

2

Mécanismes de formation, sources de production

Afin de mieux prévenir la production des PCDF et des PCDD, il apparaît essentiel de comprendre leurs processus de synthèse. Or, de nombreux paramètres influencent la synthèse de ces composés toxiques et peu d'entre eux ont aujourd'hui un rôle bien défini (Doute et coll., 1999). Ainsi, malgré les nombreuses études expérimentales sur ce sujet, les mécanismes réactionnels mis en jeu restent encore de nos jours peu connus.

Deux voies majeures sont néanmoins retenues : la voie dite des précurseurs qui correspond à une synthèse à partir de petites molécules organiques chlorées et la voie dite synthèse *de novo* qui correspond à une synthèse à partir de structures macromoléculaires présentes dans les cendres d'incinération (Lustenhouwer et coll., 1980).

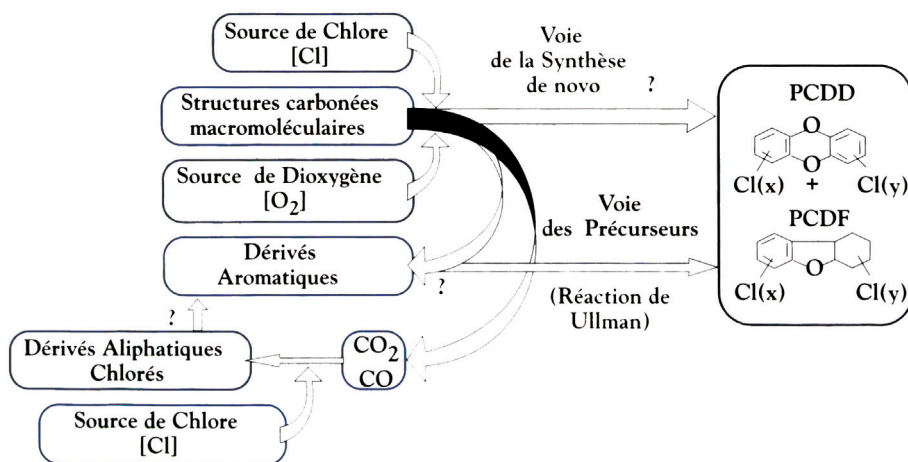


Figure 2.1 : Voies de synthèse des PCDF et des PCDD

Les PCDD et les PCDF ont une faible probabilité de se former à très hautes températures en phase gazeuse. Ces molécules sont majoritairement produites sur les cendres d'incinération lors du refroidissement des fumées dans les zones

de postcombustion (Shaub et Tsang, 1983). La température influence donc fortement la synthèse et la dégradation des PCDF et des PCDF. La synthèse se déroule entre 250 et 450 °C avec un optimum à 300-325 °C, alors que la dégradation totale se fait à partir de 1 300 °C (Shaub et Tsang, 1985 ; Mariani et coll., 1990 ; Unsworth et Dorans, 1993 ; Townsend et coll., 1995).

Cendres d'incinération : sources de précurseurs, de catalyseurs et surfaces actives

Le rôle des cendres d'incinération en tant que telles n'est pas encore précisé. Cependant, elles sont supposées intervenir à plusieurs niveaux dans la synthèse *de novo*.

Dans un premier temps, elles apportent les éléments, essentiels à la synthèse, que sont les structures carbonées (carbone résiduel et précurseurs adsorbés) ainsi que différents éléments comme les sources de chlore et les catalyseurs.

Dans un second temps, les cendres d'incinération semblent se comporter comme des surfaces actives sur lesquelles la synthèse des dioxines prendrait place. De nombreuses études ont en effet montré que la synthèse des PCDF et des PCDF se réalisait majoritairement sur les cendres volantes. Dans la phase gazeuse, le taux de dioxines n'excède jamais 10 ng/nm³, mais peut atteindre 300 ng/nm³ sur les cendres (McKee, 1970, 1981 ; Mariani et coll., 1990 ; De Graaf et coll., 1993 ; Huang et Buekens, 1995).

