

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie Chimique

Mémoire De MASTER

Thème

Les composés phénoliques :
Origine, toxicité et voies d'élimination

Proposé et dirigé par :
Dr F. MOHELLEBI
Dr F. KIES

Etudié par :
Melle S.ZIBOUCHE

Soutenu le 14 Juin 2014, devant le jury composé de :

Mr E.H .BENYOUSSEF	Pr (ENP)	President
Mme S. HADDOUM	MAA (ENP)	Examinatrice
Mme J.ARRAR,	MCA (ENP)	Examinatrice
Mme F. MOHELLEBI	MCA (ENP)	Rapporteur
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Rapporteur

Promotion 2015

المركبات الفينولية : المصدر، السمية وطرق التخلص منها

ملخص

المركبات الفينولية متواجدة في المحيط والمياه نتيجة لتحلل المواد الطبيعية العضوية اضافة الى النشاطات الصناعية و الفلاحية. معظم هذه المواد سامة و مضرّة للصحة.

خلال هذا العمل، ركزنا على المركبات الاكثر تواجدا في المحيط و التي تشكل خطرا على الكائنات الحية و بالخصوص الانسان و منها: الفينول، الريزورسينول، الكلوروفينول، الكريزول(بارا) و البيسفينول.

الهدف من هذه الدراسة هو المساهمة في حماية البيئة بتطهير المياه التي تحتوي على هذه المركبات بطرق عديدة.

الكلمات المفتاحية: المركبات الفينولية، المصدر، السمية، تطهير المياه.

Les composés phénoliques : origine, toxicité et voies d'élimination.

Résumé

La présence de composés phénoliques dans l'environnement et dans l'eau résulte de la dégradation de substances naturelles ainsi que des activités industrielles et pratiques agricoles.

La plupart de ces composés sont toxiques.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisées sur les composés les plus présents dans l'environnement et qui révèlent une toxicité envers les organismes vivants, y compris l'homme, à savoir le phénol, le résorcinol, les chlorophénols, le crésol (para-) et le bisphénol A et nous citerons les différentes techniques de traitement des eaux usuellement utilisées pour éliminer ces substances qui participent à la détérioration de notre environnement.

Mots clés : Composés phénoliques, origine, toxicité, traitement des eaux.

Phenolics compounds: origin, toxicity and elimination.

Abstract

The presence of phenolic compounds in the environment and in water results from the degradation of natural substances and the human activities. The majority of these compounds are toxic.

In this work, we focus on the most present phenolic compounds in the environment and that reveal toxicity towards living organisms including human beings, such as phenol, resorcinol, chlorophenols, cresol (para), and bisphenol A; as well as on the different techniques of wastewater treatment usually used to eliminate these harmful substances.

Keywords: phenolic compounds, origin, toxicity, wastewater treatment.

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Professeur C.E. Chitour, sous la direction de Mlle F. Kies et de Mme Mohellebi.

Je tiens à remercier mes promotrices : Mlle F.Kies et Mme F. Mohellebi, qui m'ont accompagnée tout le long de cette recherche avec beaucoup de patience et de pédagogie. Qu'elles veuillent bien trouver ici, l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les critiques objectives qu'elles m'ont prodigués tout au long de cette année en tant qu'élèves ingénieurs.

Mes remerciements vont, également, à Monsieur E.H. BENYOUSSEF, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de présider le jury. Que Mesdames S. HADDOUM et J. ARRAR, enseignantes à l'Ecole Nationale Polytechnique soient remerciées d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants de la famille Génie Chimique, sans exception qui ont contribué à notre formation avec beaucoup de compétence et de dévouement, ainsi qu'aux responsables de la bibliothèque et au personnel du département de Génie Minier pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

Enfin, j'adresse mes profonde gratitude à tous ceux qui nous ont aidé et encouragé tout au long de cette étude.

Dédicaces

A mes très chers parents

A mes adorables sœurs : Lydia, Sonia.

A mon très cher frère : Anis.

A mes chers : Hocine, Isaac, Mouloud.

A ma binôme : Roza.

En reconnaissance à tous vos sacrifices qui m'ont permis d'être ce que je suis aujourd'hui.

Avec toute ma tendresse.

A mes amis les plus chers avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables: Souma, Meriem, Intissar, Narimane, Amel, Lydia, Lylia, Lynda, Yamina, Imane, Missipsa.

A tous mes enseignants.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

Affectueuse reconnaissance.

