces mécanismes est une première étape dans la compréhension des réactions de dégradation des PCDD/F. Il s'agit ici de mécanismes purement spéculatifs dont le premier but est de fournir une base pour la discussion sur les réactions mises en jeu.

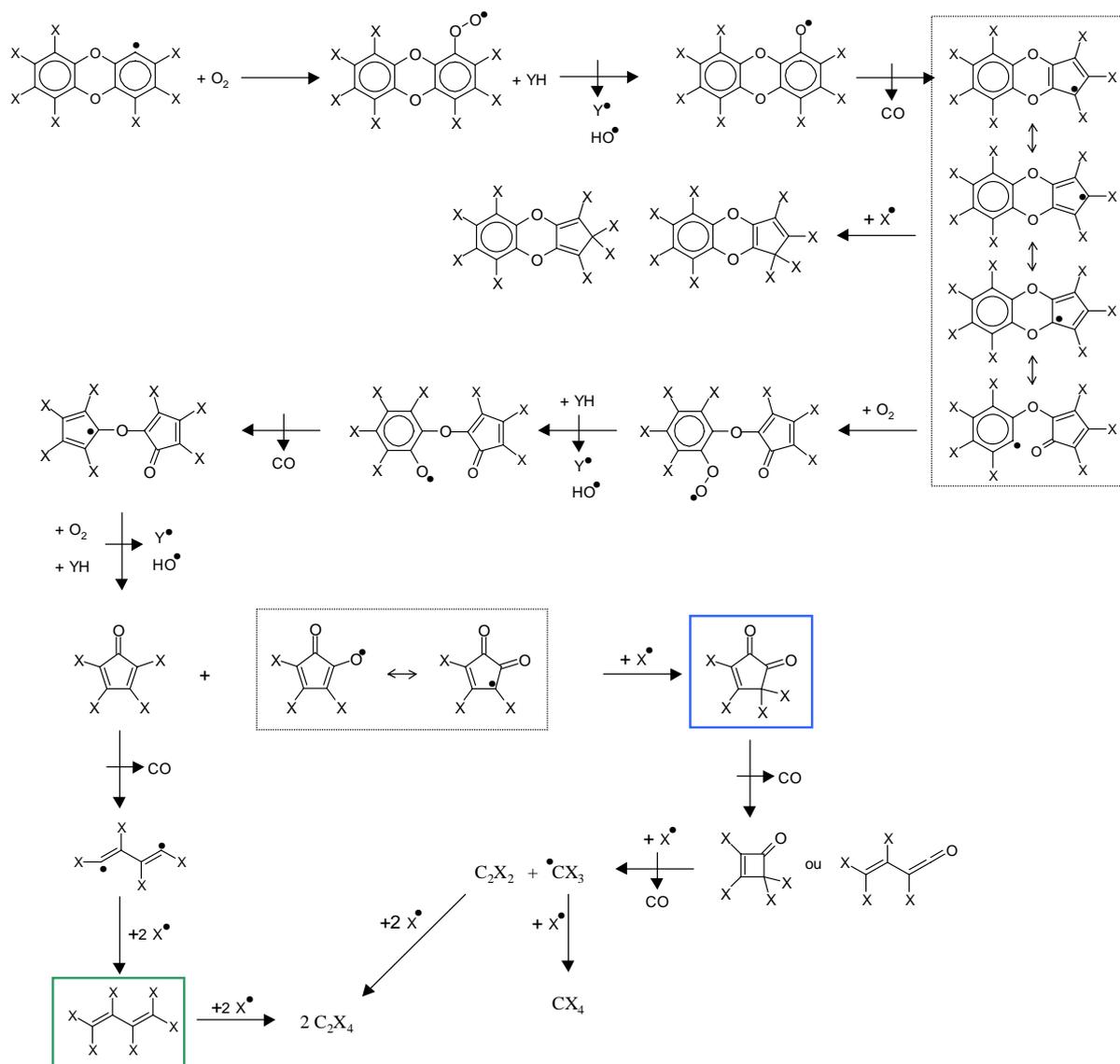


Fig. [3.86] - Proposition de mécanisme de dégradation des PCDD et obtention de la tétrachlorocyclopentènedione et de l'hexachlorobutadiène.

Les rôles des espèces cuivriques dans ces mécanismes sont difficiles à déterminer. A l'heure actuelle, aucune hypothèse ne peut être formulée quant à la nature des réactions promues ou catalysées par le cuivre ou d'autres métaux. La poursuite des travaux expérimentaux sur les PCDD, notamment en utilisant différents congénères et certaines conditions expérimentales (variation de la concentration en oxygène, en donneur d'hydrogène, en chlore...) pourrait apporter des informations complémentaires utiles au développement de ce type de mécanismes. La connaissance approfondie de ces mécanismes de dégradation pourrait à l'avenir contribuer à la mise au point de système de dépollution plus efficace.

III.E.6. Conclusion sur la dégradation thermique des PCDD/F.

Des informations expérimentales originales ont été obtenues sur les produits de dégradation thermique hétérogène des PCDD/F. Les composés suivants ont été identifiés à partir de l'O8CDD, de la 2-M1CDD et du DBF en présence de CuCl ou de CuCl₂ à 350°C : tétrachloroéthène, hexachloroéthane, tétrachlorobutadiène, polychlorobenzènes, tétrachlorocyclopentènedione et tétrachlorohydroquinone.

La formation des chlorobenzènes et celle de la tétrachlorocyclopentènedione suivraient deux voies parallèles.

Le tétrachloroéthène est le produit organique majoritaire de la dégradation. CO et CO₂ sont les produits inorganiques majoritaires.

Les PCDF ont une résistance beaucoup plus importante à la dégradation thermique hétérogène dans nos conditions que les PCDD.

La mise en évidence expérimentale de la formation des chlorobenzènes à partir des PCDD/F est tout particulièrement intéressante. Les corrélations observées entre les concentrations de chlorobenzènes et celles des PCDD dans certaines installations industrielles (cf. I.B.5.) sont actuellement principalement expliquées par l'existence de réactions de formation par synthèse hétérogène et de novo. A la lumière de nos travaux expérimentaux, la corrélation entre ces deux familles d'espèces dans les procédés industriels pourrait également s'expliquer par les réactions de destruction des PCDD/F.

III.F. Résultats préliminaires sur l'inhibition de la formation des PCDD par l'urée.

L'inhibition primaire de la formation des PCDD/F par ajout de composés chimiques est une technique d'abattement séduisante à double titre. Elle permet d'une part, d'éviter l'accumulation et la complication d'installations de post-combustion coûteuses et d'autre part, la diminution des concentrations en polluants dans les résidus solides de la combustion. De nombreuses études ont déjà été entreprises à ce sujet (cf. I.E.).

La réactivité du système réactif 2CP et CuCl_2 étant *relativement* bien connue, il nous a semblé intéressant d'étudier l'impact de l'ajout d'un inhibiteur chimique. Nos recherches ont été focalisées sur la découverte des modes d'action de ces composés et également sur la formation secondaire de composés non désirés.

Notre choix s'est porté sur l'urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) pour de multiples raisons. Il s'agit d'un composé dont les propriétés inhibitrices ont déjà fait l'objet de nombreuses études, tant au laboratoire que sur le terrain mais sans que son mécanisme d'action ait été clairement identifié. Ce composé est également non toxique, peu onéreux. Finalement, l'urée fait l'objet d'une utilisation à l'échelle industrielle sur une chaîne d'agglomération de l'usine Sollac à Dunkerque, étude entreprise avec l'aide financière de l'ADEME.

Conditions expérimentales.

Les conditions suivantes ont été appliquées :

- 2CP 2 mg par tube,
- 5 mg de CuCl_2 , 2 H_2O par tube,
- température de 350°C ,
- temps de séjour fixé à 10 min,
- masse d'urée de 0,2 à 1,5 mg par tube.

L'urée employé est fourni par Sigma Aldrich, pureté 99%. Il ne subit aucun pré-traitement avant utilisation.

Ces conditions correspondent à l'obtention optimale des PCDD à partir du 2CP et de CuCl_2 , 2 H_2O à 350°C (cf. figure [3.09]).

III.F.1. Inhibition de la formation des PCDD.

La figure [3.87] présente le rendement molaire en PCDD en fonction de la quantité d'urée ajoutée par tube pour un traitement de 10 min. à 350°C (2CP/CuCl₂).

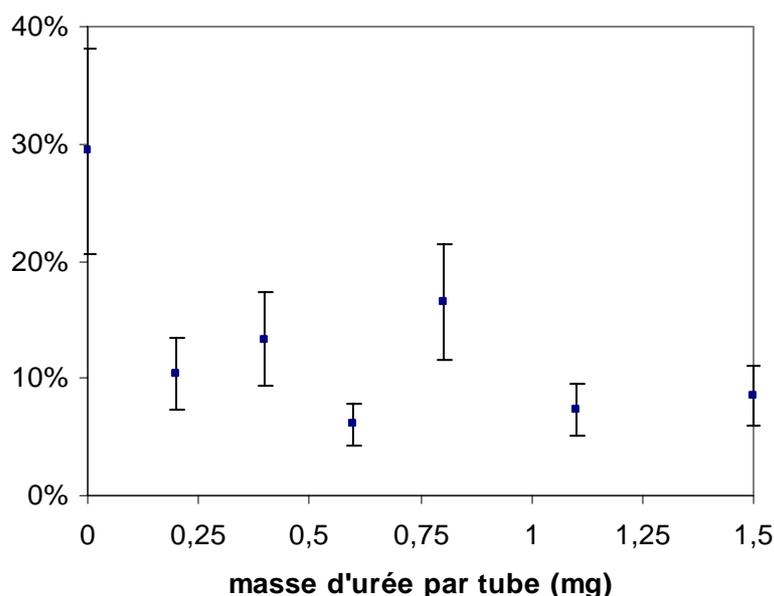


Fig. [3.87] - Rendement molaire de la somme des PCDD en fonction de la quantité d'urée ajoutée par tube. [350°C - 10 min. - 2CP - CuCl₂]

Comparé au rendement molaire en PCDD sans urée (30 %), l'ajout d'urée apporte une inhibition moyenne de 60 % (inhibition maximale de 75 %). L'impact de la quantité d'urée sur l'inhibition n'est pas significative, la déviation des valeurs des rendements molaires en présence d'urée est d'environ 35 %. Une quantité aussi faible que 0,2 mg est suffisante pour inhiber fortement la formation des PCDD dans nos conditions opératoires. La poursuite de cette étude en utilisant des masses plus faibles pourrait être intéressante. Cependant, la balance de précision utilisée au laboratoire ne permet pas de réaliser des pesées inférieures à 0,2 mg. Pour ce faire, nous devrions changer le protocole expérimental, par exemple en opérant par dilution de l'urée dans de l'eau et par l'ajout de volumes connus.

La figure [3.88] présente les rendements molaires pour la somme des congénères de PCDD en fonction de la quantité d'urée introduite par tube.

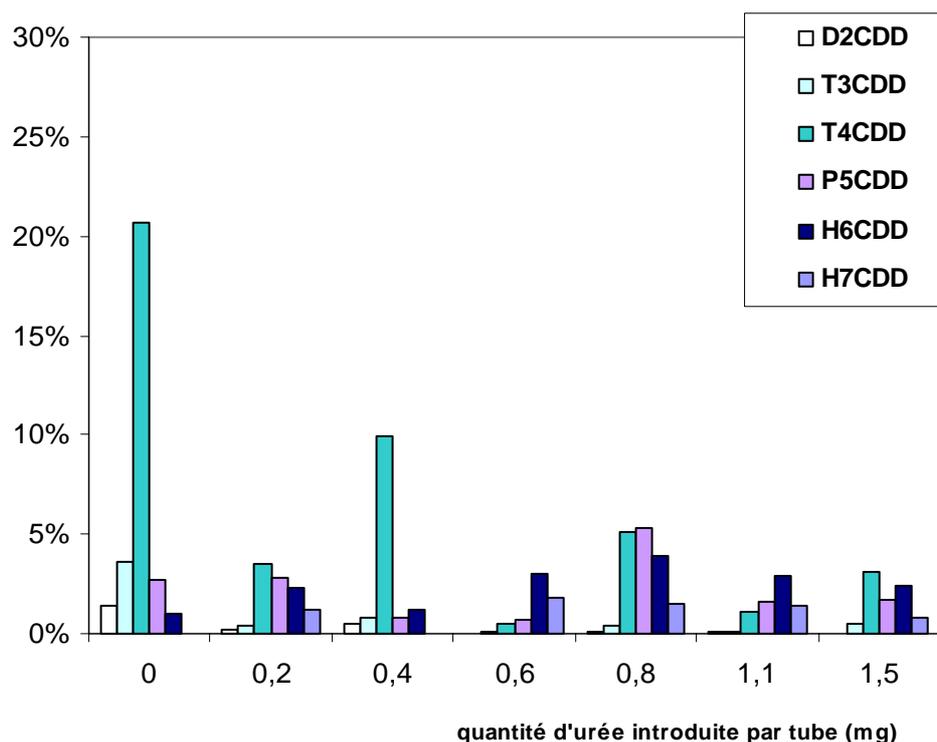


Fig. [3.88] - Rendements molaires de la somme de chaque congénère en fonction de la quantité d'urée introduite par tube [350° C - 10 min. - 2CP - CuCl₂]

L'inhibition de la formation des PCDD par ajout d'urée est accompagnée d'un déplacement des PCDD formées vers les congénères les plus chlorés, favorisant ainsi la diminution du facteur équivalent de toxicité lors de l'analyse des 17 congénères toxiques. D'autres auteurs ont également observé ce phénomène avec d'autres inhibiteurs. Pandelova et coll. (2005) ont étudié l'inhibition de la formation des PCDD/F à partir d'un mélange de déchets ménagers, de PVC et de charbon. Une augmentation de la quantité des inhibiteurs NH₄SO₄ ou (NH₄)₂S₂O₃ (de 1 à 10 %) a induit une augmentation de l'inhibition de la formation des PCDD/F et une augmentation du degré de chloration des PCDD/F observés. De même, Palladas et coll. (2004) ont observé parallèlement à l'inhibition une augmentation du degré de chloration des PCDD/F lors d'un ajout de soufre à la combustion de déchets modèles.

Lors de notre étude, une assez forte dispersion dans les distributions en congénères a été observée. L'urée a été utilisée sans aucun pré-traitement. Le broyage de l'urée avant utilisation aurait été judicieux et aurait pu permettre de minimiser les variations expérimentales. L'utilisation d'urée solubilisée dans de l'eau devrait éviter à l'avenir ce genre de problèmes. Cette dispersion des mesures

est particulièrement visible pour les points correspondant à 0,4 mg d'urée sur les figures [3.88] et [3.89].

III.F.2. Impact de l'urée sur la formation des produits de décomposition des PCDD.

La figure [3.89] présente les rendements molaires obtenus pour chaque chlorobenzène et leurs sommes en fonction de la quantité d'urée introduite par tube.

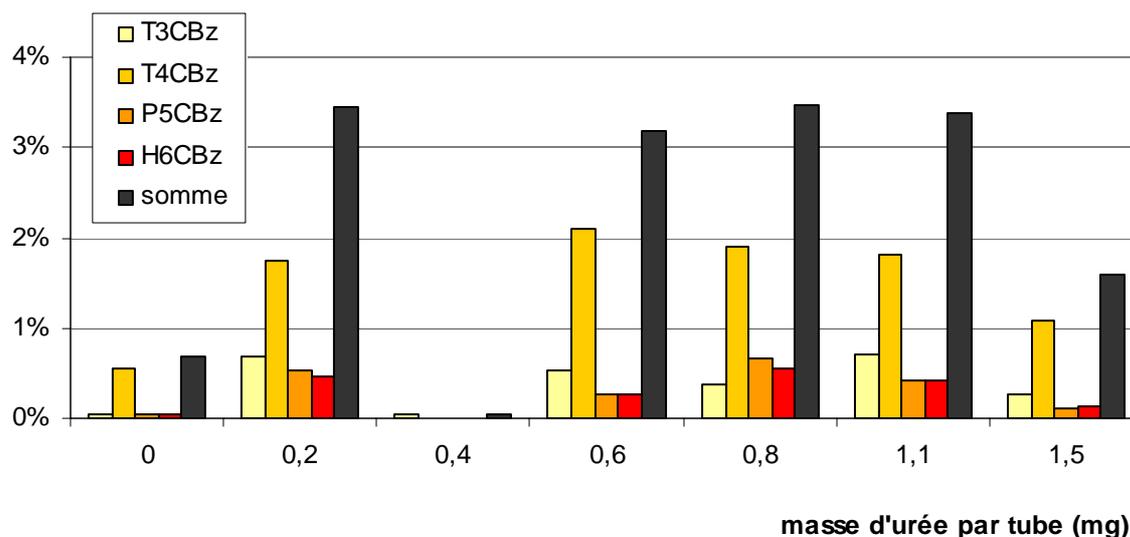


Fig. [3.89] - Rendements molaires des tri-, tétra-, penta-, hexachlorobenzène et de la somme des chlorobenzènes en fonction de la quantité d'urée par tube. (350°C - 10 min. - 2CP - CuCl₂).

Indépendamment de la quantité d'urée (à l'exclusion du point correspondant à 0,4 mg qui paraît aberrant), la formation des chlorobenzènes semble favorisée. Le rendement molaire de la somme des chlorobenzènes a été multiplié d'un facteur 2 à 6 en présence d'urée. Le profil de chloration est relativement semblable quelle que soit la quantité d'urée.

La promotion de la formation des chlorobenzènes peut suggérer que l'urée n'agit pas en tant qu'inhibiteur de la formation des PCDD/F mais plutôt en tant qu'agent de promotion de la destruction des PCDD/F. Dans cette hypothèse, l'utilisation du terme d'inhibition primaire (avant la formation du polluant) serait erronée.