Il est aussi expérimentalement possible de mimer l'action physique de ces cendres en utilisant des structures minérales artificielles comme la silice, l'alumine, la laine de verre ou la magnésie (Addink et coll., 1991). L'effet de « rapprochement » des différents éléments nécessaires à la synthèse semble ici évident. De plus, la forte production qui apparaît durant la phase de refroidissement des cendres plaide aussi en faveur de cette hypothèse puisque l'abaissement de la température conduit très certainement à une « condensation » des différents précurseurs sur les cendres.

Structures carbonées : bases de la synthèse des PCDF et des PCDF

Les structures carbonées résiduelles sont des éléments essentiels à la synthèse *de novo*. Elles sont apportées par les cendres d'incinération qui peuvent en contenir jusqu'à 7 % (Milligan et Altwicker, 1993).

La synthèse de PCDD et de PCDF à partir du carbone résiduel des cendres d'incinération a été vérifiée expérimentalement (Vogg et coll., 1987).

Il apparaît que la nature même de ces structures carbonées influence fortement les rendements de synthèse. Certaines structures graphitiques déformées (suies, charbon, tourbe...) sont des sources préférentielles de PCDD et de

PCDF alors que les structures graphitiques régulières comme le graphite en produisent peu (Huang et Buekens, 1996 ; Stieglitz et coll., 1991a, 1994) (figure 2.2).

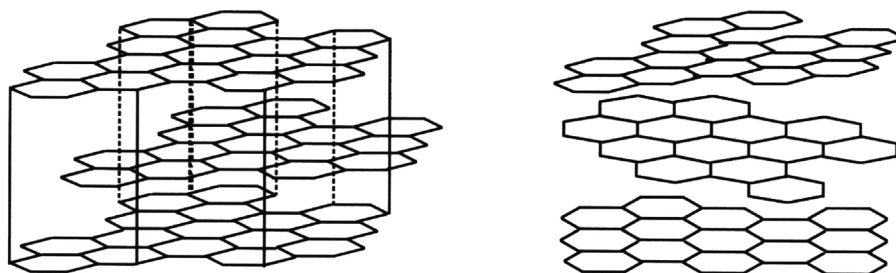


Figure 2.2 : Structures carbonées prégraphitiques régulières (gauche) et irrégulières (droite)

La synthèse de composés aromatiques a de ce fait rapidement été corrélée au processus de combustion incomplète des structures carbonées. La régularité des structures carbonées est un facteur essentiel dans la vitesse de dégradation de ces structures (vitesse de gazéification). Il existe ainsi une bonne corrélation entre la vitesse de gazéification des structures carbonées et les taux de synthèse des PCDF et des PCDF, avec en plus les températures réactionnelles optimales qui coïncident parfaitement (Milligan et Altwicker, 1993).

Le mécanisme de gazéification des structures carbonées met en jeu la formation d'un complexe métastable entre les structures carbonées et le dioxygène. Les réactions « hypothétiques » qui peuvent intervenir sont résumées dans la figure 2.3.

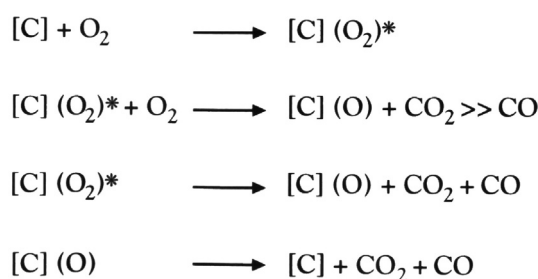


Figure 2.3 : Réactions hypothétiques de gazéification des structures carbonées

Les structures carbonées régulières sont principalement dégradées à partir de la périphérie des couches graphitiques libérant du CO_2 (65-75 %) et du CO , alors que les structures irrégulières peuvent être agressées de toutes parts, libérant ainsi des sous-unités cycliques. Néanmoins, seule une faible part des

structures prégraphitiques (1 %) conduit à la synthèse de chlorobenzènes, de chlorophénols et seulement 0,01 % à 0,04 % donne naissance à des PCDF et des PCDF (Milligan et Altwicker, 1993 ; Stieglitz et coll., 1993). D'autres structures aromatiques sont également produites en moindre quantité, par exemple les biphényles (a), les naphthalènes (b), les benzothiophènes (c) et les xanthones (d) (Stieglitz et coll., 1989a, 1991a, 1993 ; Albrecht et coll., 1992 ; Townsend et coll., 1995) (figure 2.4).