Liste des abréviations

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BADGE	Bisphénol A DiGlicidyle Ether
BPA	BisPhénol A
CAG	Charbon Actif Granulé
CCREM	Conseil Canadien des Ministres des Ressources et de l'Environnement
CE	European Commission
CL	Concentration Létale
CMR	Cancérogènes, Mutagènes ou toxiques pour la Reproduction
COT	Composés Organiques Totaux
DL	Dose Létale
IARC	International Agency for Research on Cancer
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des risques.
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IPCS	International Programme on Chemical Safety
MES	Matière En Suspension
OPOD	OctanoylPyrOliDine
PEBA	PolyEther Bloc Amide
PPO	PolyPhénolOxydases
REC	PolyEther Bloc Amide
SBR	PolyPhénolOxydases
SCF	Société Chimique de France
TBBPA	Tétra-Bromo-BisPhénol A
TCs	Société Chimique de France
THs	Tétra-Bromo-BisPhénol A

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les composés phénoliques	3
I.1. Généralités.....	4
I.2. Les principales classes de composés phénoliques.....	5
I.2.1.Les composés phénoliques simples.....	6
I.2.2.Les acides phénoliques.....	7
a- Les acides phénols dérivés de l'acide benzoïque	7
b- Les acides phénols dérivés de l'acide cinnamique.....	8
I.2.3.Les flavonoïdes	8
I.2.4.Les tannins	10
a- Les tannins hydrolysables.....	11
b- Les tanins condensés.....	11
I.2.5.Les stilbènes.....	12
I.2.6.Autres composés phénoliques	13
a- Les lignanes.....	13
b- Les lignines.....	13
c- Les quinones.....	13
d- Les coumarines.....	13
e- Les saponines	13
I.3.Propriétés chimiques des composés phénoliques (Yahiaoui, 2012)	14
I.3.1. Propriété réductrice.....	14
I.3.2. Polarisabilité.....	14
I.3.3. Liaison hydrogène.....	14
I.3.5. Formation de complexes avec les métaux.....	15
I.3.6. Formation d'esters et d'éthers-oxydes	15
I.3.7. Oxydation.....	15
I.4. Propriétés biologiques des composés phénoliques.....	16
I.5. Utilisation des composés phénoliques	16
I.5.1. Cosmétologie	16
I.5.2. Agroalimentaire	16

Chapitre II : Origine et toxicité des composés phénoliques	20
II.1. Le phénol	19
II.1.1. Principales sources d'exposition	21
II.1.2. Devenir dans l'organisme.....	23
a- Etudes chez l'homme	23
b- Etudes chez l'animal	24
II.2. Le résorcinol	28
II.2.1. Principales sources d'exposition.....	28
II.2.2. Données toxicologiques.....	29
II.3. Le bisphénol A.....	30
II.3.1. Principales sources d'exposition.....	31
II.3.2. Données Toxicologiques.....	32
II.4. Les chlorophénols	35
II.4.1. Principales sources d'exposition.....	36
II.4.2. Données Toxicologiques.....	36
II.5. Les crésols	39
II.5.1. Principales sources d'exposition.....	39
II.5.2. Données Toxicologiques.....	40
Chapitre III : Elimination des composés phénoliques	40
III.1. Les techniques non destructives	43
III.1.1. La coagulation-floculation.....	43
a- Principe.....	44
b- Application de ce procédé à l'élimination des phénols	45
III.1.2. L'extraction.....	46
a- Principe.....	47
b- Application de l'extraction dans l'élimination des phénols	47
III.1.3. L'adsorption	49
a- Principe de l'adsorption.....	49
d- Application de l'adsorption pour l'élimination des phénols	51
III.1.4. La séparation par membranes	54
a- Principe.....	54
b- La séparation par ultrafiltration	54
c- La pervaporation.....	55
d- Application de la pervaporation pour éliminer le phénol	56
III.2. Les méthodes destructives	57
III.2.1. Le traitement biologique.....	57

a- Principe.....	58
b- Application du traitement biologique pour éliminer les phénols.....	58
III.2.2. L'oxydation.....	60
a- L'oxydation chimique.....	60
b- L'oxydation électrochimique.....	60
III. 3. Comparaison entre les différentes techniques.....	62
III.3.1. Comparaison entre l'adsorption et l'extraction liquide-liquide.....	62
III.3.2. Comparaison de la pervaporation avec la séparation par membranes solides.....	63
III.3.3 Comparaison de la pervaporation avec l'extraction liquide-liquide.....	63
III.3.4. Comparaison entre le traitement biologique et l'oxydation.....	64
Conclusion générale.....	65
Bibliographie	