La figure [3.90] présente les évolutions temporelles des rendements molaires en tétrachloroéthène et en tétrachlorocyclopentènedione en fonction de la quantité d'urée ajoutée par tube (350°C - 10 min. - 2CP - CuCl₂).

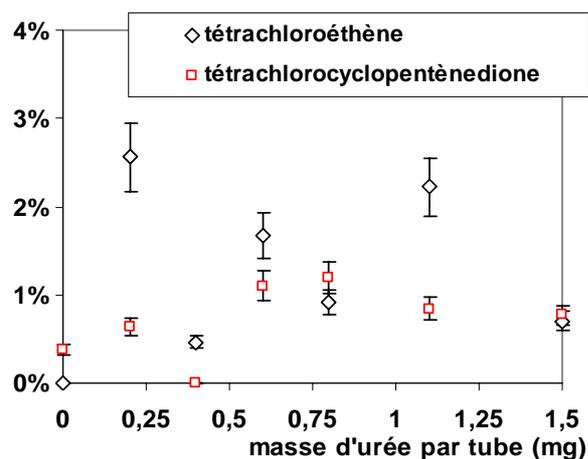


Fig. [3.90] - Evolution temporelle des rendements en tétrachloroéthène et en tétrachlorocyclopentènedione en fonction de la masse d'urée introduite par tube. (350°C - 10 min. - 2CP - CuCl₂).

Une forte dispersion dans les valeurs expérimentales est observée sur les rendements molaires de ces deux espèces. Un paramètre expérimental mal maîtrisé en est probablement la cause (broyage de l'urée ?). La promotion des formations de C₂Cl₄ et de C₅Cl₄O₂ en présence d'urée semble toutefois se dégager comme tendance générale. .

III.F.3. Formation de produits secondaires.

L'analyse de la phase gazeuse de tubes scellés (urée, 2CP, CuCl₂) après traitement thermique met en évidence la formation de N₂O (cf. figure [3.91]).

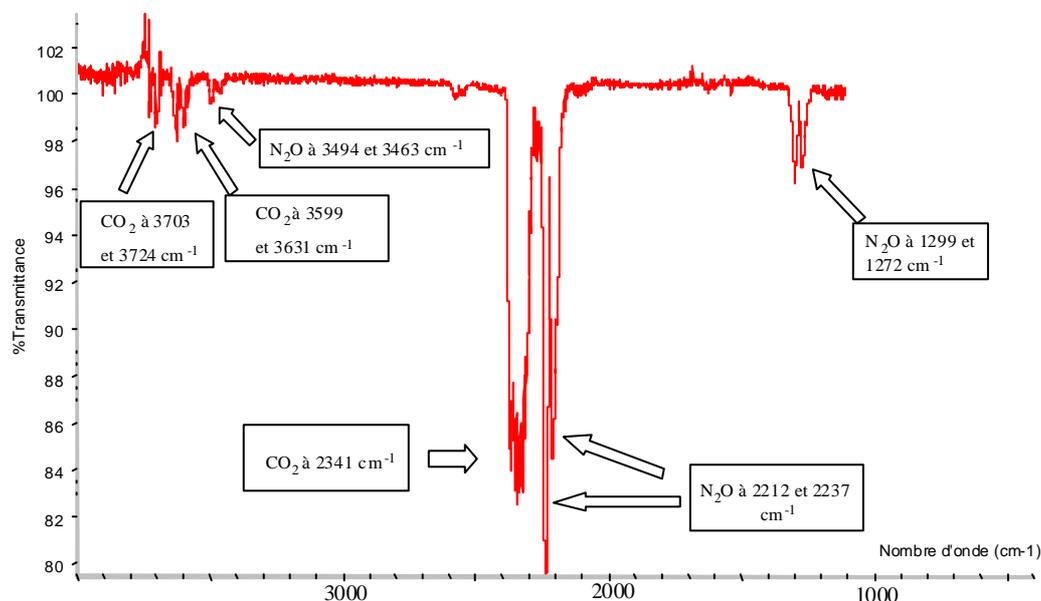


Fig. [3.91] - Spectre infrarouge d'un prélèvement de phase gazeuse d'un tube (350°C - 10 min. - 0,7 mg urée - 5 mg CuCl₂ 2 H₂O - 2 mg 2CP).

La formation d'oxyde d'azote en tant que sous produit de l'inhibition de la formation des PCDD peut constituer un facteur limitant au développement industriel de ce procédé d'inhibition. Aucune mesure quantitative n'a été réalisée à l'heure actuelle pour déterminer les quantités produites en fonction de la masse d'urée. Il est probable que N_2O provient des réactions de décomposition thermique de l'urée.

Aucun composé organique présentant des fonctions azotés n'a été détecté dans nos conditions (dans la phase gazeuse et dans les solutions de nettoyage des parois internes des tubes).

III.F.4. Conclusion sur l'inhibition par l'urée.

L'inhibition de la formation des PCDD par l'urée dans nos conditions expérimentales a atteint 75 % au maximum. L'influence de la quantité d'urée n'est pas significative, il est probable qu'un palier dans l'effet inhibiteur soit atteint dès 0,2 mg d'urée par tube. La promotion de la formation des produits de dégradation des PCDD/F a été observée. L'urée pourrait favoriser les réactions de destruction des PCDD/F plutôt que d'inhiber les réactions de formation de ces produits. La formation de N_2O a été observée mais non quantifiée.

Ces travaux exploratoires sur l'inhibition chimique sont prometteurs. Les causes de l'effet inhibiteur ne sont pas encore élucidées. La poursuite de ces travaux expérimentaux devrait apporter de nouveaux éléments de compréhension.

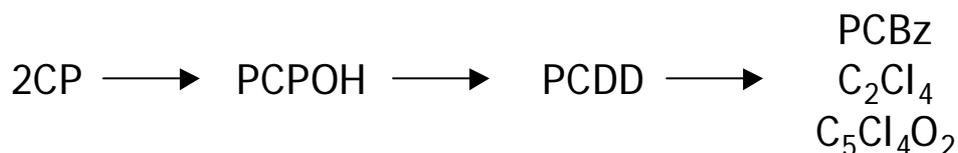
III.G. Conclusion générale sur la synthèse par précurseurs.

Dans un premier temps, nos conclusions sur l'étude bibliographique ont permis de choisir pour la thèse une approche expérimentale originale. Face à la complexité des réactions mises en jeu lors de la synthèse hétérogène par précurseurs, l'utilisation de systèmes simplifiés s'est imposée. La compréhension globale des mécanismes de formation des PCDD/F passe nécessairement par le dosage de tous les produits de la réaction. Enfin, l'étude des processus de dégradation des PCDD/F est indissociable de l'étude de leur processus de formation.

En tenant compte de ces remarques, notre étude sur la synthèse hétérogène par précurseurs a porté sur des systèmes-modèles simples rendus de plus en plus complexes : 2CP seul, 2CP/CuCl₂, 2CP/CuCl, 2CP/oxyde ou 2CP/CuCl₂/oxyde. Le dosage de toutes les espèces organiques détectables dans nos conditions expérimentales a été effectué. Enfin, des temps de séjour ont été étudiés dans une large gamme pour mettre en évidence les réactions de dégradation des espèces formées.

Nos premières remarques concernent le système 2CP/CuCl₂ étudié pour une température de 350°C. La dégradation thermique du 2CP est totalement bouleversée par un ajout de chlorure cuivrique. Les réactions homogènes en phase gazeuse, observables avec le 2CP seul, ne peuvent plus avoir lieu car le 2CP est rapidement converti par CuCl₂.

Pour le système 2CP/CuCl₂, les étapes suivantes ont été identifiées :



La formation des polychlorobenzènes en tant que produits de dégradation hétérogène des PCDD est un fait nouveau, jamais décrit dans la littérature. La réalisation d'expériences de dégradation thermique de l'O8CDD et de la 2-M1CDD a permis de vérifier ce résultat expérimental. La formation de PCBz a également été observée, dans une moindre mesure, lors de la dégradation thermique des PCDF. Les concentrations en chlorobenzènes et en PCDD/F dans les installations industrielles sont en effet souvent bien corrélées malgré le fait que les PCBz sont de très médiocres précurseurs de dioxines. Le lien mis en évidence dans nos travaux entre ces deux familles peut expliquer de façon plus satisfaisante cette corrélation.

L'utilisation de systèmes chimiques différents (avec ou sans cuivre, avec ou sans oxyde) mais dans des conditions expérimentales identiques (température et temps de séjour identiques) a permis d'obtenir un ensemble de données expérimentales très important. A partir de ces données, des corrélations linéaires entre les rendements molaires en PCDD et ceux en PCPOH et entre les rendements molaires des produits de dégradation des PCDD (PCBz, tétrachloroéthène et tétrachlorocyclopentènedione) et ceux des PCDD ont permis de confirmer les filiations entre ces différentes espèces. Il en découle notamment que l'étape de chloration du 2CP pour former les PCPOH est l'étape déterminante pour la formation des PCDD. De ce fait, une inhibition de la formation des PCPOH permet en cascade une inhibition de la formation des PCDD et de celle des PCBz. L'ajout d'oxydes dans le système 2CP/CuCl₂ modifie la réactivité du système par ce biais.

Concernant l'utilisation de CuCl et de CuCl₂, la différence majeure mise en évidence concerne la capacité de chloration, largement supérieure pour CuCl₂. A partir d'une même quantité initiale de PCPOH, les capacités de promotion des réactions de formation et de destruction des PCDD sont similaires pour les deux espèces. Toutefois, en permettant une formation accentuée des PCPOH par rapport à CuCl, CuCl₂ favorise également la formation de quantités beaucoup plus importantes de PCDD et de PCBz.

Le dosage de CO et de CO₂ nous a permis de proposer des bilans-carbone, informations jamais publiées à notre connaissance dans les travaux sur les mécanismes de formation hétérogène des PCDD/F. Pour des temps de séjour longs, les oxydes de carbone représentent la majeure partie du carbone dosé. Des déficits dans les bilans-carbone ont été mis en évidence pour des temps de séjour courts. L'hypothèse la plus probable serait que des espèces de masses moléculaires très élevées (produits de condensations, voire des suies) se forment dans nos conditions expérimentales.

L'inhibition de la formation des PCDD (jusqu'à -75 %) par ajout d'urée a été observée dans nos conditions expérimentales sur le système 2CP/CuCl₂. La formation de N₂O a été montrée en parallèle à l'inhibition. Il ne s'agit actuellement que de résultats préliminaires et une étude plus complète, notamment en fonction du temps de séjour et en maîtrisant mieux l'apport d'urée, sera nécessaire pour comprendre les mécanismes de cette inhibition.

Partie IV.

SYNTHESE DE NOVO

(étude préliminaire)

III.A. Etude préliminaire en tubes scellés.

III.B. Utilisation du réacteur à lit fixe.

III.C. Conclusions et perspectives sur la synthèse de novo.

Dans ce chapitre, nous présentons les travaux préliminaires réalisés sur la synthèse de novo (SdN). En dépit du temps limité imparti à cette thèse, il nous a paru intéressant d'entreprendre quelques études expérimentales sur cette voie hétérogène de formation des dioxines considérée comme prédominante pour certains procédés industriels. Les résultats obtenus sont encourageants et mériteraient d'être approfondis et développés dans des investigations ultérieures.

IV.A. ETUDE PRELIMINAIRE EN TUBES SCELLES.

Dans une première approche, nous avons opéré en tubes scellés afin de mettre à profit l'expérience acquise lors de l'étude de la synthèse par précurseurs.

IV.A.1. Conditions expérimentales.

La technique des tubes scellés est décrite dans la partie II.A.2. Le carbone utilisé provient de Sigma-Aldrich : il s'agit du carbone activé Darco G60, ayant une granulométrie de 100 mesh. Avant tout usage, les grains de carbone subissent un lavage au dichlorométhane à l'aide d'un sohxlet pendant une dizaine d'heures afin d'éliminer les éventuelles impuretés organiques qu'ils contiennent. Sur le plan opératoire, 1 mg de carbone activé a été introduit par tube, ce qui correspond à une richesse proche de 1. Des essais ont également été effectués avec des quantités de carbone plus importantes (jusqu'à 10 mg de carbone par tube). CuCl_2 a été ensuite ajouté et mélangé mécaniquement au carbone. Diverses concentrations massiques de CuCl_2 (jusqu'à 10 %) ont été réalisées. Toutes les expériences ont été entreprises à 350°C.

IV.A.2. Composés identifiés.

Les expériences, conduites à 350°C, avec le système « carbone activé/ chlorure cuivrique » ont permis de mettre en évidence la formation de penta- et d'hexachlorobenzène uniquement sous forme de traces (non quantifiées). Aucun congénère de PCDD/F n'a pu être détecté, quelles que soient les conditions expérimentales employées (variation du temps de séjour et de la quantité de chlorure cuivrique).

La masse maximale de carbone, utilisable pour rester dans des conditions de richesse proche de 1 (≈ 1 mg) étant très faible, les quantités attendues de PCDD/F sont probablement elles-mêmes faibles, ce qui ne facilite ni leur identification ni

leur quantification. Pour ces raisons, l'utilisation de la technique des tubes scellés pour l'étude de la SdN a été abandonnée au profit de celle du réacteur à lit fixe, qui permet l'emploi de quantité de carbone beaucoup plus importante.

IV.B. UTILISATION DU REACTEUR A LIT FIXE.

IV.B.1. Conditions expérimentales.

Le montage expérimental employé est décrit dans la partie II.B. Le carbone activé (Sigma-Aldrich, Darco G60, 100 mesh) a tout d'abord été tamisé. Pour les expériences, la tranche granulométrique sélectionnée correspond pour des raisons pratiques à la tranche la plus abondante (30 à 60 μm). Après tamisage, le carbone activé a été nettoyé par trois extractions accélérées par solvant successives (dichlorométhane, 100 bars, 200°C, 10 minutes). Pour les expériences conduites avec du cuivre, le carbone activé et $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ont été mécaniquement mélangés dans un mortier. Pour chaque expérience, 200 mg de matrice solide sont mis en place dans le réacteur à lit fixe entre deux bouchons de laine de verre de 100 mg chacun. La partie active du lit fixe présente une longueur d'environ 1 cm.

Programmation en température.

Après installation du réacteur dans le four, à température ambiante, on applique au four la programmation de température suivante :

- montée jusqu'à 110°C, + 30°C/min.,
- maintien à 110°C, pendant 10 min.,
- montée jusqu'à 350°C, + 30°C/min.,
- maintien à 350°C.

Pendant toute la durée des expériences, le réacteur est balayé par un flux d'air reconstitué (20 % en oxygène, pureté 99,999 %) ayant un débit volumique de 150 mL/min.

Pression en amont du réacteur à lit fixe.

La pression en amont du réacteur a été mesurée par une jauge Keller (gamme 0-3 Bars). Sa valeur, relevée à intervalles réguliers, est portée en fonction du temps de séjour sur la figure [4.01].

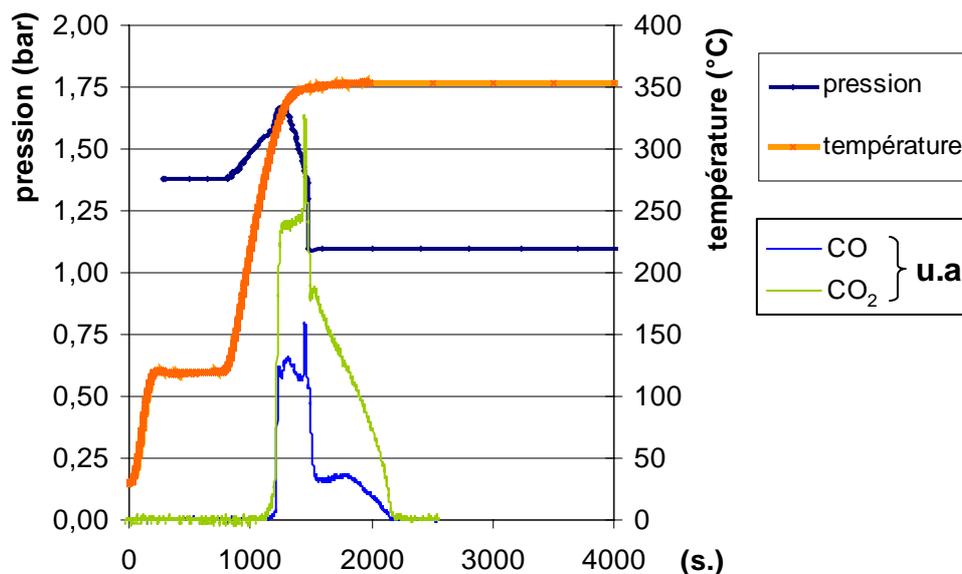


Fig. [4.01] - Evolution de la pression en amont du réacteur à lit fixe en fonction du temps de séjour (les profils de concentration de CO et de CO₂ sont reportés sans unité à titre de repère).

L'examen de la figure [4.01] montre que l'augmentation de pression observée en amont du réacteur suit d'abord l'élévation de la température appliquée au réacteur en raison de la dilatation volumique subie par l'écoulement gazeux traversant le lit fixe. L'apparition de l'oxydation du carbone, signalée par la production de CO et CO₂, se manifeste également par une élévation de la pression. En fin d'oxydation du carbone, la résistance à l'écoulement générée par le carbone ayant disparu, la pression subit alors une diminution brutale et tend à se stabiliser à une valeur proche de la pression atmosphérique. On constate que la variation temporelle de la pression observée en amont du réacteur, dont l'écart maximum avoisine 0,6 bar, reste relativement faible.