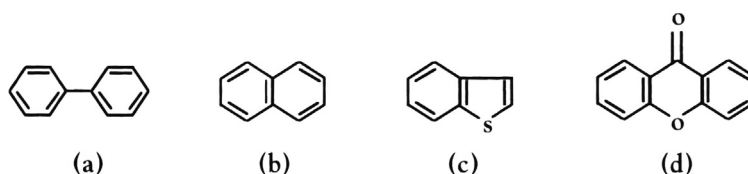


Figure 2.4 : Structures aromatiques

L'influence de la nature même des structures carbonées, ajoutée à celle des nombreux autres paramètres entrant en jeu dans la synthèse des PCDF et des PCDF, pourrait expliquer les difficultés à obtenir des mesures comparables dans les incinérateurs et dans les expériences de laboratoire.

En tant que molécules hautement chlorées, les PCDD et les PCDF ont une synthèse fortement dépendante de la présence de sources de chlore dans le milieu réactionnel.

Sources de chlore

En théorie, le remplacement d'un hydrogène sur une structure carbonée peut se faire par des halogènes sous forme de chlore, de brome ou d'iode (Puri, 1970 ; Stieglitz et coll., 1991b ; Altwicker et coll., 1994). Ce mécanisme, qui est une étape essentielle de la synthèse des dérivés polyhalogénés, a bien sûr été observé avec les PCDD et les PCDF (Lujik et coll., 1992 ; Addink et coll., 1995). Dans la synthèse *de novo*, l'origine du chlore reste néanmoins à préciser.

Réaction de Deacon

Selon Griffin, la réaction de Deacon, source de chlore très connue, serait une bonne candidate pour la synthèse de PCDD et de PCDF (Griffin, 1986). Cette réaction fait intervenir une étape de formation de dichlore à partir de l'acide chlorhydrique et du dioxygène (figure 2.5).

20 Il a cependant été montré avec un courant d'acide chlorhydrique passé sur des cendres d'incinération, que seulement 1,3 % d'acide chlorhydrique est

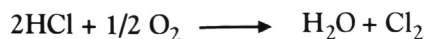


Figure 2.5 : Réaction de Deacon

converti en dichlore, alors que le taux de chloration mesuré avec l'éthylène comme modèle de structure insaturée est 60 fois plus élevé. Cette constatation laisse supposer que d'autres sources de chlore interviennent dans les étapes de chloration.

Parmi les autres sources de chlore potentielles, les dérivés métallochlorés sont les plus souvent cités. La réaction de Deacon est par ailleurs efficacement catalysée par le CuCl_2 qui se présente alors sous des formes plus ou moins réactives comme l'oxychlorure cuivreux (Cu_2OCl_2) et le chlorure cuivreux (Cu_2Cl_2) (Tilly, 1981 ; Stieglitz et coll., 1989a).

Dérivés chlorés des métaux

Le rôle des dérivés chlorés du cuivre dans la synthèse des PCDF et des PCDF est maintenant bien établi (Addink et Altwicker, 1998). Ainsi l'addition de chlorure cuivreux (Cu_2Cl_2) et de chlorure cuivrique (CuCl_2) augmente fortement leur synthèse à partir des cendres d'incinération. L'augmentation de la concentration en Cu_2Cl_2 , et en CuCl_2 est également corrélée à une augmentation du degré de chloration des différents congénères.

Le cuivre lié au chlore est en mesure de transférer directement des atomes de chlore sur les structures carbonées des couches graphitiques (Stieglitz et coll., 1991b) (figure 2.6).



Figure 2.6 : Transfert d'atomes de chlore

Le mécanisme de chloration commence dès le début de la dégradation des structures carbonées et il se poursuit durant les étapes de synthèse des PCDF et des PCDF. Le CuCl_2 ayant aussi une activité catalytique dans les étapes de déchloration (Hagenmaier et coll., 1987), il est fort probable que les réactions de chloration et de déchloration sont des processus concomitants.