Liste des figures

Figure I. 1 : Structure chimique des composés phénoliques simples.	6
Figure I. 2 : Structures chimiques du catéchol et du resorcinol.	7
Figure I. 3 : Structure générale des flavonoïdes	9
Figure I.4 : Structure du 2- phényle chromane.	9
Figure I. 5 : Structures des squelettes de base des flavonoïdes	10
Figure I. 6 : Structures de l'acide gallique et d'un tannin gallique.	11
Figure I. 7 : Structure chimique des unités monomériques constituant les tanins condensés.	12
Figure I. 8 : Structures chimiques de quelques stilbènes.	12
Figure II. 1 : Structure de la molécule de phénol.	19
Figure II. 2 : Le phénol sous sa forme solide.	20
Figure II. 3 : Structure du résorcinol.	28
Figure II. 4 : Structure du bisphénol A.	30
Figure II. 5 : Isomères du crésol.	39
Figure III. 1 : Schéma de principe de l'ultrafiltration micellaire.	55
Figure III. 2 : Système triphasique de pertraction.	56

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Les principales classes de composés phénoliques.....	6
Tableau I. 2 : Principaux acides hydroxybenzoïques	8
Tableau I. 3 : Principaux acides hydroxycinnamiques	8
Tableau II. 1 : Capacités de production du phénol dans le monde en t.an ⁻¹ (2008).....	20
Tableau II. 2 : Rejets industriels de phénol et de composés phénoliques totaux, en 1996.....	22
Tableau II. 3 : DL50 répertoriées chez l'animal	26
Tableau II. 4 : Paramètres d'écotoxicité chez les organismes aquatiques.....	38
Tableau II. 5 : Paramètres d'écotoxicité chez les organismes terrestres	39
Tableau III. 1 : Rendement d'extraction des phénols par les alcools, les amines et les acides organiques.	48
Tableau III. 2 : Désorption des phénols.....	53

Introduction générale

Les polyphénols possèdent un large éventail d'activités biologiques *in vitro* (antibactériennes, anti-cancérogène, anti-inflammatoire, antioxydante etc...) liées à leur caractère réducteur et à leur affinité pour les protéines et les ions métalliques. Les polyphénols présentant ainsi des propriétés antioxydantes bien établies et en lien avec l'inhibition de l'oxydation aussi bien dans le domaine alimentaire (oxydation des lipides) que physiologique (stress oxydant). Ces substances suscitent beaucoup d'intérêts dans plusieurs domaines, celui de la nutrition par leur caractère préventif à l'égard de diverses maladies citées précédemment, en cosmétologie et surtout dans les industries agroalimentaires par leurs implications, en particulier, sur la flaveur des aliments et leur incidence sur la conservation des produits alimentaires.

Aujourd'hui encore, ces molécules n'ont pas livré tous leurs secrets. Notre travail s'inscrit dans un programme de recherche visant à mieux comprendre le devenir des polyphénols abondants dans l'environnement et leurs toxicités ainsi que leurs différentes voies d'élimination.

Ces pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique.

Les composés phénoliques les plus redoutés sont : le phénol, le bisphénol A et les chlorophénols.

Le traitement des eaux polluées s'impose afin de préserver la vie aquatique et de permettre l'usage de l'eau en aval. Deux types de traitements sont distingués : les traitements physicochimiques et les traitements biologiques.

- ❖ Les traitements physicochimiques comportent plusieurs techniques non destructives qui sont basées sur les propriétés physicochimiques ; l'adsorption est l'une des techniques la plus utilisée pour la rétention des phénols.
- ❖ Les traitements biologiques quant à eux, sont peu coûteux et permettent, par l'action des microorganismes, une minéralisation totale des matières organiques causant la pollution des eaux.

De nombreux microorganismes ont prouvé leur capacité à utiliser le phénol comme source de carbone et d'énergie pour le maintien de leur métabolisme de base et en le transformant en substance non toxique suite à un ensemble de réactions catalysées par des enzymes.

Introduction générale

Afin de mieux situer le contexte dans lequel s'inscrit cette étude, une revue bibliographique sur les composés phénoliques a été faite.

La première partie porte sur la classification des différentes familles, sur les propriétés physico-chimiques et biologiques des composés phénoliques.

La deuxième partie porte sur l'origine des rejets phénoliques ainsi que sur leurs toxicités.

La dernière partie de cette étude donne un aperçu des différentes techniques destructives et non destructives permettant l'élimination de certains composés phénoliques.