IV.B.2. Oxydation du carbone.

IV.B.2.a Profils de concentration de CO et de CO₂.

Afin de caractériser les phénomènes d'oxydation du carbone au cours du temps, les signaux délivrés par l'analyseur CO/CO₂ (Cosma) ainsi que le signal fourni par le thermocouple repérant la température appliquée au réacteur, sont acquis et traités simultanément sur ordinateur. La figure [4.02] présente les concentrations relatives (en % vol.) de CO et CO₂ en fonction du temps pour une expérience réalisée avec 200 mg de carbone activé et 12,5 mg de CuCl₂ · 2 H₂O (équivalent en masse à 5 % en CuCl₂) et l'évolution temporelle de la température.

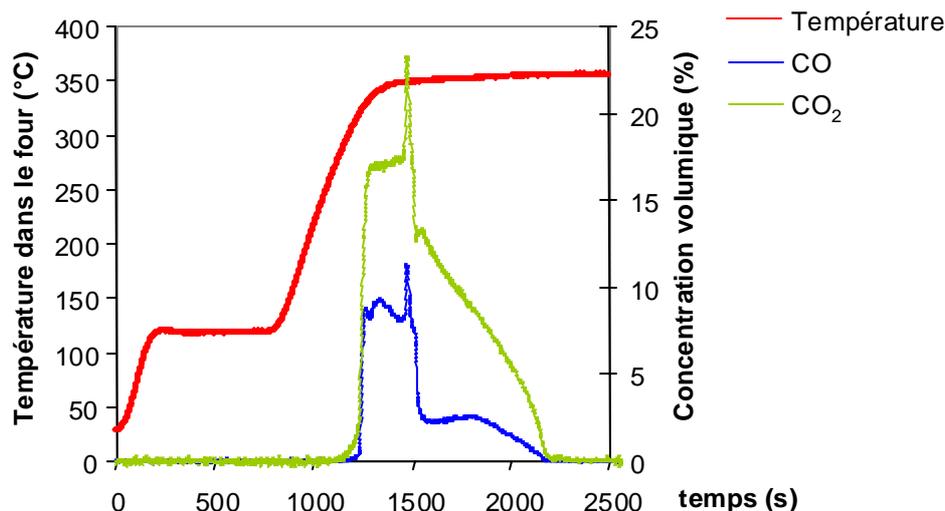


Fig. [4.02] - Evolution temporelle des concentrations relatives (% vol.) de CO et de CO₂ et celle de la température du four.

200 mg de carbone activé et 12,5 mg de CuCl₂ · 2 H₂O - T_{finale} = 350°C

Connaissant le débit et la concentration volumique en CO_x, il est possible d'estimer, en première approximation, la quantité totale de carbone oxydé. Pour l'expérience décrite précédemment, la quantité totale de carbone oxydé sous forme de CO et de CO₂ est d'environ 170 mg (CO₂ : 130 mg et CO : 40 mg), mettant en évidence un déficit apparent de 30 mg environ, soit 15 % de la quantité initiale. En fait, bien qu'il reste dans le réacteur un dépôt de carbone imbrûlé de l'ordre de quelques milligrammes, la conversion en bilan-carbone des composés organiques collectés (cf. IV.B.3.) ne permet pas d'expliquer le déficit observé. Nous supposons que cette différence résulte très probablement des approximations réalisées pour l'estimation du bilan-carbone. En effet, pour ce calcul, nous avons fait l'hypothèse que la pression et le débit ne variaient pas au cours de la réaction (1 bar, 150 mL/min.), ce qui ne correspond pas exactement à la réalité (cf. figure [4.01]).

Par ailleurs, il est intéressant de constater que la concentration volumique en dioxygène utilisée pour l'oxydation est d'environ 21 % (quantité de dioxygène utilisée = concentration volumique de CO₂ + 0,5 x concentration volumique de CO). La quantité de dioxygène pénétrant dans le réacteur à lit fixe apparaît donc comme étant le facteur déterminant la vitesse d'oxydation du carbone activé. Le pic d'oxydation observé à environ 1500 secondes correspondrait à l'utilisation d'une concentration volumique en dioxygène de l'ordre de 28 %. Pour atteindre localement cette concentration en dioxygène, il est nécessaire de supposer l'intervention d'oxygène chimisorbé, à moins que les pics de concentration observés en oxydes de carbone résultent d'une élévation brutale de la température

due à l'apparition de la combustion hétérogène du carbone qui provoquerait simultanément un relargage d'oxydes de carbone adsorbés.

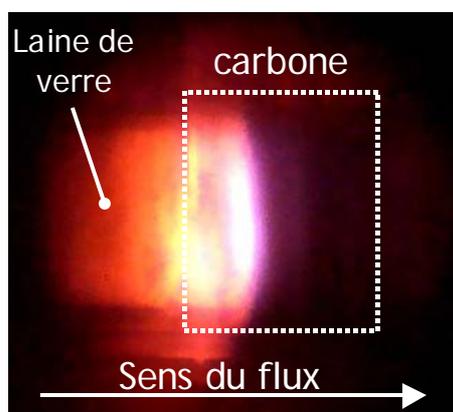


Photo [4.01] - Front incandescent de la combustion hétérogène du carbone activé en présence de CuCl_2 sous air à 350°C .

Le carbone s'oxyde selon la réaction exothermique suivante ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; $\Delta H^\circ = -394 \text{ kJ/mol}$; Schwartz et Stieglitz, 1992). Plusieurs mesures de la température ont été réalisées avec des thermocouples directement insérés dans le carbone activé. Une température maximale de 650°C a été mesurée au début de l'oxydation. Durant l'oxydation, la surface du carbone en amont du réacteur est incandescente (cf. photo [4.01]). Ceci implique probablement une température en surface du carbone plus importante que 650°C .

En absence de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, seule une très faible production de CO_2 est observée à 350°C (concentration volumique constante et inférieure à 0,5 %). Ce fait est en accord avec l'étude bibliographique sur l'oxydation du carbone par des composés cuivrés (cf. I.D.1.). La présence d'espèces cuivrées favorise l'abaissement de la température d'allumage de la combustion hétérogène du carbone.

IV.B.2.b. Formation des oxydes de carbone : essais de répétabilité.

Afin d'évaluer la répétabilité des expériences de SDN, nous avons effectué une série de huit expériences réalisées dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible. Pour chaque expérience, nous avons suivi l'évolution temporelle de la concentration des oxydes de carbone et utilisé ces profils de concentration comme indicateurs de la reproductibilité des phénomènes d'oxydation étudiés ((fig. [4.03] et [4.04]).

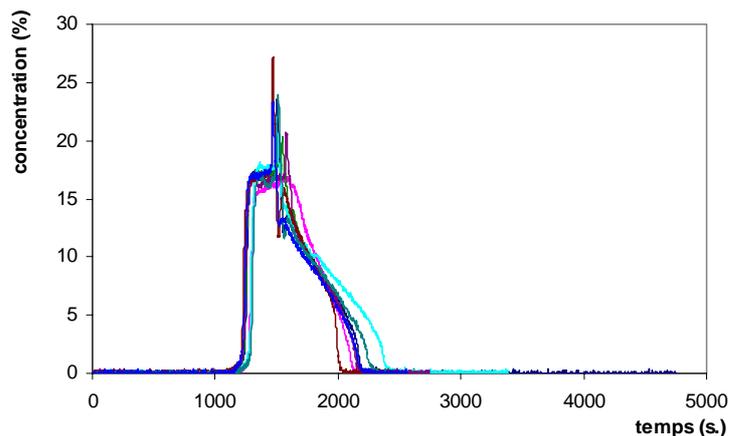


Fig. [4.03] - Huit courbes d'évolution temporelle de la concentration relative de CO_2 . Oxydation du carbone activé en présence de CuCl_2 (5 %) à 350°C .

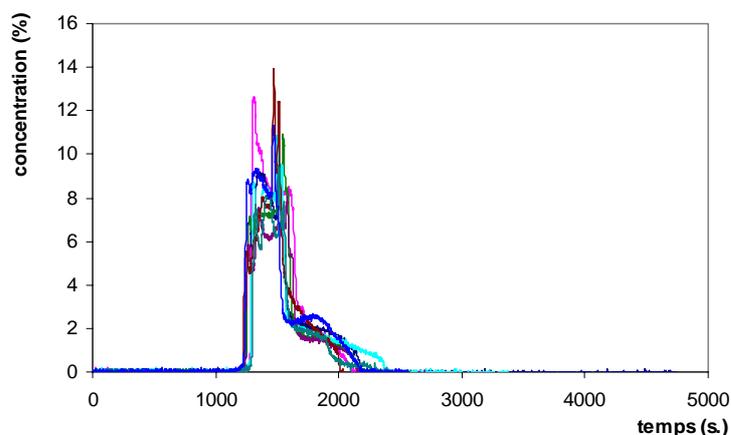


Fig. [4.04] - Huit courbes d'évolution temporelle de concentration relative de CO . Oxydation du carbone activé en présence de CuCl_2 (5 %) à 350°C .

Les courbes tracées sur les figures [4.03] et [4.04] montrent que les profils de concentration de CO et de CO_2 caractérisant les phénomènes d'oxydation du carbone en fonction du temps sont relativement bien reproductibles. La quantité totale de carbone présente sous forme de CO_2 est en moyenne de 127 mg (écart type relatif 6 %) et sous forme de CO de 41 mg (écart type relatif 11 %). Le déficit en carbone est donc proche de 15 % en moyenne pour toutes les expériences.

IV.B.3. Formation des composés organiques volatils.

IV.B.3.a. Analyse en ligne des composés organiques volatils.

Le montage décrit dans la partie II.C.4. a été utilisé pour analyser en ligne par chromatographie en phase gazeuse, les composés organiques gazeux libérés par le lit fixe. Trois expériences ont été réalisées avec prélèvements en ligne de la phase gazeuse. Les conditions expérimentales sont celles décrites dans la partie IV.B.1. Pour ces expériences, la concentration en $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a été fixée à 2 %.

Parmi une dizaine de pics chromatographiques obtenus, seuls quatre ont pu être identifiés. Il s'agit, respectivement dans l'ordre croissant des temps de rétention, d'un isomère du tétrachlorobenzène, du pentachlorobenzène, de l'hexachlorobenzène et du tétrachloroéthène. Leurs profils temporels sont reportés sur les figures [4.05] et [4.06]. Les identifications ont été effectuées d'après les analyses des produits condensés dans le piège froid et par injection à la seringue à gaz (1 mL) en CG/SM de la phase gazeuse en sortie de réacteur.

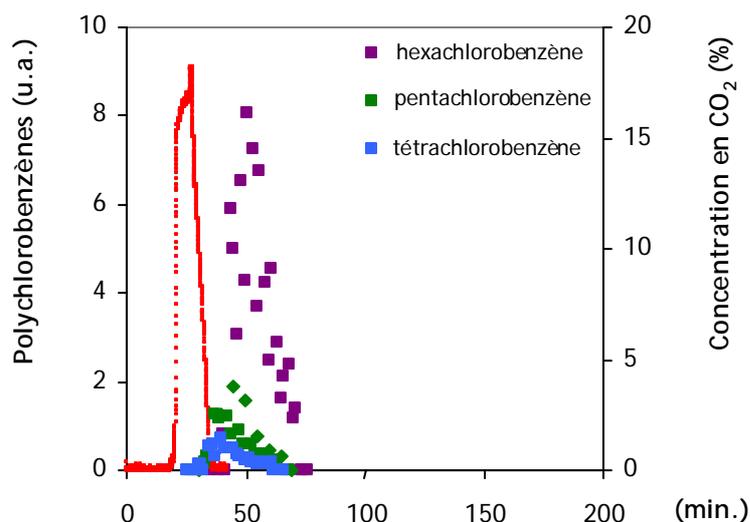


Fig. [4.05] - Profils temporels de concentration des polychlorobenzènes (tétra-, penta- et hexa). 200 mg de carbone activé, CuCl₂ 2 H₂O (2 %). 350° C. En rouge : profil de concentration de CO₂

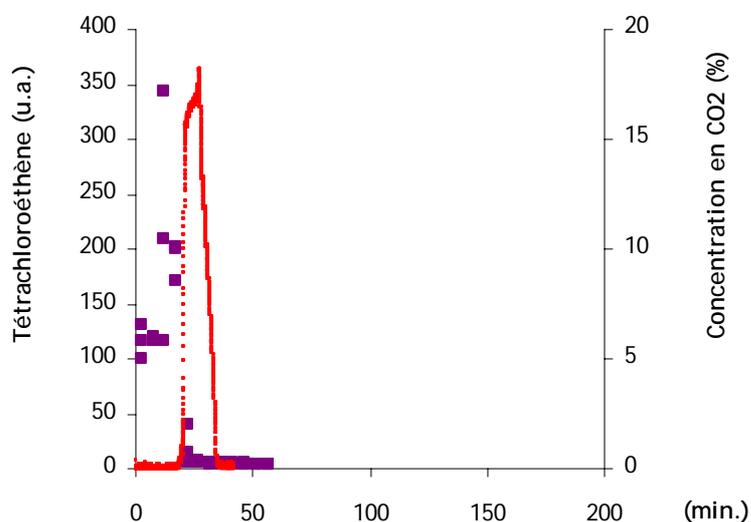


Fig. [4.06] - Profil temporel de concentration du tétrachloroéthène. 200 mg de carbone activé, CuCl₂ 2 H₂O (2 %). 350° C. En rouge : profil de concentration de CO₂

L'examen des profils obtenus en fonction du temps de séjour montre que les polychlorobenzènes sont formés après l'oxydation du carbone activé (fig. [4.05]). Leurs concentrations maximales sont observées en fonction du temps selon l'ordre croissant suivant : T4CBz < P5CBz < H6CBz. Si l'on se reporte aux mécanismes proposés pour la SdN (cf. I.C.5.), on constate que ce résultat est inattendu car la

libération des composés organiques devrait se produire lors de l'oxydation de la matrice carbonée.

Contrairement à la formation des chlorobenzènes, la formation du tétrachloroéthène démarre dès les premières minutes du traitement thermique. Sa concentration est maximale juste avant « l'allumage » du carbone et devient nulle peu de temps après le début de l'oxydation. C_2Cl_4 paraît être le composé organique majoritairement formé par la SdN dans nos conditions expérimentales.

Par ailleurs, la récupération (par lavage avec 20 mL de dichlorométhane) des composés organiques déposés dans le réacteur et le piège froid a également été réalisée. Le solvant de nettoyage a été totalement évaporé et le résidu sec repris par 100 μ L de dichlorométhane. Les analyses des solutions issues du nettoyage de réacteurs pour différents temps de réaction n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de composés organiques. Concernant les analyses des solutions de nettoyage du piège, seule la présence des polychlorobenzènes a été confirmée. Aucune trace de PCDD/F n'a pu être mise en évidence.

Enfin, notons que la présence de la boucle d'injection automatique en aval du réacteur provoque deux types de problèmes :

- i) La boucle d'échantillonnage crée une perte de charge importante dans le système, la pression en amont du réacteur pouvant atteindre jusqu'à 3 Bars (maximum 1,6 Bar sans la boucle).
- ii) Le transfert de produits organiques à point d'ébullition relativement élevé dans une ligne chauffée (fig. [2.05]) peut s'accompagner de condensation partielle sur des points « froids » de la ligne. Ces deux problèmes pourraient expliquer la non-détection des PCDD/F. Les résultats analytiques obtenus en ligne pouvant être suspectés, ils ont été complétés en utilisant un montage simplifié qui a consisté à piéger directement les produits organiques à la sortie du réacteur.

IV.B.3.b. Analyse semi-quantitative des composés organiques formés.

Les expériences présentées dans cette partie ont été réalisées avec le montage expérimental de la figure [2.05]. Dans ce montage, les lignes de transfert chauffées et la boucle d'échantillonnage ont été enlevées pour être remplacées par un piège froid placé en sortie directe du réacteur. Les solutions de nettoyage du piège froid et du réacteur ont été regroupées avant d'être entièrement

évaporées. Le résidu a été ensuite repris par 100 μL de dichlorométhane, puis analysé par CG/SM.

IV.B.3.b.(i) Formation des PCDD/F.

L'utilisation du dispositif expérimental simplifié précédent a permis la mise en évidence de la formation de faibles quantités d'O8CDF. C'est le seul congénère des PCDD/F identifié dans nos conditions, lors de l'oxydation du carbone activé en présence de CuCl_2 à 350°C . La figure [4.07] donne les masses d'O8CDF collectées en opérant en présence de CuCl_2 pour différents temps de réaction. La quantification a été réalisée à partir de l'injection d'une solution-étalon commerciale d'O8CDF ($50 \mu\text{g}/\text{mL}$).

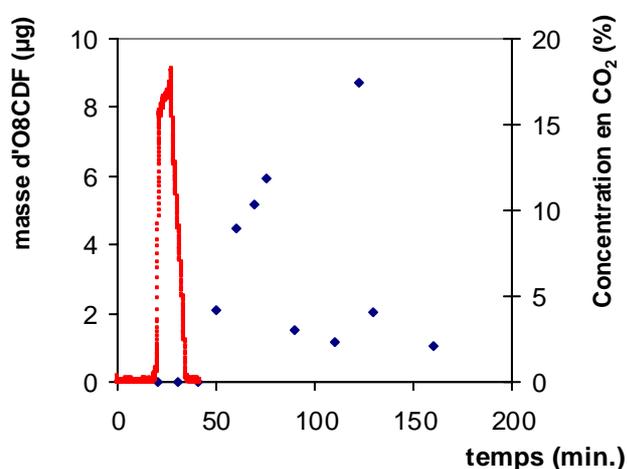


Fig. [4.07] - Masse totale d'O8CDF (μg) collectée lors de l'oxydation de carbone activé en présence de CuCl_2 à 350°C .
En rouge : profil de concentration de CO_2 .