L'abaissement du rendement dans la synthèse est corrélé avec la diminution de la concentration en chlorure cuivrique dans le milieu réactionnel, avec de plus une absence totale de formation de dérivés polychlorés des dioxines à partir de dérivés non chlorés du cuivre, ce qui laisse penser que le cuivre au cours des étapes de chloration intervient plus comme un donneur de chlore que comme un pur catalyseur.

Catalyseurs

Le cuivre est néanmoins reconnu comme l'un des catalyseurs les plus efficaces des réactions d'halogénéation des composés aromatiques (Paquette, 1995 ; Carey et Sundberg, 1990 ; March, 1992). Son intervention sous la forme de chlorure cuivrique (CuCl_2), dans la synthèse *de novo* a été décrite pour la première fois en 1987 (Stieglitz et coll., 1994) et a été largement étudiée depuis (Lujik et coll., 1992 ; Albrecht et coll., 1992 ; Addink et Olie 1995a).

Le trichlorure de fer (FeCl_3) est également proposé comme élément catalytique dans la synthèse *de novo* mais il est environ 25 fois moins efficace dans les réactions de chloration.

Outre les effets sur la chloration des structures aromatiques, les ions Cu^{2+} catalysent fortement les réactions d'oxydation/gazéification des structures carbonées à des températures de 350-450 °C (McKee, 1970, 1981) (figure 2.7).

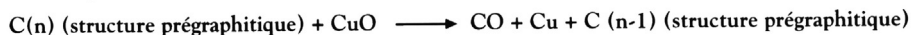
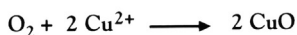


Figure 2.7 : Catalyse des réactions d'oxydation/gazéification par les ions Cu^{2+}

Dioxygène

L'oxygène est, bien entendu, un élément indispensable au processus de combustion des structures carbonées. Il est également essentiel à la synthèse des PCDF et des PCDD et plus particulièrement lors de la synthèse *de novo* (Stieglitz et Vogg, 1987 ; Vogg et coll., 1987 ; Stieglitz et coll., 1989b ; Altwicker et coll., 1994 ; Addink et Olie, 1995b).

Ainsi, sous un courant de diazote pur, peu de PCDD et de PCDF sont synthétisés alors que l'ajout de 1 % de dioxygène dans le courant gazeux augmente fortement leur production. En général, le ratio PCDD/PCDF augmente avec le taux de dioxygène mais le degré de chloration des congénères n'est pas changé. La synthèse des PCDD qui demande deux atomes d'oxygène serait logiquement plus sensible au taux de dioxygène que celle des PCDF correspondants (Tilly, 1981).

Le dioxygène libre est important pour la réaction de gazéification mais son intégration dans les PCDD et les PCDF n'est pas prouvée (Milligan et Altwicker, 1993, 1995 ; Addink et Olie, 1995a), d'autant que la synthèse de dioxines pourrait se faire directement à partir des structures carbonées qui peuvent contenir jusqu'à 20 % d'oxygène (Anderson, 1975). La synthèse à partir de précurseurs selon une étape de condensation d'intermédiaires de type chlorophénol (molécule déjà oxydée) peut également se faire même en absence de dioxygène, confortant l'hypothèse d'une seconde voie de synthèse à partir de précurseurs.

Voie des précurseurs : une voie minoritaire

Les nombreux travaux effectués en phase gazeuse montrent qu'il est possible de synthétiser des PCDF et des PCDF à partir de molécules organiques ayant des structures voisines et parfois même très éloignées (Addink et Olie, 1995a). C'est le cas des composés aromatiques halogénés et/ou hydroxylés comme le chlorobenzène et le chlorophénol (Karasek et Dickson, 1987 ; Dickson et coll., 1992 ; Gullet et coll., 1992). Ces molécules peuvent, dans une réaction de condensation/cyclisation, former des PCDF et des PCDF (Lujik et coll., 1994).

Selon la réaction dite de Ullmann, réaction également catalysée par le cuivre, un dérivé aromatique halogéné peut se coupler avec un phénol sous la forme de phénate, conduisant à un diaryléther (figure 2.8).

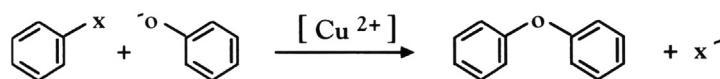


Figure 2.8 : Réaction d'Ullmann

Ainsi, le 2,4,6-trichlorophénol, par condensation/cyclisation, peut donner naissance à la 1,3,6,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (a) et à la 1,3,7,9-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (b) après un réarrangement dit de Smiles (Ree et coll., 1988 ; Lujik et coll., 1994) (figure 2.9).

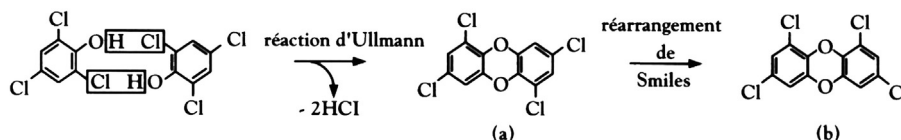


Figure 2.9 : Réarrangement d'Ullmann appliqué au 2,4,6-trichlorophénol

Selon un procédé similaire, le 2,4,5-trichlorophénol, entrant dans la synthèse de l'herbicide à base d'acide phénoxyacétique (2,4,5-T) et d'un bactéricide tristement célèbre, l'hexachlorophène, ainsi que le pentachlorophénol utilisé dans la conservation du bois sont à même de produire des dioxines polychlorées. Certains polychlorobiphényles (PCB) utilisés dans les transformateurs électriques sont pour leur part capables de produire principalement des PCDF.

Aujourd'hui, il est difficile de dire si la synthèse *de novo* et la voie des précurseurs passent par un intermédiaire commun du type chlorophénol.

Deux études sur ce sujet ont rapporté des résultats contradictoires. En utilisant du carbone radiomarqué (^{13}C) mélangé à des cendres contenant l'isotope stable (^{12}C), une synthèse séparée de précurseurs de PCDD et de PCDF est

obtenue à partir des deux sources de carbone (Milligan et Altwicker, 1995). L'absence de mélange semble montrer que malgré la synthèse de précurseurs potentiellement volatils (chlorobenzènes) soit ils ne peuvent donner naissance à des PCDF et des PCDF, soit ils ne peuvent changer de particule. Cette observation conforte le rôle de surfaces actives des cendres d'incinération.

Au cours d'une expérience plus récente, à partir de cendres d'incinération débarrassées de toutes structures carbonées, l'ajout de carbone marqué et de carbone natif conduit à la synthèse de PCDD et de PCDF mixtes (Stieglitz et coll., 1997). Cependant, dans cette étude les deux sources de carbone sont mélangées et les fractions volatiles et résiduelles sont analysées en même temps. Seuls les PCDF ne montrent pas de double marquage, laissant supposer que la liaison C-C entre les deux cycles n'est jamais coupée et que ceux-ci proviennent de la même structure carbonée d'où la formation exclusive de PCDF à partir de polychlorobiphényles.

La synthèse de dioxines à partir de petites molécules comme les hydrocarbures aliphatiques est également réalisable au laboratoire (De Graff et coll., 1993). L'hypothèse de Stromberg (1993) permettant la réutilisation du CO₂ et du CO issus de la gazéification des structures carbonées, *via* la synthèse de dérivés aliphatiques chlorés puis de chlorobenzènes par un mécanisme réactionnel de type Fischer-Tropsch, n'est actuellement pas prouvée (Milligan et Altwicker, 1995).

En conclusion, la synthèse dite *de novo* est aujourd'hui reconnue comme la principale voie de production des PCDF et des PCDF lors du refroidissement des fumées dans les zones de post-combustion des incinérateurs. Cependant, leur synthèse ne doit pas se restreindre au seul processus d'incinération, mais doit être généralisée à tous les procédés industriels faisant intervenir une étape de combustion. Les paramètres qui influencent la synthèse *de novo*, comme la température, les catalyseurs, le dioxygène, les sources de chlore et de carbone restent à préciser. Seule une parfaite connaissance des mécanismes réactionnels mis en jeu permettra de prévenir et de lutter efficacement contre la production des PCDF et des PCDF.