Une forte dispersion caractérise les points représentatifs de la masse collectée d'O8CDF en fonction du temps de séjour (fig. [4.07]). Cette dispersion met en relief les problèmes posés par l'analyse quantitative de composés de masse molaire élevée. Cependant, il paraît clair que la formation de ce composé n'intervient qu'après l'arrêt des phénomènes d'oxydation du carbone activé. Des études effectuées en microspectrométrie Raman ont été entreprises pour sonder la composition des particules résiduelles de carbone et de chlorure cuivrique (cf. IV.B.5). Par ailleurs, on peut estimer que le rendement massique en octachlorodibenzofuranne est au maximum de 0,005 % dans nos conditions expérimentales. Ce rendement est du même ordre de grandeur que les rendements massiques maximums typiquement rencontrés dans la littérature (cf. tableau [2.11]).

Ces résultats sont en accord avec les conclusions de l'étude bibliographique portant sur l'influence du temps de séjour (cf. I.C.4.b.). A titre d'exemple, les travaux de Addink et coll. (1991) sur la formation des PCDD/F par SdN à partir d'un mélange de cendres volantes et de carbone activé ont montré une forte augmentation de la formation des PCDD/F pour des temps de séjour entre 2 et 4 heures. Ceci conforte l'hypothèse que la formation des PCDD/F n'intervient pas durant la phase principale d'oxydation du carbone.

IV.B.3.b. (ii) Formation des composés organiques chlorés hors PCDD/F.

Plusieurs composés organiques ont été émis durant l'oxydation du carbone activé en présence de chlorure cuivrique à 350°C. L'identification de plusieurs pics chromatographiques n'a pas été possible en raison des faibles quantités de composés mises en jeu. Les composés suivants ont été identifiés avec un excellent indice de confiance (> 90 %) :

- tétrachloroéthène,
- pentachlorobenzène et hexachlorobenzène,
- pentachlorobenzonitrile,
- tétrachlorohydroquinone,
- composé inconnu polychloré (pic parent à 324 uma).

Le tétrachloroéthène est le composé organique majoritairement formé durant la SdN. Toutefois, il n'a pas pu être quantifié car le protocole expérimental comprend une étape d'évaporation du solvant entraînant également son évaporation. Le composé polychloré (324 uma) pourrait être un composé de type biphenyl ou diphenyl éther. L'identification de ce composé est rendu difficile en raison de sa coélution avec un autre composé.

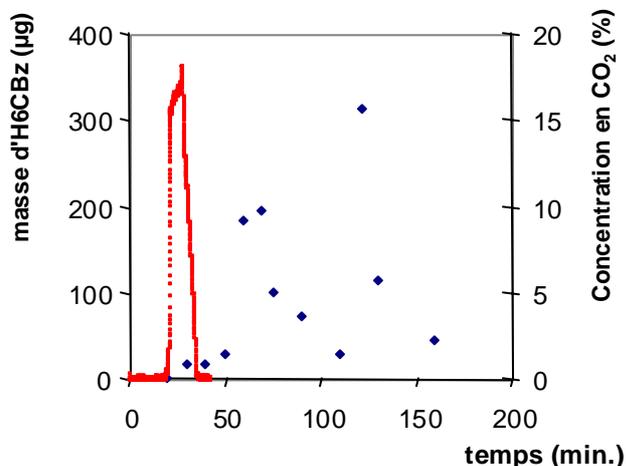


Fig. [4.08] - Masse totale d'hexachlorobenzène collectée. Oxydation du carbone activé en présence de CuCl₂ à 350°C. En rouge : profil de concentration de CO₂.

Le rendement massique en hexachlorobenzène (fig. [4.08]) est au maximum de 0,16 % dans nos conditions expérimentales (30 fois supérieur au rendement en O8CDF). La déviation sur les quantités dosées sont très importantes et empêchent de déterminer une tendance dans l'évolution temporelle de la formation de ce composé (cf. [4.07]). La formation de pentachlorobenzène a seulement été observée dans des quantités très faibles, proches des limites de détection.

De nombreux auteurs ont mis en évidence la formation de polychlorobenzènes lors de la SdN (cf. tableau [2.11]). Citons par exemple les travaux de Stieglitz et coll. (1994) pour lesquels la formation des PCBz atteint un rendement maximum de 4 % à partir de charbon et de divers catalyseurs à base de cuivre (dont CuCl_2).

Les profils de formation du pentachlorobenzonitrile et de la tétrachlorohydroquinone ont des allures identiques à celui de l'hexachlorobenzène (fig. [4.09] et [4.10]). Les quantités formées n'ont pas été quantifiées mais sont estimées à quelques dizaines de μg au maximum. Une forte déviation caractérise également l'analyse de ces composés.

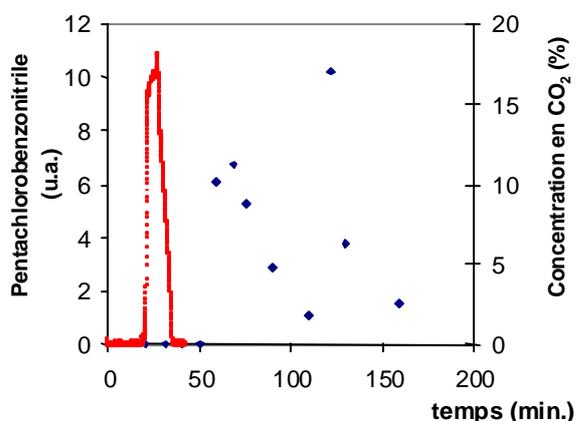


Fig. [4.09] - Quantité (u.a.) de pentachlorobenzonitrile formée lors de l'oxydation de 200 mg de carbone activé en présence de CuCl_2 (%) à 350°C .
En rouge : profil de concentration de CO_2

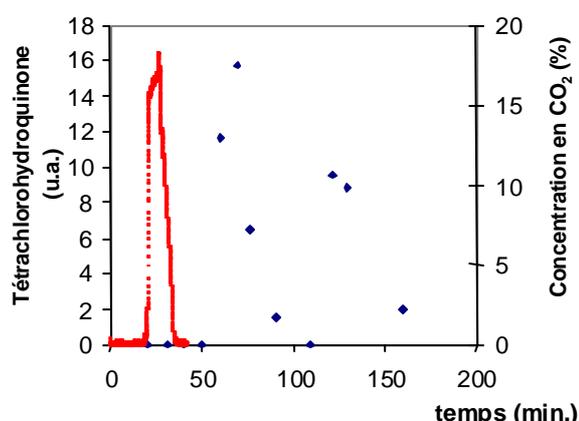


Fig. [4.10] - Quantité (u.a.) de tétrachlorohydroquinone formée lors de l'oxydation de 200 mg de carbone activé en présence de CuCl_2 (%) à 350°C .
En rouge : profil de concentration de CO_2

La formation d'un composé comportant une fonction nitrile ($-\text{C}\equiv\text{N}$) est surprenante. Aucune étude sur la SdN ne fait mention de ce type de composés. Aucune explication ne peut être avancée jusqu'à présent pour expliquer la formation de ce composé.

La tétrachlorohydroquinone a déjà été observée dans nos travaux en tant que produit de dégradation de l'O8CDD (cf. tableau [3.14]). Les formations de tétrachloroéthène, de polychlorobenzènes et de tétrachlorohydroquinone pourraient donc s'expliquer par la dégradation thermique des PCDD/F d'après les conclusions du chapitre III. Afin de vérifier cette hypothèse, quelques expériences complémentaires ont été effectuées.

IV.B.4. Expériences complémentaires sur la dégradation de l'O8CDF.

La dégradation thermique de l'O8CDF lors de la SDN a été étudiée à partir d'un mélange de carbone activé (200 mg), de CuCl_2 (12,5 mg) et de 1 mg d'O8CDF ou de 5,5 mg d'O8CDF. Le réacteur contenant le mélange a été traité thermiquement selon la même programmation en température que pour les autres expériences de SdN (cf. IV.B.1.).

La présence de 1 mg d'O8CDF n'a apporté aucun changement dans les quantités de composés organiques formés. Toutefois, l'ajout de 5 mg d'O8CDF a permis d'obtenir des quantités plus importantes (supérieure d'environ 20 %) en pentachlorobenzène, hexachlorobenzène et en pentachlorobenzonitrile. La formation de congénères portant 6 ou 7 atomes de chlore a également été observée. Dans les deux cas, la quantité d'O8CDF récupérée après l'expérience a été très faible (de l'ordre de 1 % de la quantité initiale).

L'ajout de 5,5 mg d'O8CDF n'a pas changé de façon importante la distribution des produits attendus lors de la dégradation des PCDD/F. 99 % de l'octachlorodibenzofuranne introduits ont été détruits lors de la phase d'oxydation du carbone. Les PCDD/F éventuellement formés durant l'oxydation sont donc très probablement rapidement dégradés par la température atteinte en présence d'espèces cuivrées. De plus, leurs produits de dégradation (polychlorobenzènes et tétrachlorohydroquinone) sont également probablement détruits dans ces conditions. La formation des produits de dégradation des PCDD/F ne serait donc pas issue de la dégradation éventuelle des PCDD/F durant l'étape l'oxydation du carbone mais de la dégradation des PCDD/F formés après la combustion.

IV.B.5. Analyse des résidus solides par microspectrométrie Raman.

Afin de mieux cerner la nature chimique du résidu solide de l'oxydation du carbone activé en présence de chlorure cuivrique, des analyses ont été effectuées

en microspectrométrie confocale Raman au LASIR (microspectromètre Dilor). L'objectif de cette étude était de mettre en évidence d'éventuels composés intermédiaires précurseurs de PCDD/F sur les particules résiduelles collectées après oxydation du carbone activé.

Les analyses en microspectrométrie Raman ne nécessitent aucune préparation des échantillons. La quantité nécessaire, extrêmement faible, n'est que de quelques particules.

Echantillons étudiés.

Les analyses en microspectrométrie Raman ont été effectuées à partir des résidus de combustion de 200 mg de carbone activé en présence de chlorure cuivrique (5 %) pour des temps de réaction de 40 min. (programmation en température cf. IV.B.1.). Après réaction, les réacteurs ont été nettoyés au dichlorométhane et les résidus solides de quatre expériences ont été regroupés. L'examen des échantillons a révélé la coexistence de deux types de solide :

- des particules de carbone imbrûlé à l'apparence et à la taille identiques à celle du carbone initial,
- des résidus de combustion, de plus petite taille (moins de 10 μm) que les particules de carbone initial (entre 30 et 60 μm).

Les spectres Raman pour une particule de carbone 'initial' et une particule de carbone imbrûlé après le traitement thermique sont présentés dans la figure [4.11].

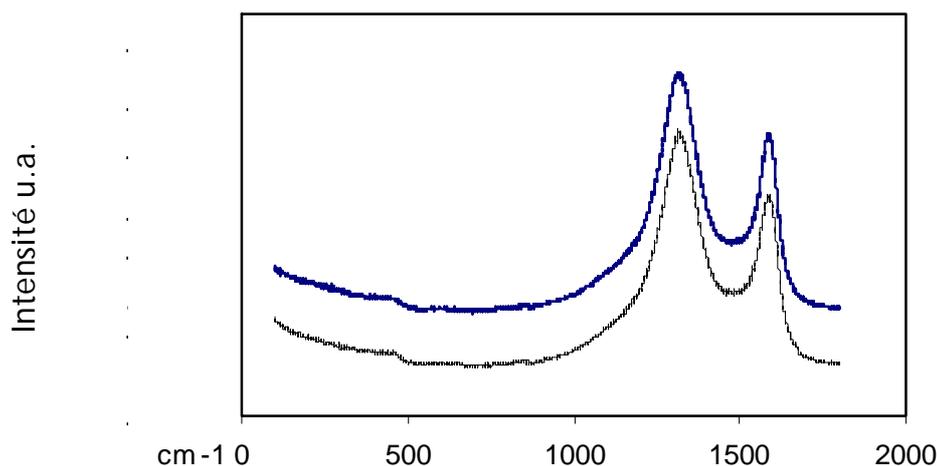


Fig. [4.11] - Spectres Raman d'une particule de carbone avant réaction (courbe supérieure) et d'une particule de carbone imbrûlé (courbe inférieure).

Ces deux spectres sont constitués des bandes typiques de vibration du carbone (1310 cm^{-1} et 1580 cm^{-1}). Aucune différence notable entre les deux

spectres n'est détectable. Le carbone imbrûlé semble avoir subi le traitement thermique sans changements significatifs.

Les spectres Raman obtenus sur des particules des résidus de combustion sont présentés dans les figures [4.12], [4.13] et [4.14].

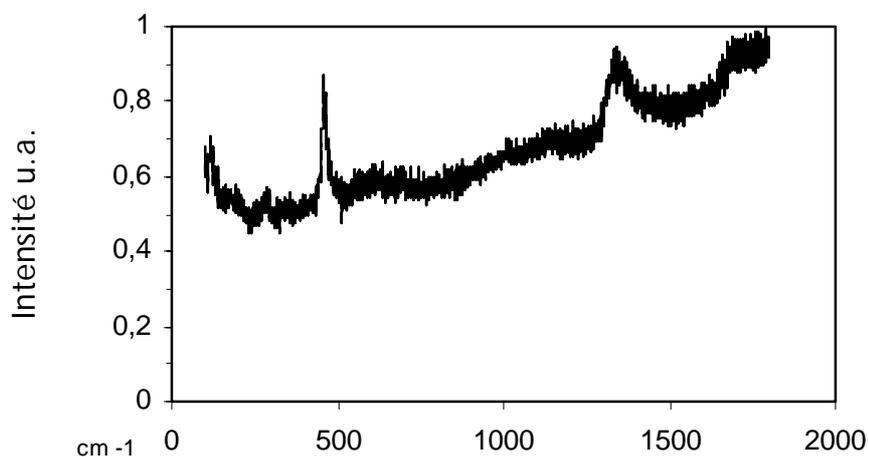


Fig. [4.12] - Spectre Raman d'une particule résiduelle de combustion
Bandes caractéristiques à 120, 210, 290, 460, 1010 et 1340 cm⁻¹.

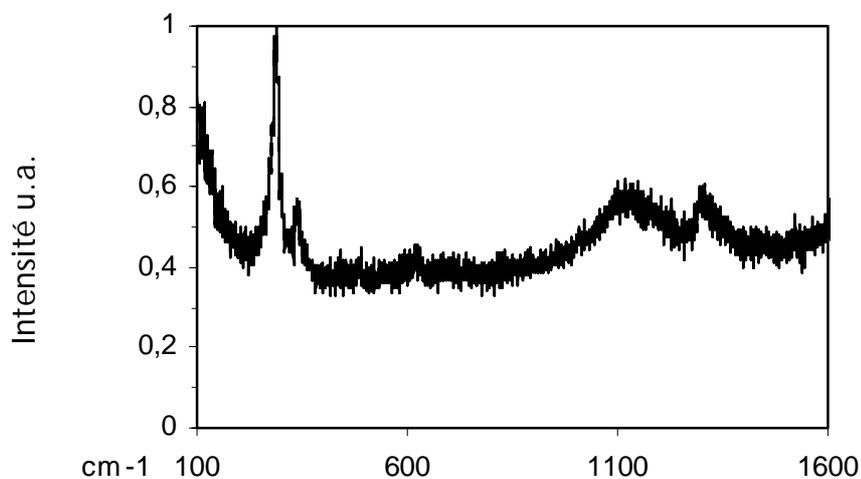


Fig. [4.13] - Spectre Raman d'une particule résiduelle de combustion
Bandes caractéristiques à 290, 330, 1120 et 1300 cm⁻¹.

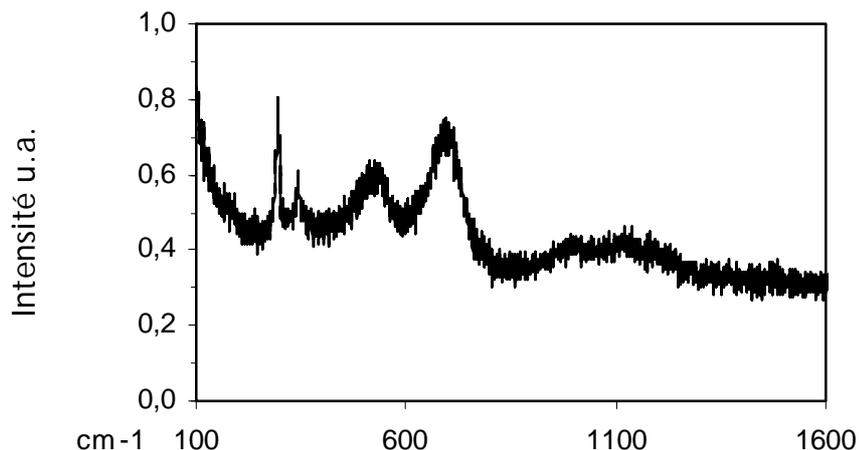


Fig. [4.14] - Spectre Raman d'une particule résiduelle de combustion
Bandes caractéristiques à 290, 340, 515 et 690 cm^{-1} .

Le spectre Raman du chlorure cuivrique commercial a également été effectué. Les fréquences des bandes de vibration de CuCl_2 les plus intenses ont été déterminées à 112 cm^{-1} , 216 cm^{-1} , 247 cm^{-1} , 407 cm^{-1} , 726 cm^{-1} et 1624 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques du chlorure cuivrique ne sont pas visibles dans les trois spectres issus des résidus de combustion, la majeure partie du CuCl_2 a donc réagi et s'est retrouvée sous une forme chimique différente. L'examen de la littérature nous a permis de faire l'attribution des bandes de vibration observées sur les spectres Raman. Ainsi, Frost (2003) a publié un spectre Raman de cristaux de Nantokite (CuCl). Ce spectre est caractérisé par une raie fine à 460 cm^{-1} et une raie large à 207 cm^{-1} . Le spectre Raman de la figure [4.12] possède deux raies dont les fréquences et les formes correspondent à cette description. La particule sondée contient donc très probablement du CuCl .

De même, Xu et coll. (1999) et Xu et coll. (2002) ont utilisé la spectrométrie Raman pour caractériser CuO . Le spectre Raman de l'oxyde de cuivre est marqué par trois bandes : une bande fine intense à 282-295 cm^{-1} et deux bandes moins intenses à 332-342 cm^{-1} et 618-628 cm^{-1} . Les spectres des figures [4.12] et [4.13] présentent tous deux un doublet à 290 et 330-340 cm^{-1} , avec la première bande plus intense que la seconde. Il s'agit donc probablement d'oxydes de cuivre. La présence des autres bandes suggère la coexistence d'autres espèces et/ou éléments non déterminés.

Le réacteur à lit fixe contient après la combustion du carbone imbrulé et de résidus de la combustion. Le cuivre n'est vraisemblablement plus présent sous la forme de CuCl_2 mais plus certainement sous la forme de CuCl et de CuO . La SdN

serait donc promue dans nos conditions par ces espèces cuivrées en présence du carbone imbrûlé.

IV.B.6. Conclusions et perspectives sur la synthèse de novo.

La synthèse de novo a fait l'objet d'investigations préliminaires à partir de mélanges carbone activé et chlorure cuivrique à 350°C sous flux d'air. Le dosage des oxydes de carbone en ligne a permis de repérer la gamme de temps pendant laquelle la réaction d'oxydation du carbone activé avait lieu. Les formations de polychlorobenzènes (de 4 à 6 atomes de chlore), de pentachlorobenzonitrile, de tétrachlorohydroquinone, de C_2Cl_4 , et d'octachlorodibenzofuranne ont été mises en évidence. De façon surprenante, la formation de ces composés (excepté pour C_2Cl_4 dont la formation débute très rapidement) intervient après la phase d'oxydation du carbone. Dans nos conditions expérimentales, les composés organiques chlorés semblent donc être formés à **partir du résidu de la combustion du carbone activé**. A notre connaissance, aucune publication ne fournit de données expérimentales sur la formation de CO et de CO_2 lors de la SdN. Nos travaux sont en accord avec ceux indiquant que la SdN nécessite des temps de séjour longs, typiquement de l'ordre d'une heure.

Quelques produits observés (PCBz, C_2Cl_4 et la tétrachlorohydroquinone) sont des produits possibles de la dégradation des PCDD/F. Les expériences complémentaires que nous avons réalisées sur la dégradation thermique de l'O8CDF n'ont toutefois pas permis de démontrer clairement cette relation. Il est très probable que la formation de ces produits soit issue de plusieurs chemins réactionnels dont la dégradation des PCDD/F.

Les conclusions concernant la SdN sont délicates à formuler en raison d'une forte déviation dans les quantités de composés organiques formés. La poursuite des travaux sur la SdN nécessitera en premier lieu une amélioration du mode opératoire pour analyser quantitativement les composés organiques. Une meilleure maîtrise des paramètres physiques (pression et débits gazeux) devrait également permettre d'améliorer la quantification des oxydes de carbone. Le champ des investigations reste évidemment très large. L'étude de l'influence de la température pourra notamment s'avérer instructive sur les réactions de dégradation des PCDD/F dans les conditions de la SdN. L'éventuelle formation des composés organiques à partir des résidus de combustion pourrait être analysée en

ligne à l'aide d'une technique de thermogravimétrie couplée à un spectromètre de masse (ATG/SM).

Enfin, les conditions expérimentales mises en œuvre dans notre étude sur la synthèse de novo rappellent en partie celles dans lesquelles procède l'agglomération du minerai de fer. Cependant, pour mieux s'en rapprocher, il serait nécessaire d'utiliser les solides mis en jeu dans ce procédé industriel (oxydes et chlorures de fer, coke, etc..).

CONCLUSION GENERALE

L'étude bibliographique réalisée sur les trois voies de formation des « dioxines » a permis de définir les principaux paramètres qui jouent un rôle décisif dans les processus de formation et de destruction des « dioxines » : importance du domaine de température et des temps de contact gaz/solide, effets catalytiques ou promoteurs de certains métaux (en particulier le cuivre) et efficacité de certains précurseurs (les chlorophénols). Toutefois, face à la complexité des mécanismes de formation des « dioxines », de nombreuses incertitudes persistent. Les voies de dégradation des « dioxines » ont, par exemple, fait l'objet d'un nombre limité d'études et demeurent donc très peu détaillées. La diversité des supports solides employés dans les études publiées rend également difficile la connaissance de l'influence des constituants des cendres volantes (autres que les métaux) sur les mécanismes de formation. D'autre part, la question de l'importance relative des trois voies de formation est toujours sujette à controverse. De surcroît, l'état des connaissances actuelles sur la réactivité chimique des « dioxines » ne permet pas d'expliquer certains faits expérimentaux tels que l'excellente corrélation entre les émissions de chlorobenzènes et celle des « dioxines ».

Face à ce constat, il est évident que les études expérimentales de laboratoire sont nécessaires pour produire des données complémentaires sur les mécanismes de formation/destruction des « dioxines ». Dans ce contexte, l'Unité Mixte de Recherche « PC2A » a entrepris des études fondamentales visant à mieux comprendre la chimie de la formation des PCDD/F. L'approche choisie pour ces études consiste à utiliser des systèmes simplifiés, plus facilement compréhensibles, et à identifier puis doser un maximum d'espèces formées conjointement aux « dioxines ». Pour faire suite aux travaux de C. Briois (2002) sur la synthèse homogène en phase gazeuse par précurseurs, cette thèse a été axée sur les voies de formation hétérogènes par précurseurs et de novo ainsi que sur les mécanismes de destruction des « dioxines ».

L'étude de la synthèse par précurseurs a été réalisée au moyen de la technique des tubes scellés. Celle-ci permet de couvrir une large gamme de paramètres expérimentaux et tout particulièrement d'atteindre des temps de contact gaz/solide (temps de séjour) de l'ordre de l'heure.

Dans un premier temps, l'étude de la dégradation thermique du 2CP à 350°C en phase gazeuse homogène et pour une richesse proche de 0,8 a été effectuée et comparée aux résultats de C. Briois. Les résultats des deux études concordent sur la distribution qualitative des espèces identifiées et ont montré que les PCDF étaient majoritairement formés dans ces conditions.

L'ajout de CuCl_2 ou de CuCl au système 2CP/air a complètement modifié la réactivité. La disparition du 2CP a été fortement accélérée par CuCl_x . Dans une

première étape, les polychlorophénols sont rapidement formés puis condensés pour donner majoritairement des PCDD. La réalisation d'une étude systématique en fonction du temps de séjour a permis de mettre en évidence les réactions de dégradation des PCDD, promues par CuCl_x . De façon surprenante, les polychlorobenzènes ont été obtenus en tant que produits de dégradation des PCDD (conjointement au tétrachloroéthène et à la tétrachlorocyclopentènedione). Les polychlorobenzènes sont en effet mentionnés dans la littérature comme des précurseurs des PCDD/F et leur identification expérimentale en tant que produits de dégradation hétérogène des PCDD n'avait jamais été mentionnée à notre connaissance.

La différence de réactivité entre CuCl et CuCl_2 se situe principalement au niveau des réactions de chloration, promues plus efficacement par CuCl_2 . La formation des polychlorophénols serait l'étape essentielle gouvernant la quantité de PCDD formée. Les réactions de condensation des polychlorophénols en PCDD et les réactions de dégradation des PCDD paraissent être promues de façon similaire par CuCl_x .

L'étude de l'influence de la température a montré que la concentration maximale en PCDD était obtenue à 350°C dans nos conditions expérimentales. Une élévation de la température a entraîné une augmentation de l'importance des réactions de chloration et de dégradation de tous les composés organiques formés dans nos conditions. Une diminution de la température n'est donc pas toujours un gage de la diminution des émissions de « dioxines » car elle peut empêcher les réactions de destruction ce qui pourrait conduire à des niveaux supérieurs d'émissions.

L'influence de la présence d'oxydes métalliques sur la réactivité du système $2\text{CP}/\text{CuCl}_2$ n'a été étudiée qu'à 350°C . Trois oxydes représentatifs de la composition des cendres volantes d'incinérateurs, et couramment employés dans les études publiées, ont été examinés : Al_2O_3 , MgO et SiO_2 . Une inhibition de la formation des « dioxines », plus ou moins prononcée selon l'oxyde, a été observée. Elle est fortement liée à l'inhibition de la formation des polychlorophénols, entraînant par « cascade » une inhibition de la formation des PCDD et de celle des chlorobenzènes. Le grand nombre de données expérimentales obtenues avec les expériences sur les oxydes a permis d'établir des filiations entre les espèces formées et notamment entre les PCDD et leurs produits de dégradation. En particulier, l'hexachlorobenzène serait issu de la chloration du pentachlorobenzène et non directement de la dégradation des PCDD.

Afin d'identifier les produits potentiels de la dégradation thermique des PCDD, nous avons traité thermiquement de l'octachlorodibenzodioxine, de la

monochlorodibenzodioxine ou du dibenzofuranne avec ou sans chlorure cuivrique à 350°C. En l'absence de cuivre, les « dioxines » examinées se sont avérées stables à 350°C. Par contre, en présence de cuivre et à la même température, nous avons identifié les composés suivants : CO, CO₂, CCl₄, C₂Cl₄, C₂Cl₆, C₄Cl₆, C₄OCl₄, les polychlorobenzènes (de 3 à 6 atomes de chlore), la tétrachlorocyclopentènedione et la tétrachlorohydroquinone.

Les PCDF sont plus résistants à la dégradation thermique que les PCDD et induisent la formation de produits de dégradation en quantités moins importantes. La meilleure résistance des PCDF aux réactions de dégradation pourrait expliquer le rapport PCDF/PCDD supérieur à 1 obtenu à l'émission des usines d'incinération d'ordures ménagères.

Une étude exploratoire sur l'inhibition de la formation des PCDD par ajout d'urée a également été entreprise. Les premiers résultats ont mis en évidence une inhibition de l'ordre de 75 %. La formation de N₂O a toutefois été observée. Ces résultats ne sont que préliminaires et devront être complétés par d'autres études systématiques (influence du temps de séjour et de la température, devenir de l'urée, etc...).

L'inhibition de la formation des PCDD/F est l'objectif final de notre type d'étude. L'inhibition chimique paraît prometteuse car elle permet d'éviter l'utilisation de systèmes de dépollution coûteux à l'installation et en entretien. Elle évite également l'obtention de résidus finaux de combustion contaminés aux « dioxines ». Cet objectif demeure encore difficile à atteindre. Au laboratoire, la réactivité n'est pas encore comprise dans son intégralité malgré l'utilisation de systèmes simplifiés. Une meilleure compréhension des phénomènes pourrait être apportée par la réalisation d'une étude sur l'influence de la quantité de cuivre. L'étude du devenir de CuCl₂ lors de la dégradation du 2CP sera également nécessaire pour appréhender les phénomènes dans leur ensemble. Concernant l'ajout d'oxydes, notre première approche est trop grossière pour apporter des éléments décisifs sur l'impact des oxydes sur la réactivité. Il est clair qu'une étude détaillée sur un seul oxyde s'impose en faisant varier les paramètres tels que l'aire spécifique, la granulométrie, l'acido-basicité...

Concernant la synthèse de novo, une étude a été entreprise par la technique du réacteur à lit fixe. La combustion de carbone activé en présence de CuCl₂ a été étudiée à 350°C sous air. Le dosage des oxydes de carbone en ligne a permis de mettre en évidence une courte période de réactivité pendant laquelle le carbone était rapidement oxydé en CO₂ et en CO (rapport 5/1). Sans CuCl₂, les réactions d'oxydation sont minoritaires à cette température. L'étape déterminante dans l'oxydation du carbone est l'apport de l'oxygène. Plusieurs composés organiques

ont été identifiés : polychlorobenzènes, pentachlorobenzonitrile, tétrachlorohydroquinone, tétrachloroéthène et octachlorodibenzofuranne.

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse en ligne et le dosage systématique de ces composés en fonction du temps de séjour ont permis de situer la formation de ces composés après la phase d'oxydation du carbone activé. Ce résultat est surprenant car la formation des composés organiques, en particulier des PCDD/F, est attendue d'après la littérature lors de la gazéification du carbone activé. Nos résultats suggèrent que les composés organiques seraient plutôt libérés lors de la dégradation thermique du résidu de la combustion du carbone activé et du chlorure cuivrique. Ceci est en accord avec la nécessité d'avoir des temps de réactions longs pour la SdN. Aucune comparaison avec les données de la littérature n'a pu être effectuée car les données concernant les oxydes de carbone n'ont jamais été présentées à notre connaissance.

Ces résultats n'ont qu'un caractère préliminaire car le temps imparti pour l'étude a été limité. Des problèmes de répétabilité sur les analyses des composés organiques ont été rencontrés. Nos premières conclusions sont particulièrement encourageantes mais la poursuite des travaux sur la SdN nécessitera dans un premier temps une meilleure maîtrise des conditions expérimentales. Les paramètres suivants seront par la suite étudiés : influence de la quantité de cuivre, influence de la température et influence la concentration en oxygène. Il est également envisageable de traiter thermiquement les résidus de combustion en tubes scellés afin d'étudier les facteurs influençant la libération des PCDD/F.

Il existe des similitudes de fonctionnement entre le principe du réacteur à lit fixe et celui des procédés d'agglomération du minerai de fer. Il est donc envisageable d'employer des matériaux typiques de ces procédés (oxydes de fer, coke, ...) pour étendre nos travaux à cette source prépondérante d'émission de « dioxines » d'origine industrielle.

Bibliographie

Abad E. - Adrados M.A. - Caixach J. - Fabrellas B. - Rivera J.

Dioxin mass balance in a municipal waste incinerator

Chemosphere, vol. 40, p 1143-1147, 2000

Abad E. - Adrados M.A. - Caixach J. - Rivera J.

Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant

Environ. Sci. Technol., vol. 36, p 92-99, 2002

Addink R. - Drijver D.J. - Olie K.

Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in the carbon/fly ash system

Chemosphere, vol. 23 (8-10), p 1205-1211, 1991

Addink R. - Cnubben P.A.J.P. - Olie K.

Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds

Carbon, vol. 33 (10), p 1463-1471, 1995 a

Addink R. - Bakker W.C.M. - Olie K.

Influence of HCl and Cl₂ on the formation of polychlorinated-p-dioxins/dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture

Environ. Sci. Technol., vol. 29, p 2055-2058, 1995 b

Addink R. - Olie K.

Mechanism of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogenous systems

Environ. Sci. Technol., vol. 29 (6), p 1425-1435, 1995 a

Addink R. - Olie K.

Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash

Environ. Sci. Technol., vol. 29, p 1586-1590, 1995 b

Addink R. - Antonioli M. - Olie K. - Govers H.A.J.

Reactions of dibenzofuran and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin on municipal waste incinerator fly ash

Environ. Sci. Technol., vol. 30, p 833-836, 1996

Addink R. - Paulus R.H.W. - Olie K.

Prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds

Environ. Sci. Technol., vol. 30, p 2350-2354, 1996

Addink R. - Espourteille F. - Altwicker E.R.

Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash

Environ. Sci. Technol., vol.32, p 3356-3359, 1998

Addink R. - Altwicker E.R.

Role of copper compounds in the De Novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans

Environmental Engineering Science, vol. 15, p 19-27, 1998

Addink R. - Altwicker E.R.

Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on municipal solid waste incinerator fly ash using Na³⁷Cl

Chemosphere, vol. 44, p 1361-1367, 2001

Allen J.A. - Clark J.

Oxychloration catalysts

Rev. Pure and Appl. Chem., vol. 21, p 145-165, 1971

Altwicker E.R.

Formation of PCDD/F in municipal solid waste incinerators : laboratory and modeling studies

Journal of Hazardous Materials, vol. 47, p 137-161, 1996

Biccochi S.

Les polluants et les techniques d'épuration des fumées - cas des unités de traitement thermique des déchets

Association RE.CO.R.D. - Ed. Lavoisier TEC et DOC, 1998

Blumenstock M. - R. Zimmermann R. - Schramm K-W. - Kaune A. - Nikolai U. - Lenoir D. - Kettrup A.

Estimation of the dioxin emission (PCDD/F I-TEQ) from the concentration of low chlorinated aromatic compounds in the flue and stack gas of a hazardous waste incinerator

J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 49, p 179-190, 1999 (a)

Blumenstock M. - Zimmermann R. - Schramm K-W. - Kaune A. - Nikolai U. - Lenoir D. - Kettrup A.
Estimation of the dioxin emission (PCDD/FI-TEQ) from the concentration of low chlorinated aromatic compounds in the flue and stack gas of a hazardous waste incinerator

J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 49, p 179-190, 1999 (b)

Blumenstock M. - Zimmermann R. - Schramm K-W. - Kettrup A.

Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz- and PAH-concentration in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant

Chemosphere, vol. 40, p 987-993, 2000

Blumenstock M. - R. Zimmermann R. - Schramm K-W. - Kettrup A.

Identification of surrogate compounds for the emission of PCDD/F (I-TEQ value) and evaluation of their on-line realtime detectability in flue gases of waste incineration plants by REMPI-TOFMS mass spectrometry

Chemosphere, vol. 42, p 507-518, 2001

Born J.P.G. - Louw R. - Mulder P.

Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogeneous gas-phase reactions of phenols

Chemosphere, vol. 19 (1-6), p 401-406, 1989

Born J.G.P. - Louw R. - Mulder P.

Fly ash mediated (oxy)chloration of phenol and its role in PCDD/Fs formation

Chemosphere, vol. 26, N°12, p 2087-2095, 1993a

Born J.G.P. - Mulder P. - Louw R.

Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols : oxychloration, deep oxidation, and condensation

Environ. Sci. Technol., vol. 27, p 1849-1863, 1993b

Briois C.

Etude expérimentale et modélisation des processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol. Mécanismes de formation de « dioxines » en phase gazeuse.

Mémoire de thèse, Université de Lille 1, Villeneuve d'Asq, 2002

Briois C. - Sawerysyn J-P. - Visez N. - Baillet C.

Dioxins and other products from the gas-phase oxidation of 2-chlorophenol over the range 450-900°C

Organohalogen compounds, vol. 66, p 1078, 2004

Buekens A. - Huang B.

Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration

Journal of Hazardous Materials, vol. 62, p 1-33, 1998

Cains P.W. - McCausland L.J. - Fernandes A.R. - Dyke P.

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans formation in incineration : effects of fly ash and carbon source

Environ. Sci. Technol., vol. 31, p 776-785, 1997

Chang M.B. - Lin J.J.

Memory effects on the dioxin emissions from municipal waste incinerator in Taiwan

Chemosphere, vol. 45, p 1151-1157, 2001

Cheng T.W.

Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash

Chemosphere, vol. 50, p 47-51, 2003

Cieplik M.K. - Carbonell J.P. - Munoz C. - Baker S. - Kruger S. - Liljelind P. - Marklund S. - Louw R.

On dioxin formation in iron ore sintering

Environ. Sci. Technol., vol. 37, p 3323-3331, 2003

CITEPA

Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique

www.CITEPA.org

Collina H. - Lasagni M. - Pitea D.

Degradation of octachlorodibenzofuran and octachlorodibenzo-p-dioxin spiked on fly ash : kinetics and mechanism

Environ. Sci. Technol., vol. 29, p 577-585, 1995

Conesa J.A. - Fullana A. - Font R.

Reactivity of carbonaceous materials modified by copper chloride addition. A thermogravimetric study

J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 58-59, p 553-568, 2001

Conesa J.A. - Fullana A. - Font R.

De novo synthesis of PCDD/F by thermogravimetry

Env. Sci. et Technol., vol. 36, p 263-269, 2002

Decodts G.

Les bases de la chimie organique

Médecine-Sciences, éditions Flammarion, 1989

Dickson L.C. - Lenoir D. - Hutzinger O.

Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions

Environ. Sci. Technol., vol. 26, p 1822-1828, 1992

Douté C. - Vovelle C.

Mécanismes de formation des dioxines et furannes dans les incinérateurs de déchets ménagers - Etude bibliographique

Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs - Orléans, 1998

Eitzer B.D. - Hites R.A.

Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans

Environ. Sci. Technol., vol. 23, p 1396-1401, 1989

Elceman G.A. - Clement R.E. - Karasek F.W.

Analysis of fly ash from municipal incinerators for trace organic compounds

Anal. Chem., vol. 51 (14), p 2343-2350, 1979

Evans C.S. - Dellinger B.

Mechanisms of Dioxin Formation from the high temperature oxidation of 2-chlorophenol

Environ. Sci. Technol., vol. 39, 122-127, 2005

Everaert K. - Baeyens J.

The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes

Chemosphere, vol. 46, p 439-448, 2002

Fermo P. - Cariati F. - Santacesaria S. - Bruni S. - Lasagni M. - Tettamanti M. - Collina E. - Pitea D.

MSWI fly ash native carbon thermal degradation : a TG-FTIR study

Environ. Sci. Technol., vol. 34 (20), p 4370-4375, 2000

Fisher R. - Anderson D.R. - Wilson D.T. - Aries E. - Hemfrey D. - Fray T.A.T.

Effects of chloride on the formation of PCDD/Fs and WHO-12 PCBs in iron ore sintering,

Organohalogen compounds, vol. 66, p 1132, 2004

Froese K.L. - Hutzinger O.

The formation of chlorinated benzenes and phenols in fly ash catalyzed reactions of trichloroethylene

Chemosphere, vol. 28 (11), p 1977-1987, 1994

Frost R.L.

Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion

Spectrochimica Acta Part A, vol. 59, p 1195-1204, 2003

Fueno H. - Tanaka K. - Sugawa S.

Theoretical study of the dechlorination reaction pathways of octachlorodibenzo-p-dioxin

Chemosphere, vol. 48, p 771-778, 2002

Furrer J. - Deuber H. - Kreis S. - Linek A. - Seifert H. - Stöhr J. - Ishikawa R. - Watanabe K.

Balance of NH₃ and behavior of polychlorinated dioxins and furans in the course of the selective non catalytic reduction of nitric oxide at the TAMARA waste incineration plant

Waste Management, vol. 18, p 417-422, 1998

Giugliano M. - Cernuschi S. - Grosso M. - Miglio R. - Aloigi E.

PCDD/F mass balance in the flue gas cleaning units of a MSW incineration plant

Chemosphere, vol. 46, p 1321-1328, 2002

Grabic R. - Pekarek V. - Ullrich J. - Puncochar M. - Fiserova E. - Karban J. - Sebestova M.

Effect of reaction time on PCDD and PCDF formation by de novo synthetic reactions under oxygen deficient and rich atmosphere

Chemosphere, vol. 49, p 691-696, 2002

Gullet B.K. - Lemieux P.M. - Lutes C.C. - Winterrowd C.K. - Winters D.L.

Emissions of PCDD/F from uncontrolled domestic waste burning

Chemosphere, vol. 43, p 721-725, 2001

Hagenmaier H. - Kraft M. - Brunner H. - Haag R.

Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans

Environ. Sci. Technol., vol. 21, p 1080-1084, 1987 (a)

Hagenmaier H. - Kraft M. - Brunner H. - Haag R.

Copper-catalyzed dechlorination/hydrogenation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and other chlorinated aromatic compounds

Environ. Sci. Technol., vol. 21, p 1085-1088, 1987 (b)

Hatanaka T. - Kitajima A. - Takeuchi M.

Role of copper chloride in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during incineration

Chemosphere, vol. 57, p 73-79, 2004

Hejmar O. - Kosson D.S. - Sawell S.E. - Van der Sloot H.A.

Municipal solid waste incineration residues - the international ash working group

Studies in Environmental Science, vol. 67, Elsevier publishing, 1997

Hell K. - Stieglitz L. - Altwicker E.R. - Addink R.

Comparison of 2,4,6-trichlorophenol conversion to PCDD/F on a MSWI-fly ash and a model fly ash

Chemosphere, vol. 40, p 995-1001, 2000

Hell K. - Stieglitz L. - Dinjus E.

Mechanistic aspects of de novo synthesis of PCDD/F on model mixtures and MSWI fly ashes using amorphous ¹²C- and ¹³C-labelled carbon

Environ. Sci. Technol., vol. 35 (19), p 3892-3898, 2001(a)

Hell K. - Stieglitz L. - Altwicker E.R. - Addink R. - Will R.

Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash : oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds

Chemosphere, vol. 42, p 697-702, 2001(b)

Hejmar O. - Kosson D.S. - Sawell S.E. - Van der Sloot H.A.

Municipal solid waste incineration residues - the international ash working group

Studies in Environmental Science, vol. 67, Elsevier publishing, 1997

Herrmann D. - Herzschuh R.

Formation of PCDD/F during thermal treatments of lignite

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 49, p 211-220, 1999

Hinton W.S. - Lane A.M.

Synthesis of polychlorinated dioxins over MSW fly ash to identify catalytic species

Chemosphere, vol. 23 (7), p 831-840, 1991

Hours M.

Dioxines et furanes : dernières avancées scientifiques

Archives des maladies professionnelles et de médecine du travail, Vol. 61 (1), p 106-108, 2000

Hsiao M.C. - Paulwng H. - Yang Y.W.

EXAFS and XANES Studies of Copper in a Solidified Fly Ash

Environ. Sci. Technol., vol. 35, p 2532-2535, 2001

Huang H. - Buekens A.

Engineering interpretation of some kinetic data of PCDD/F formation

Organohalogen compounds, vol. 20, p 425, 1994

Huang H. - Buekens A.

On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes

Chemosphere, vol. 31 (9), p 4099-4117, 1995

Huang H. - Buekens A.

De novo synthesis of PCDD/F proposal of a mechanistic scheme

The Science of the Total Environment, vol. 193, p 121-141, 1996

Huang H. - Buekens A.

Chemical kinetic modelling of PCDD formation from chlorophenols catalysed by incinerator fly ash

Chemosphere, vol. 41, p 943-951, 2000

Huang H. - Buekens A.

Chemical kinetic modeling of de novo synthesis of PCDD/F in municipal waste incinerators

Chemosphere, vol. 44, p 1505-1510, 2001

Iino F. - Imagawa T. - Takeuchi M. - Sadakata M.

De novo synthesis mechanism of polychlorinated dibenzofurans from polycyclic aromatic hydrocarbons and the characteristic isomers of polychlorinated naphthalenes

Environ. Sci. Technol., vol. 33 (7), p 1038-1043, 1999 (a)

Iino F. - Imagawa T. - Takeuchi M. - Sadakata M. - Weber R.

Formation rates of PCDD/Fs from polycyclic aromatic hydrocarbons, activated carbon and phenol

Chemosphere, vol. 39 (15), p 2749-2756, 1999 (b)

Iino F. - Imagawa T. - Gullet B.K.

Dechlorination-controlled polychlorinated dibenzofuran isomer patterns from municipal waste incinerators

Environ. Sci. Technol., vol. 34, p 3143-3147, 2000

Jay K. - Stieglitz L.

Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants

Chemosphere, vol. 30 (7), p 1249-1260, 1995

Johnson S.K. - Houk L.L. -Feng J. - Houk R.S. - Johnson D.C.

Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry

Environ. Sci. Technol., vol. 33, p 2638-2644, 1999

Jung C.H. - Matsuto T. - Tanaka N. - Okada T.

Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan

Waste management, vol. 24, p 381-391, 2004

Khachatryan L. - Dellinger B.

Formation of chlorinated hydrocarbons from the reaction of chlorine atoms and activated carbon

Chemosphere, vol. 52, p 709-716, 2003

Kanters M.J.

Chlorination in combustion processes, formation of chlorophenols

Thèse, Université de Leiden, 1996

Karasek F.W. - Charbonneau G.M. - Resuel G.J. - Tong H.Y.

Determination of organic compounds leached from municipal incinerator fly ash at different pH levels

Anal. Chem., vol. 59, p 1027-1031, 1987

Kaupp H. - McLachlan M.S.

Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles

Atmospheric Environment, vol. 34, p73-83, 2000

Kaune A. - Lenoir D. - Schramm K-W. - Zimmermann R. - Kettrup A. - Jaeger K. - Rückel H.G. - Frank F.

Chlorobenzenes and chlorophenols as indicator parameters for chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in incineration processes : influences of various sampling points

Environmental Engineering Science, vol. 15 (1), p 85-95, 1998

Keck G. - Vernus E.

Déchets et risques pour la santé

Techniques de l'ingénieur, traité environnement, 2005

Kloster G. - Reisinger K.

Laboratory Scale pyrolysis experiments using halogenated benzenes

J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 17, p 357-369, 1990

Klusmeier W. - Vogler P. - Ohrbach K-H. - Weber H. - Kettrup A.

Thermal decomposition of pentachlorobenzene, hexachlorobenzene and octachlorostyrene in air

J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 14, p 25-36, 1988

Kwok E.S. - Arey J. - Atkinson R.

Gas-phase atmospheric chemistry of dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran

Environ. Sci. Technol., vol. 28, p 528-533, 1994

Lavric E.D. - Konnov A.A. - De Ruyck J.

Surrogate compounds for dioxins in incineration: a review

Waste Management, vol. 25 (7), p 755-765, 2005

Le Goux J-Y. - Le Douce C.

L'incinération des déchets ménagers

Ed. Economica, 1995

Li Y-X. - Klabunde K.J.

Destructive adsorption of chlorinated benzenes on ultrafine (nanoscale) particles of magnesium oxide and calcium oxide

Environ. Sci. et Tech., vol. 28, p 1248-1253, 1994

Liu W. - Zheng M. - Zhang B. - Qian Y. - Ma X. - Liu W.

Inhibition of PCDD/Fs formation from dioxin precursors by calcium oxide

Chemosphere, in press, 2005

Leblanc O. - Pons A.

Résultats d'études technico-économiques pour le traitement des dioxines dans la sidérurgie.

ADEME - Recueil des Journées Techniques Nationales Dioxines et Polluants Organiques Persistants, 2004

Leng C-C. - Pinto N.G.

Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics

Carbon, vol. 35 (9), p 1375-1385, 1997

Lenoir D. - Wehrmeier A. - Schramm K-W. - Kaune A. - Zimmermann R. - Taylor P.H. - Sidhu S.S.

Thermal formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans : investigations on relevant pathways

Environmental Engineering Science, vol. 15 (1), p 37-47, 1998

Lenoir D. - Wehrmeier A. - Sidhu S.S. - Taylor P.H.

Formation and inhibition of chloroaromatic micropollutants formed in incineration processes

Chemosphere, vol. 43, p 107-114, 2001

Lindhal R. - Rappe C.

Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) from the pyrolysis of polychlorinated diphenyl ethers

Chemosphere, vol. 9, p 351-361, 1980

Littaru P. - Vargiu L.

Generation of PCDD/F in Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators

J. of Air and Waste Manage. Assoc., vol. 53, p 914-917, 2003

Lohman K. - Seigneur C.

Atmospheric fate and transport of dioxins : local impacts

Chemosphere, vol. 45, p 161-171, 2001

Lomnicki S. - Dellinger B.

Formation of PCDD/F from the pyrolysis of 2-chlorophenol on the surface of dispersed copper oxide particles

Proceedings of the Combustion Institute, Volume 29, p 2463-2468, 2002

Lomnicki S. - Dellinger B.

A detailed mechanism of the surface-mediated formation of PCDD/F from the oxidation of 2-chlorophenol on a CuO/silica surface

J. Phys. Chem. A, vol. 107 (22), p 4387-4395, 2003

Luijk R. - Dorland C. - Kapteijn F. - Govers H.A.J.

The formation of PCDDs and PCDFs in the catalysed combustion of carbon : implications for coal combustion

Fuel, vol. 72, p 343, 1993

Luijk R. - Akkerman D.M. - Slot P. - Olie K. - Kapteijn F.

Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the catalyzed combustion of carbon

Environ. Sci. Technol., vol. 28, p 312-321, 1994

Lundin L. - Marklund S.

Thermal Degradation of PCDD/F in Municipal Solid Waste Ashes in Sealed Glass Ampules

Environ. Sci. Technol., vol. 39, p 3872-3877, 2005

Ma X. - Zheng M. - Liu W. - Qian Y. - Zhao X. - Zhang B.

Synergic effect of calcium oxide and iron (III) oxide on the dechlorination of hexachlorobenzene

Chemosphere, in press, 2005

McKee D.W.

The copper catalyzed oxidation of graphite

Carbon, vol. 8, p 131-139, 1970

McKay G.

Dioxin characterization, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration : a review

Chemical Engineering Journal, vol. 86, p 343-368, 2002

Maghuin-Rogister G. - Delaunois A. - De Pauw E. - Gustin P.

La pollution de la chaîne alimentaire par la dioxine

Ann. Méd. Vét., vol. 143, p 379-392, 1999

Mätzing H.

A simple kinetics model of PCDD/F formation by de novo synthesis

Chemosphere, vol. 44, p 1497-1503, 2001

Mätzing H. - Baumann W. - Becker B. - Jay K. - Paur H.R. - Seifert H.

Adsorption of PCDD/F on MWI fly ash

Chemosphere, vol. 42, p 803-809, 2001

Milligan M.S. - Altwicker E.R.

The relationship between de novo synthesis of PCDD/Fs and low temperature carbon gasification in fly ash

Environ. Sci. Technol., vol. 27 (8), p 1595-1601, 1993

Milligan M.S. - Altwicker E.R.

Mechanistic aspects of the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fly ash from experiment using isotopically labeled reagents

Environ. Sci. Technol., vol. 29 (5), p 1353-1358, 1995

Milligan M.S. - Altwicker E.R.

Chlorophenol reactions on fly ash 1. Adsorption and conversion to polychlorinated dibenzo-p-dioxins

Environ. Sci. Technol., vol. 30, p 225-229, 1996 (a)

Milligan M.S. - Altwicker E.R.

Chlorophenol reactions on fly ash 2. Equilibrium surface coverage and global kinetics

Environ. Sci. Technol., vol. 30, p 230-236, 1996 (b)

Minghui Z. - Zhicheng B. - Keou W.

Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from the pyrolysis of hexachlorocyclohexane in the presence of iron (II) oxide

Chemosphere, vol. 32 (4), p 595-602, 1996

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

www.environnement.gouv.fr

Miyabara Y. - Hashimoto S. - Sagai M. - Morita M.

PCDD an PCDF in vehicle exhausts particles in japan

Chemosphere, vol. 39 (1), p 143-150, 1999

Mulholland J.A. - Akki U. - Yang Y. - Ryu J-Y.

Temperature dependence of DCDD/F isomer distributions from chlorophenol precursors

Chemosphere, vol. 42, p 719-727, 2001

Mukerjee D.

Health impact of polychlorinated dibenzo-p-dioxins : a critical review

J. Air et Waste Manage. Assoc., vol. 48, p 157-165, 1998

Mul G. - Neeft J.P.A. - Kapteijn F. - Makkee M. - Moulijn J.A.