BIBLIOGRAPHIE

ADDINK R, VAN BLAREEL V, VISSER R, WEVER H, SLOT P, OLIE K. Surface catalysed formation of PCDD/PCDF during municipal waste incineration. *Chemosphere* 1991, **20** : 1929-1934

ADDINK R, OLIE K. Mechanismes of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environ Sci Technol* 1995a, **29** : 1425-1435

24 ADDINK R, OLIE K. Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash. *Environ Sci Technol* 1995b, **29** : 1586-1590

- ADDINK R, ANTONIOLI M, OLIE K, GOVERS HAJ. Reactions of dibenzofuran and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-*p*-dioxin on municipal waste incinerator fly ash. *Environ Sci Technol* 1995, **29** : 1425-1435
- ADDINK R, ALTWICKER ER. Role of copper compounds in the *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans. *Environ Eng Sci* 1998, **15** : 19-27
- ALBRECHT ID, NAIKWADI KP, KARASEK FW. Investigation of the *de novo* synthesis process using ¹³C amorphous carbon. *Organohalogen Compounds* 1992, **8** : 217-220
- ALTWICKER ER, SCHONBERG JS, KONDURI RKY, MILLIGAN MS. PCDD/PCDF formation in incinerators hazard waste. *J Hazardous Materials* 1990, **7** : 73-87
- ALTWICKER ER, XUN Y, MILLIGAN MS. Dioxin formation over fly ash : oxygen dependence temperature dependence and phase distribution. *Organohalogen Compounds* 1994, **20** : 381-384
- ANDERSON JR. Structure of metallic catalysts. *Academic Press London*, 1975, 81-86
- CAREY FA, SUNDBERG RJ. Reactions and synthesis. *Adv Org Chem* 1990, **part B** : 601
- DE GRAAF EJ, VAN BAVEL B, RAPPE C, LOUW R. Fly ash mediated oxychlorination of 2,3 dimethyl-1 butene. Formation of PCDD/PCDF. *Organohalogen Compounds* 1993, **11** : 363-366
- DICKSON LC, LENOIR D, HUTZINGER O. Quantitative comparison of the *novo* and precursor formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions. *Environ Sci Technol* 1992, **26** : 1822-1828
- DOUTE C, DELFEAU JL, VOVELLE C. Dioxines : de l'évaluation des impacts à la gestion du risque. CR journées techniques ADEME « Dioxines : toute la vérité sur une grande peur » Angers, 8-9 juin 1999
- GRIFFIN RD. A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion. *Chemosphere* 1986, **15** : 1987-1990
- GULLET BK, BRUCE KR, BEACH LO, DRAGO M. Mechanistic steps in the production of PCDD/PCDF during waste combustion. *Chemosphere* 1992, **25** : 1387-1392
- HAGENMAIER M, BRUNNER M, HAAG R, KRAFT M. Copper catalyzed dechlorination-hydrogenation of PCDD/PCDF and other chlorinated aromatic compounds. *Environ Sci Technol* 1987, **21** : 1085-1088
- HUANG H, BUEKENS A. *De novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. Proposal of a mechanistic scheme. *Sci Total Environ* 1996, **193** : 121-141
- HUANG H, BUEKENS A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion process. *Chemosphere* 1995, **31** : 4099-4117
- KARASEK FW, DIKSON LC. Model studies of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin formation during municipal refuse incineration. *Science* 1987, **20** : 754-756
- LUIJK R, JANSEN J, GOVERS HAJ. Reaction of dibenzofuran and 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-*p*-dioxin. *Organohalogen Compounds* 1992, **8** : 99-102
- LUIJK R, AKKERMANN MD, SLOT P, OLIE K, KAPTEJIN F. Mechanism of formation of PCDD and PCDF in the catalyzed combustion of carbon. *Environ Sci Technol* 1994, **28** : 312-321

- LUSTENHOUWER J WA, OLIE K, HUTZINGER O. Chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and related compounds in incinerator effluents : a review of measurements and mechanisms of formation. *Chemosphere* 1980, **9** : 501-522
- MARCH J. Reaction mechanisms and structures. *Adv Org Chem* 1992 : 533-665
- MARIANI G, BENFENATI E, FANELLI R. Concentrations of PCDD in different points of a modern refuse incinerator. *Chemosphere* 1990, **21** : 507-517
- MC KEE DW. The copper-catalysed oxydation of graphite. *Carbon* 1970, **8** : 131-139
- MC KEE DW. The catalysed gasification reactions of carbon. *Chem Phys Carbon* 1981, **16** : 119
- MILLIGAN M, ALTWICKER E. The relationships between *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and low-temperature carbon gasification in fly ash. *Environ Sci Technol* 1993, **27** : 1595-1601
- MILLIGAN MS, ALTWICKER ER. Mechanistic aspects of the *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and furans in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents. *Environ Sci Technol* 1995, **29** : 1353-1358
- PAQUETTE LA. *Encyclopedia of reagents for organic synthesis* Wiley, New York. 1995, **2** : 1301-1326
- PURI BR. Surface complexes of carbons. *Chem Phys Carbon* 1970, **6** : 191-282
- REE KCM, EVERS EHG, VAN DEN BERG M. Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo(*p*)dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from potential industrial sources. *Toxicol Environ Chem* 1988, **17** : 171-179
- SHAUB WM, TSANG W. Dioxins formation in incinerators. *Environ Sci Technol* 1983, **17** : 721-730
- SHAUB WM, TSANG W. *Overview of dioxin formation in gas and solid phases under municipal incinerator conditions, chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment II*. KEITH LW, RAPPE C, CHOUDHRY G, Eds. Butterworth publishers 1985 : 469-487
- STIEGLITZ L, EISCHBERGER M, SCHLEIHAUF G, ZWICK G, WILL R. The oxidative degradation of carbon and its role in the *de novo* synthesis of organohalogen compounds in fly ash. *Chemosphere* 1993, **27**, 343-350
- STIEGLITZ L, VOGG H. News aspects of PCDD, PCDF formation in incineration processes. *Int Workshop on municipal waste incineration* 1987, Montreal
- STIEGLITZ L, ZWICK G, BECK J, BAUTZ H, ROTH W. Carbonaceous particles in fly ash : a source for the *de novo* synthesis of organochlorocompounds. *Chemosphere* 1989a, **19** : 283-290
- STIEGLITZ L, ZWICK G, BECK J, BAUTZ H, ROTH W, VOGG H. On the *de novo* synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* 1989b, **18** : 1219-1226
- STIEGLITZ L, VOGG H, ZWICK G, BECK J, BAUTZ H. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere* 1991a, **22** : 987-995
- STIEGLITZ L, VOGG H, ZWICK G, BECK J, BAUTZ H. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere* 1991b, **23** : 1255-1264

STIEGLITZ L, BAUTZ H, ROTH W, ZWICK G. Investigation of precursor reactions in the *de novo* synthesis of PCDD/PCDF on fly ash. *Chemosphere* 1997, **34** : 1083-1090

STIEGLITZ L, EISCHBERGER M, BAUTZ H, ROTH W, ROMER J, SCHILD D. Investigation of chloride transfer and oxidation as processes in the *de novo* synthesis of PCDD/PCDF on fly ash. *Organohalogen Compounds* 1994, **20** : 391-396

STROMBERG B. Presented at the 10th International Congress on chlorinated dioxins and related compounds. Bayreuth, Germany, *Organohalogen Compounds* 1993

TILLY J. Mechanism of catalytic action of copper chlorides in the Deacon process. *Pol J Chem* 1981, **55** : 2069-2075

TOWNSEND DI, WILSON SD, PARK CN. Mechanisms and formation and options for control of emissions of PCDDs/PCDFs from incineration. *Int Conference Proceedings*, 1995

UNSWORTH JF, DORANS H. Thermodynamic data for dioxins from molecular modelling computations : prediction of equilibrium isomer composition. *Chemosphere* 1993, **27** : 351-358

VOGG H, METZGER M, STIEGLITZ L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD, PCDF in municipal solid waste incineration. *Waste Manage Res* 1987, **5** : 285-294