Soot oxidation catalyzed by a Cu/K/Mo/Cl catalyst : evaluation of the chemistry and performance of the catalyst

Applied Catalysis B: Environmental, vol. 6, p 339-352, 1995

Murabayashi M. - Moesta H.

Thermodynamic study on the reduction of the polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in incinerator exhausts

Environ. Sci. Technol., vol. 26 (4), p 797-80, 1992

Nakka H. - Fullana A. - Sidhu S.

Surface catalyzed chlorobenzene transformation reactions in post-combustion zone

Organohalogen compounds, vol. 66, p 1140, 2004

Öberg T. - Bergström J.G.T.

Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin from combustion

Chemosphere, vol. 14 (8), p 421-426, 1985

Olie K. - Vermeulen P.L. - Hutzinger O.

Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands

Chemosphere, vol. 8, p 455-459, 1977

Olie K. - Addink R. - Schoonenboom M.

Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes

J. of Air and Waste Manage. Assoc., vol.48, p 101-105, 1998

Ogura I. - Masunaga S. - Nakanishin J.

Analysis of atmospheric behavior of PCDDs/PCDFs by a one-compartment box model

Chemosphere, vol. 53, p 399-412, 2003

Organisation Mondiale pour la Santé

www.WHO.int

Palladas A. - Samaras P. - Sakellaropoulos G.

The effect of sulfur on the inhibition of PCDD/F formation during co-combustion of coal and solid waste

Organohalogen compounds, vol. 66, p 1250, 2004

Pandelova M. - Lenoir D. - Kettrup A. - Schramm K-W.

Correlation between PCDD/F, PCB and PCBz in coal / waste combustion. influence of various inhibitors

Organohalogen compounds, vol. 66, p 982, 2004

Pandelova M. - Lenoir D. - Kettrup A. - Schramm K-W.

Primary measures for reduction of PCDD/F in co-combustion of lignite coal and waste: effect of various inhibitors

Environ. Sci. Technol., vol. 39, p 3345-3350, 2005

Pascal P. (sous la direction de)

Nouveau traité de chimie minérale

Masson et Cie Editions, Tome III, 1956

Pekarek V. - Grabic R. - Marklund S. - Puncochar M. - Ullrich J.

Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt

Chemosphere, vol. 43, p 777-782, 2001

Pennise D.M. et Kamens R.M.

Atmospheric behavior of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and the effects of combustion temperature

Environ. Sci. Technol., vol. 30, p 2834-2842, 1996

Qian Y. - Zheng M. - Liu W. - Ma X. - Zhang B.

Influence of metal oxides on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol

Chemosphere, vol. 60, p 951-958, 2005

QuaB U. - Fermann M. - Broker G.

The european dioxin air emission inventory project - Final result

Chemosphere, vol. 54, p 1319-1327, 2004

Rghei H.O. - Eiceman G.A.

Adsorption and chlorination of dibenzo-p-dioxin and 1-chlorodibenzo-p-dioxin on fly ash from municipal incinerators

Chemosphere, vol. 13 (3), p 421-426, 1984

Ross B.J. - Lacombe D. - Naikawadi K.P. - Karasek F.W.

Investigation of the effect of water, acids, and bases in the gas stream in the catalytic formation of PCDD and PCDF over MSW fly ash

Chemosphere, vol. 20 (10-12), p 1967-1972, 1990

Ross B.J. - Naikawadi K.P. - Karasek F.W.

Effect of temperature, carrier gas and precursor structure on PCDD and PCDF formed from precursors by catalytic activity of MSW incinerator fly ash

Chemosphere, vol. 19 (1-6), p 291-298, 1989

Rughunathan K. - Gullet B.K.

Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation

Environ. Sci. Technol., vol. 30, p 1827-1834, 1996

Ruokojärvi P. - Halonen I.A. - Tuppurainen K.A. - Ruuskanen J.

Effect of gaseous inhibitors on PCDD/F formation

Environ. Sci. Technol., vol. 32 (20), p 3099-3103, 1998

Ruokojärvi P. - Tuppurainen K. - Mueller C. - Kilpinen P. - Ruuskanen J.

PCDD/F reduction in incineration flue gas by adding urea to RDF feedstock

Chemosphere, vol. 43, p 199-205, 2001 (a)

Ruokojärvi P. - Aatamila M. - Tuppurainen K. - Ruuskanen J.

Effect of urea on fly ash PCDD/F concentration in different particle sizes

Chemosphere, vol. 43, p 765-762, 2001 (b)

Ryan S.P. - Altwicker E.R.

The formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon mixtures containing ferrous chloride

Chemosphere, vol. 40, p 1009-1014, 2000

Ryu J-Y. - Mulholland A.

Dioxin and furan formation on CuCl_2 from chlorinated phenols with one ortho chlorine

Colloquium : pollutant formation and control, 2002

Ryu J-Y. - Mulholland A. - Chu B.

Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-p-dioxin vapor by copper (II) chloride

Chemosphere, vol. 51, p 1031-1039, 2003

Ryu J-Y. - Mulholland J.A.

Metal-mediated chlorinated dibenzo-p-dioxin (CDD) and dibenzofuran (CDF) formation from phenols

Chemosphere vol. 58, p 977-988, 2005

Ryu J-Y. - Mulholland J.A. - Kim D-H. - Takeuchi M.

Homologue and Isomer Patterns of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Phenol Precursors: Comparison with Municipal Waste Incinerator Data

Environ. Sci. Technol., in press, 2005

Samaras P. - Blumenstock M. - Lenoir D. - Schramm K-W. - Kettrup A.

PCDD/F prevention by novel inhibitors: addition of inorganic S- and N- compounds in the fuel before combustion

Environ. Sci. Technol., vol. 34 (24), p 5092-5096, 2000

Samaras P. - Blumenstock M. - Lenoir D. - Schramm K-W. - Kettrup A.

PCDD/F inhibition by prior addition of urea to the solid fuel in laboratory experiments and results statistical evaluation

Chemosphere, vol. 42, p 737-743, 2001

Sawerysyn J-P. - Briois C. - Visez N. - Baillet C.

Dioxins and other products from the gas-phase oxidation of 2-chlorophenol over the range 450-900°C

Organohalogen compounds, vol. 66, p 1078, 2004

Schwartz G. - Stieglitz L.

Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal catalysed oxidation of residual carbon

Chemosphere, vol. 25 (3), p 277-282, 1992

Schoonenboom M.

Dioxins in waste incineration : A study of the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in a fly ash model system

Thèse, Université d'Amsterdam, 1995

Schoonenboom M.H. - Zoetemeijer H.E. - Olie K.

Dechlorination of octachlorodibenzo-p-dioxin and octachlorodibenzofuran on an alumina support

Applied Catalysis B: Environmental, vol. 6, p 11-20, 1995

Seeker (1990)

Waste combustion

Twenty-third international symposium on combustion, p 867-885, 1990

Shiu W.Y. - Doucette W. - Gobas F.A.P.C. - Andren A. - MacKay D.

Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins

Environ. Sci. Technol., vol. 22, p 651-658, 1988

Stach J. - Pekarek V. - Endrst R. - Hetflejš J.

Dechlorination of hexachlorobenzene on MWI fly ash

Chemosphere, vol. 39 (14), p 2391-2399, 1999

Stach J. - Pekarek V. - Grabic R. - Lojkasek M. - Pacakova V.

Dechlorination of polychlorinated biphenyls, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash

Chemosphere, vol. 41, p 1881-1887, 2000

Stanmore B.R. - Brilhac J.F. - Gilot P.

The oxidation of soot : a review of experiments, mechanisms and models

Carbon, vol. 39, p 2247-2268, 2001

Stanmore B.R.

The formation of dioxins in combustion systems

Combustion and flame, vol. 136, p 398-427, 2004

Stieglitz L. - Zwick G. - Beck J. - Roth W.

The role of particulate carbon in the de novo synthesis of polychlorinated dibenzodioxins and furans in fly ash

Chemosphere, vol. 20 (10-12), p 1953-1958, 1990

Stieglitz L. - Eichberger M. - Bautz H. - Roth W. - Schild D.

Investigation of chloride transfer and oxydation as processes in the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash

Organohalogen compounds, vol. 20, p 391, 1994

Stieglitz L. - Bautz H. - Roth W. - Zwick G.

Investigation of precursors reactions in the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash

Chemosphere, vol. 34 (5-7), p 1083-1090, 1997

Takaoka M. - Shiono A. - Nishimura K. - Yamamoto T. - Uruga T. - Takeda N. - Tanaka T. - Oshita K. - Matsumoto T. - Harada H.

Dynamic Change of Copper in Fly ash during de novo synthesis of dioxins

Environ. Sci. Technol., in press, 2005

Takeda N. - Takaoka M. - Fujiwara T. - Takeyama H. - Eguchi S.

Measures to prevent emissions of PCDD/PCDF and co-planar PCBs from crematories in Japan

Chemosphere, vol. 43, p 763-771, 2001

Taylor P.H. - Sidhu S.S. - Rubey W.A. - Dellinger B. - Wehrmeier A. - Lenoir D. - Schramm K-W.

Evidence for a unified pathway of dioxin formation from aliphatic hydrocarbons

27th international symposium on combustion, p 1769-1775, 1998

Taylor P.H. - Dellinger B.

Pyrolysis and molecular growth of chlorinated hydrocarbons

J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 49, p 9-29, 1999

Taylor P.H. - Wehrmaeier A. - Sidhu S.S. - Lenoir D. - Schramm K.W.

Copper catalyzed chlorination and condensation of acetylene and dichloroacetylene

Chemosphere, vol. 40, p 1297-1303, 2000

Tirey D.A. - Taylor P.H. - Kasner J. - Dellinger B.

Gas phase formation of chlorinated aromatic compounds from the pyrolysis of tetrachloroethylene

Combust. Sci. And Tech., vol. 74, p 137-157, 1990

Tuppurainen K. - Halonen I. - Ruokojärvi P. - Tarhanen J.

Formation of PCDD and PCDF in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms : a review

Chemosphere, vol. 36 (7), p 1493-1511, 1998

Tuppurainen K. - Aatamila M. - Ruokojärvi P. - Halonen I. - Ruuskanen J.

Effect of liquid inhibitors on PCDD/F formation. Prediction of particle phase PCDD/F concentrations using PLS modelling with gas phase chlorophenol concentrations as independant variables

Chemosphere, vol. 38 (10), p 2205-2217, 1999

Tuppurainen K. - Ruokojarvi P.H. - Asikainen A.H. - Aatamila M. - Ruuskanen J.

Chlorophenols as precursors of PCDD/Fs in incineration processes : correlations, PLS modeling, and reaction mechanisms

Environ. Sci. Technol., vol. 34, p 4958-4962, 2000

Uchimira T. - Imasaka T.

Supersonic jet/multiphoton ionization/mass spectrometry of dioxins formed by the thermal reaction of dioxins in the absence and presence of an FeCl₃ catalyst

Anal. Chem., vol. 72, p 2648-2652, 2000

Vogg H. - Stieglitz L.

Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators

Chemosphere, vol. 15 (9-12), p 1373-1378, 1986

Visez N. - Baillet C. - Sawerysyn J-P.

Formation of polychlorinated dibenzodioxins, benzenes and phenols from thermal degradation of 2-chlorophenol promoted by CuCl₂

Organohalogen compounds, vol. 66, p 1062, 2004

Visez N. - Sawerysyn J-P.

On the thermal degradation of PCDD/F promoted by CuCl or CuCl₂ at 350°C

Organohalogen compounds, vol. 67, p 2195-2199, 2005 (a)

Visez N. - Sawerysyn J-P.

Thermal degradation of 2-chlorophenol promoted by CuCl₂ or CuCl : formation and destruction of PCDD/Fs

Chemosphere (acceptée) 2005 (b)

Vlkova L. - Pekarek V. - Pacakova V. - Karban J. - Bures M. - Stulik K.

Dechlorination ability of municipal waste incineration fly ash for polychlorinated phenols

Chemosphere, vol. 56, p 935-942, 2004

Vlkova L. - Pekarek V. - Pacakova V. - Karban J. - Bures M. - Stulik K.

Dechlorination ability of municipal waste incineration fly ash for polychlorinated phenols

Chemosphere, vol. 56 (10), p 935-942, 2004

Vogg H. et Stieglitz L.

Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators

Chemosphere, vol. 15, p 1373-1378, 1986

Weber R.

On the mechanisms of formation of polychlorinated dibenzofurans from chlorophenols

Organohalogen compounds, vol. 31, p 480-485, 1997

Weber R. - Hagenmaier H.

Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions

Chemosphere, vol. 38 (3), p 529-549, 1999

Weber R. - Nagai K. - Nishino J. - Shiraishi H.

Effects of selected metal oxides on dechlorination and destruction of PCDD and PCDF

Organohalogen Compounds, vol. 45, 2000

Weber R. - Dinjus E. - Stieglitz L.

The role of copper(II) chloride in the formation of organic chlorine in fly ash

Chemosphere, vol. 42, p 579-582, 2001 (a)

- Weber R. - Iino F. - Imagawa T. - Takeuchi M. - Sakurai T. - Sadakata M.
Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH : mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators
Chemosphere, vol. 44, p 1429-1438, 2001 (b)
- Weber R. - Nagai K. - Nishino J. - Shiraishi H. - Ihida M. - Takasuga T. - Konndo K. - Hiraoka M.
Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD/F
Chemosphere, vol. 46, p 1247-1253, 2002
- Wehrmeier A. - Lenoir D. - Sidhu S. - Taylor P.H. - Rubey W.A. - Kettrup A. - Dellinger B.
Role of copper species in chlorination and condensation reactions of acetylene
Environ. Sci. Technol., vol. 32, p 2741-2748, 1998
- Wevers M. - De Fré R. - Desmedt M.
Effects of backyard burning on dioxin deposition and air concentrations
chemosphere article in press, 2003
- Wiater I. - Louw R.
Dibenzofuran and dibenzodioxin patterns from (chloro)phenols in combustion reactions
Organohalogen compounds, vol. 41, 1999
- Wiater I. - Protas I. - Louw R.
Gas phase chemistry of chlorinated phenols - formation of dibenzofurans and dibenzodioxins in slow combustion
European Journal of Organic Chemistry, p 3945-3952, 2001
- Wiles C.C.
Municipal solid waste combustion ash : state-of-the-knowledge
Journal of Hazardous Materials, vol. 47, p 325-345, 1996
- Wilhem J. - Stieglitz L. - Dinjus E. - Zwick G.
The determination of the role of gaseous oxygen in PCDD/Fs formation on fly ashes by the use of Oxygen-18
Organohalogen compounds, vol. 41, 1999

Wilhem J. - Stieglitz L. - Dinjus E. - Will R.

Mechanistic studies on the role of PAHs and related compounds in PCDD/F formation on model fly ashes

Chemosphere, vol. 42, p 797-802, 2001

Wikstrom E. - Ryan S. - Touati A. - Telfer M. - Tabor D. - Gullet B.K.

Importance of chlorine speciation on de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans

Environ. Sci. Technol., vol. 37, p 1108-1113, 2003 (a)

Wikstrom E. - Ryan S. - Touati A. - Gullet B.K.

Key parameters for de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans

Environ. Sci. Technol., vol. 37, p 1962-1970, 2003 (b)

Wissing M.

Les dioxines : état actuel des connaissances des effets sur la santé

Médecine Environnementale, p A367-A371, 1998

Wörner R.

Oxydation du dibenzofuranne, application à l'abattement des dioxines

Thèse, Nancy, 1999

Wörner R. - Rambaud P. - Baronnet F. - Marquaire P.M.

Mechanisms of oxidation of furans and dioxins

Organohalogen Compounds, vol. 45, p 438, 2000

Xhrouet C. - Pirard C. - De Pauw E.

De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a sintering process

Environ. Sci. Technol., vol. 35, p 1616-1623, 2001

Xhrouet C. - Nadin C. - De Pauw E.

Amines compounds as inhibitors of PCDD/Fs de novo formation on sintering process fly ash

Environ. Sci. Technol., vol. 36 (12), p 2760-2765, 2002

Xhrouet C. - De Pauw E.

Formation of PCDD/Fs in the sintering process: role of the grid Cr_2O_3 catalyst in the de novo synthesis

Chemosphere vol. 59, p 1399-1406, 2005

Xu J.F. - Ji W. - Shen Z.X. - Tang S.H. - Ye X.R. - Jia D.Z. - Xin S.H.

Preparation and characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of CuC_2O_4 precursor

Materials Research Bulletin, vol. 37, p 2365-2372, 2002

Xu C. - Liu Y. - Xu G. - Wang G.

Preparation and characterization of CuO nanocrystals

Journal of solid state chemistry, vol. 147, p 516-519, 1999

Yasuhara Y.

Thermal decomposition of tetrachloroethylene

Chemosphere, vol. 26 (8), p 1507-1512, 1993

Zheng M-H. - Liu P-Y. - Xu X-B.

Mechanisms of formation of polychlorinated biphenyls from the pyrolysis of chlorobenzenes

Organohalogen compounds, vol.41, 1999

ANNEXES.

Annexe 1. Les textes réglementaires pour les installations d'incinération de déchets.

Annexe 2. Propriétés physico-chimiques des réactifs employés.

Annexe 3. Formules semi-développées de molécules peu courantes.

Annexe 4. Provenance du cuivre dans les incinérateurs d'ordures ménagères.

Annexe 5. Principe de fonctionnement de l'ASE.

ANNEXE 1 - LES TEXTES REGLEMENTAIRES POUR LES INSTALLATIONS D'INCINERATION DE DECHETS.

(Texte issu du site www.ecologie.gouv.fr)

L'arrêté du 25 janvier 1991 réglementant les usines d'incinération d'ordures ménagères a été pris sur la base des exigences fixées par deux directives européennes de 1989 sur l'incinération des déchets municipaux. Il fixe les conditions de combustion à respecter, des valeurs limites à l'émission pour différents paramètres (poussières, monoxyde de carbone, certains métaux lourds, gaz acides,...). S'agissant de la prévention des émissions de dioxines, ces textes fixent des obligations de moyens (porter à 850°C pendant 2 secondes les gaz issus de la combustion des déchets) mais pas d'obligation de résultats (valeurs limites à l'émission). Ces contraintes s'appliquent entièrement depuis décembre 1996 aux installations existantes d'une capacité supérieure à 6 tonnes par heure et depuis décembre 2000 aux installations d'une capacité inférieure à 6 tonnes par heure.

L'arrêté du 10 octobre 1996, qui transpose en droit français la directive européenne du 16 décembre 1994 sur l'incinération des déchets dangereux, a fixé un cadre réglementaire plus complet pour les installations d'incinération de déchets industriels spéciaux et fixe notamment une valeur limite de 0,1 ng/Nm³ pour les émissions de dioxines.

Afin de limiter les émissions de dioxines, la circulaire du 24 février 1997 a demandé aux préfets de retenir les valeurs limites à l'émission de l'arrêté du 10 octobre 1996 pour toute nouvelle usine d'incinération d'ordures ménagères.

Ceci revenait à anticiper les exigences de la directive européenne du 4 décembre 2000, qui étend à l'ensemble des installations d'incinération, les exigences applicables aux incinérateurs de déchets dangereux et notamment la valeur limite de 0,1 ng/Nm³ pour les émissions de dioxines. Elle fixe également des valeurs limites pour les émissions de NO_x.

Les travaux de transposition ont conduit à la rédaction de deux arrêtés, l'un relatif à l'incinération des déchets non dangereux, et l'autre relatif à l'incinération des déchets dangereux. Après une large consultation, ces deux textes ont été signés le 20 septembre 2002, soit quelques mois avant la limite prévue pour la transposition de la directive du 4 décembre 2000 (28 décembre 2002).

Les installations existantes disposent d'un délai de trois ans pour se mettre en conformité avec l'ensemble des dispositions des arrêtés du 20 septembre 2002, et en particulier la valeur limite de 0,1 ng/Nm³ pour les dioxines. Pour ce faire, une étude de mise en conformité devait être remise avant le 28 juin 2003. L'ensemble des études a été remis.

Au 28 décembre 2005, l'ensemble du parc d'incinérateurs, quels que soient la taille de l'installation et le type de déchets traités devra donc respecter les mêmes valeurs limites.

Trois générations d'usines.

Il convient ainsi de distinguer 3 générations d'usines d'incinération d'ordures ménagères. La première correspond aux usines vétustes qui ne respectaient pas les dispositions de l'arrêté du 25 janvier 1991. C'est autour de ces sites que des contaminations de l'environnement ont pu être constatées. Les dernières usines non conformes ont fermé en fin d'année 2002.

La catégorie la plus nombreuse, est représentée par les usines, qui, autorisées avant février 1997, respectent les dispositions de l'arrêté du 25 janvier 1991. Ces unités doivent faire l'objet de travaux plus ou moins importants pour respecter les nouvelles normes. En cas de retard dans ces travaux, les unités devront fermer le temps qu'ils soient achevés. Quelques unes de ces unités seront arrêtées en raison du coût trop élevé de la mise en conformité.

La dernière génération est celle des installations autorisées après février 1997 ou sur lesquelles des travaux ont été réalisés pour respecter les dispositions des arrêtés du 20 septembre 2002 et dont les rejets, notamment en dioxines, sont très faibles. C'est sur ce niveau que devront d'aligner toutes les unités d'incinération le 28 décembre 2005. Ces unités sont déjà conformes aux dispositions du nouvel arrêté ou devront faire l'objet d'adaptations légères.

ANNEXE 2 - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES REACTIFS EMPLOYES.

CuCl₂ , 2 H₂O **99,99+%**

Masse molaire : 170,48 g/mol

Température de décomposition : 100°C (perte de l'eau)

Température de fusion : 600-800°C

Impuretés métalliques < 100 ppm

Granulométrie : le chlorure cuivrique est broyé mécaniquement dans un mortier (granulométrie < 100 µm) avant utilisation.

CuCl **99+% (Purifié)**

Masse molaire : 98,99 g/mol

Température de fusion : 430°C

Granulométrie : < 100 µm

MgO à partir de MgCO₃ 5 H₂O **99%**

La magnésie est préparée à partir de carbonate de magnésium. Un traitement thermique à 500°C pendant 3 heures transforme MgCO₃ en MgO.

Masse molaire : 40,31 g/mol

Aire spécifique : 133 m²/g

Granulométrie : < 100 µm

Al₂O₃ **(Activé, acide, type 504C, Brockman I)**

Masse molaire : 101,96 g/mol

Granulométrie : 150 mesh (équivalent à environ 100 µm) (données commerciales)

Aire spécifique : 155 m²/g (donnée commerciale), 155 m²/g (mesurée avant traitement thermique)

pH (suspension dans l'eau) : 4,5 ± 0,5 (donnée commerciale)

Activation par traitement thermique à 500°C pendant 3 heures

SiO₂ **(gel de silice)**

Masse molaire : 60,09 g/mol

Aire spécifique : 170 m²/g

Granulométrie : 63-200 µm (donnée commerciale)

pH (suspension dans l'eau) : 7,0 ± 0,5

Activation par traitement thermique à 500°C pendant 3 heures

Impuretés : Cl < 0,02 % (données commerciales)

Fe < 0,02 %

2-Chlorophénol 99+%

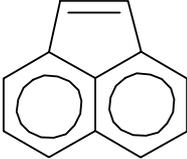
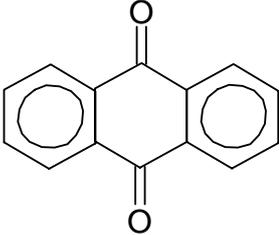
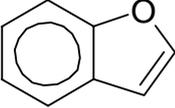
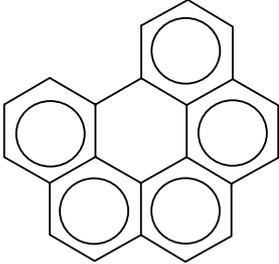
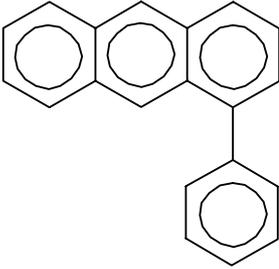
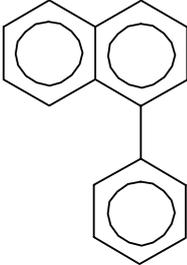
Masse molaire : 128,56 g/mol

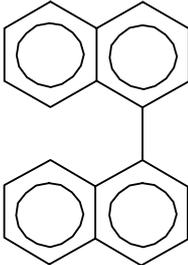
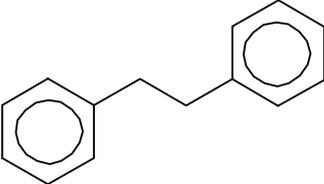
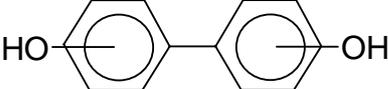
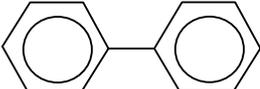
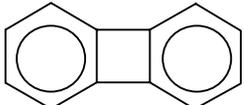
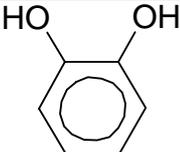
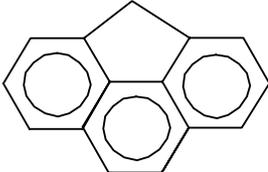
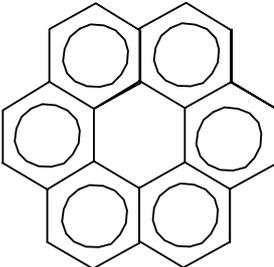
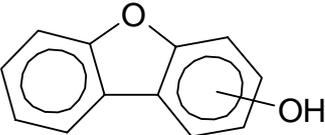
Température de fusion : 8°C

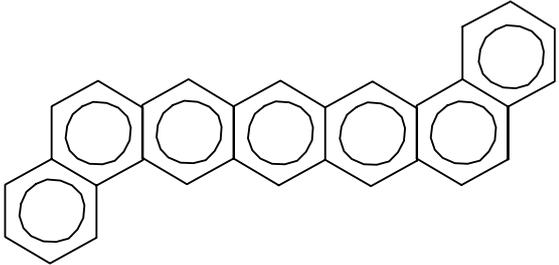
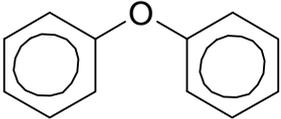
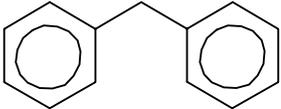
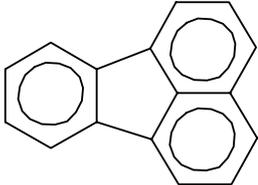
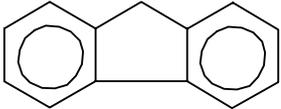
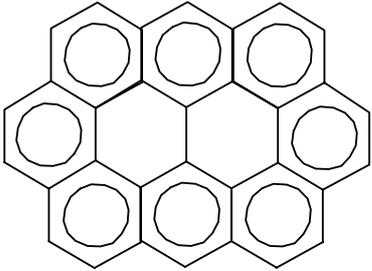
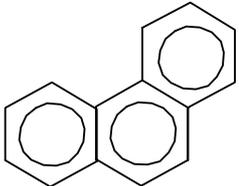
Température d'ébullition: 175-176°C

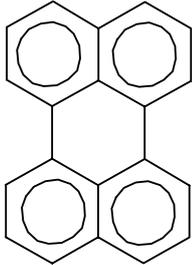
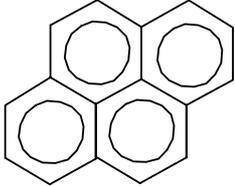
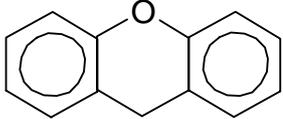
Impuretés (pourcentages massiques déterminés par chromatographie en phase gazeuse) : phénol (0,12 %), 2-chlorohydroquinone (0,008 %), 2,5-dichlorophénol (0,05 %), 4-chlorophénol (0,001 %) et 2,6-dichlorophénol (0,002 %).

ANNEXE 3 - FORMULES SEMI-DEVELOPPEES DE MOLECULES PEU COURANTES

Acénaphthalène	
Anthracène	
Anthraquinone	
Benzofuranne	
Benzopérylène	
Benzylanthracène	
Benzylnaphtalène	

Binaphtalène	
Bibenzyl	
Biphénol	
Biphényl	
Biphénylène	
Catéchol	
Cyclopentaphénanthrène	
Coronène	
Dibenzofurannol	

1 ;2 ;8 ;9-dibenzopentacène	
Diphényl éther	
Diphényl méthane	
Fluoranthène	
Fluorène	
Quinone	
Ovalène	
Phénanthrène	

Pérylène	
Pyrène	
Xanthène	

ANNEXE 4 - PROVENANCE DU CUIVRE DANS LES INCINERATEURS D'ORDURES MENAGERES.
--

Jung et coll. (2004) ont fourni les teneurs en cuivre dans les déchets encombrants broyés.

Déchets encombrants broyés	Teneur en cuivre (mg/kg)
Plastiques	1
Textiles	2
Films plastiques	3
Papier	0,1
Cordons d'alimentation	9 399
Eponges	22
Circuits électriques	1 193
Canettes et boîtes en métal	6
Caoutchouc	12
Bois	11
Total	10 648

La majeure partie du cuivre introduite dans un incinérateur provient des déchets encombrants. Les sources principales de cuivre dans ces déchets encombrants sont les cordons d'alimentation et les circuits électriques.

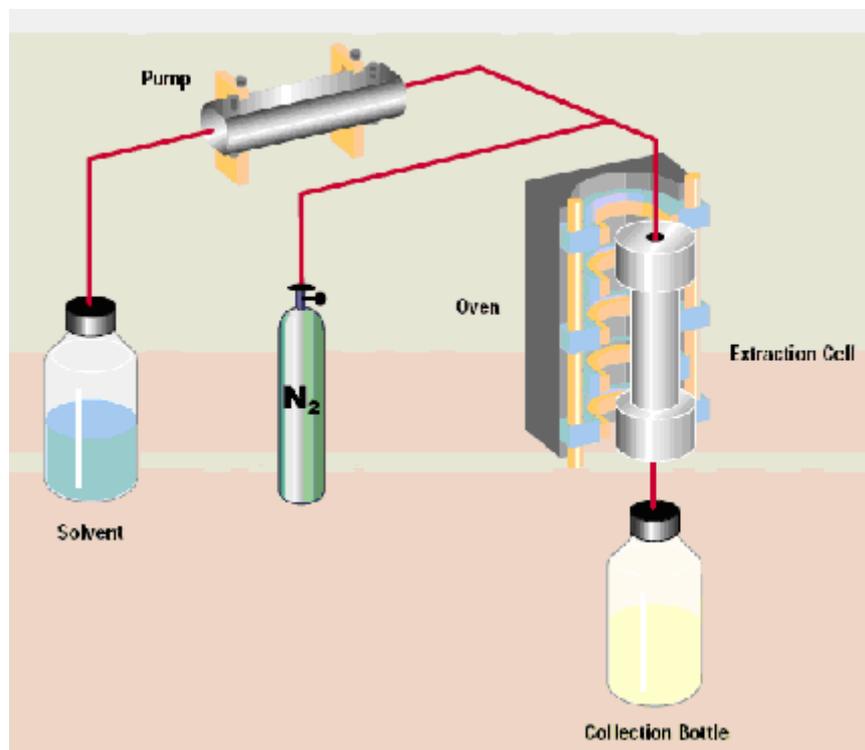
La quantité totale de cuivre présente dans les résidus d'incinération au Japon est calculée à environ 8118 T/an (soit 0,5 % de la consommation mondiale de l'année 2001). En raison de la stabilité des oxydes de cuivre, la majeure partie de cet élément est retrouvée dans les mâchefers. La fraction retrouvée dans les cendres volantes est due au transfert de matière particulaire du four vers les effluents gazeux (Jung et coll., 2004).

Seeker (1990) fournit les pourcentages massiques suivants concernant le devenir du cuivre dans une UIOM :

- recueilli dans les mâchefers 89 %,
- piégé dans les cendres volantes 10 %,
- quantité émise 1 %.

ANNEXE 5 - Principe de fonctionnement de l'ASE

Le principe de l'extraction accélérée par solvant consiste à augmenter la pression et la température pour améliorer l'efficacité d'une extraction solide/liquide.



Représentation schématique d'un ASE 100 (brochure commerciale DIONEX)

L'échantillon solide à extraire est placé dans la cellule. L'ASE réalise ensuite automatiquement les étapes suivantes :

- remplissage de la cellule par le solvant,
- mise sous pression du solvant (environ 100 bars),
- une partie chauffée amovible vient enserrer la cellule et la porte à la température d'extraction définie par l'utilisateur (max. 200°C),
- la cellule est maintenue sous pression et à température pendant une durée fixée (typiquement quelques minutes),
- la cellule est vidée puis nettoyée par écoulement de solvant,
- finalement un flux d'azote vient purger l'échantillon des résidus de solvant.

Etude des voies hétérogènes de formation et de destruction des « dioxines »

Ce travail vise à mieux comprendre les mécanismes des deux voies hétérogènes de formation/destruction des dioxines dans les procédés de combustion industriels : la synthèse par précurseurs (voie I) et la synthèse de novo (voie II). Pour la voie I, on étudie les processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol (précurseur choisi) en présence de CuCl_x par la technique des tubes scellés. Les principaux produits formés sont identifiés et quantifiés en fonction de la température (250-400°C), du temps de séjour (1-120 min.) et en présence de différents oxydes (Al_2O_3 , MgO et SiO_2). Les paramètres influents ont été identifiés et des corrélations entre divers produits formés établies. Pour la voie II, on étudie la combustion de carbone activé en présence de CuCl_2 à 350°C dans un réacteur ouvert à lit fixe. L'analyse chromatographique des produits formés a mis en évidence deux étapes réactionnelles successives. L'importance relative de ces deux étapes est décrite et discutée.

Mots clefs : PCDD/F - Synthèse par précurseur - Synthèse de novo - CuCl_x - 2-chlorophénol - Polychlorobenzènes

On the heterogeneous processes of formation and destruction of « dioxins »

The aim of this work is to better understand the mechanisms of the two heterogeneous formation/destruction pathways of dioxins in industrial combustion processes : the synthesis from precursors (pathway I) and the de novo synthesis (pathway II). Concerning the pathway I, the processes of thermal degradation of 2-chlorophenol as a precursor in the presence of CuCl_x were investigated using the sealed tubes technique. The formed products were identified and quantified as a function of temperature (250-400°C), residence time (1-120 min.) and in the presence of different oxides (Al_2O_3 , MgO and SiO_2). The determining parameters were identified and some correlations between products were stated. Regarding the pathway II, the combustion of activated carbon in the presence of CuCl_2 was studied at 350°C using a fixed bed reactor. The chromatographic analysis of formed products has revealed the occurrence of two successive pathways. The role played by these two pathways is described and discussed.

Key words : PCDD/F - precursor synthesis - de novo synthesis - CuCl_x - 2-chlorophenol - polychlorobenzenes