CHAPITRE I

Généralités sur les composés phénoliques

Généralités sur les composés phénoliques

I.1. Généralités

Les polyphénols ou composés phénoliques sont des molécules spécifiques du règne végétal. Cette appellation générique désigne un vaste ensemble de substances aux structures variées qu'il est difficile de définir simplement (Bruneton, 1993).

A l'heure actuelle, plus de 8000 molécules ont été isolées et identifiées (Mompon, 1998).

Selon leurs caractéristiques structurales, les polyphénols se répartissent en une dizaine de classes chimiques, qui présentent toutes un point commun : la présence dans leur structure d'au moins un cycle aromatique à 6 carbones, carbone porteur d'un nombre variable de fonctions hydroxyles (OH) (Hennebelle, 2004).

Ces espèces sont des monomères, des polymères ou des complexes dont la masse molaire peut atteindre 9000 g/mol (Harbone, 1993).

Ils sont divisés en plusieurs catégories : anthocyanes, coumarines, lignanes, flavonoïdes, tannins, quinones, acides phénols, xanthones et autres phloroglucinols où les flavonoïdes représentent le groupe le plus commun et largement distribué. La grande diversité structurale des composés phénoliques rend difficile une présentation globale des méthodes qui permettent leur extraction et leur isolement, des processus mis en jeu au cours de leur biosynthèse et de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques (Bruneton, 1993).

Les polyphénols sont présents partout dans les racines, les tiges, les fleurs, les feuilles de tous les végétaux. Les principales sources alimentaires sont les fruits et légumes, les boissons (vin rouge, thé, café, jus de fruits), les céréales, les graines oléagineuses et les légumes secs. Les fruits et légumes contribuent environ pour moitié à notre apport en polyphénols, les boissons telles que jus de fruits et surtout café, thé ou vin apportant le reste (Middleton, 2000).

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires des végétaux. Ils peuvent être définis comme des molécules indirectement essentielles à la vie des plantes (comme la croissance, ou la production), d'où la dénomination de métabolites secondaires. Par opposition aux métabolites primaires qui alimentent les grandes voies du métabolisme basal (glucides, protides, lipides, acides nucléiques), ils sont indispensables pour l'interaction de la plante avec son environnement.

Les composés phénoliques participent activement aux interactions de la plante avec son environnement en jouant soit le rôle de signaux de reconnaissance entre les plantes (Allélopathie), entre les plantes et les symbioses, ou bien en lui permettant de résister aux diverses agressions vis-à-vis des organismes pathogènes. Ils participent de manière très

Généralités sur les composés phénoliques

efficace à la tolérance des végétaux à des stress variés. Ces composés jouent un rôle essentiel dans l'équilibre et l'adaptation de la plante au sein de son milieu naturel (Macheix, 2005).

Un rôle important est attribué aux phénols dans la résistance des plantes aux maladies, comme c'est le cas de la résistance du cotonnier à la maladie de flétrissement, la verticilliose. Le phénomène d'accumulation des substances phénoliques dans les tissus végétaux infectés ou dans les zones proximales est également observé à la suite de blessures causées par des facteurs mécaniques (Brzozowska, 1973) et dans le cas de carence en certains éléments minéraux comme l'azote et le soufre (Loche, 1966).

D'un point de vue appliqué, ces molécules constituent la base des principes actifs que l'on trouve chez les plantes médicinales. Chez l'homme, ces molécules traces jouent un rôle important en agissant directement sur la qualité nutritionnelle des fruits et légumes et leur impact sur la santé des consommateurs (effet antioxydant, effet protecteur contre l'apparition de certains cancers...) (Macheix, 2005).

Ils sont également utilisés comme additifs pour les industries agroalimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques.

Les recherches des dix à quinze dernières années ont démontré que les composés phénoliques ne sont nullement des produits inertes du métabolisme. Ils subissent dans les tissus végétaux d'importantes variations quantitatives et qualitatives et interviennent dans des processus vitaux les plus divers. Le mode de leur action et sa signification physiologique ne sont pas encore toujours clairs.

Les polyphénols prennent une importance croissante notamment à cause de leurs effets bénéfiques sur la santé. En effet, leurs rôles d'antioxydants naturels suscitent de plus en plus d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives.

I.2. Les principales classes de composés phénoliques

Les composés phénoliques sont communément classés en fonction des voies de biosynthèse impliquées dans leur élaboration. On distingue ainsi une dizaine de grandes classes de composés regroupant des formes simples (phénols simples, acides hydroxybenzoïques, acides hydroxycinnamiques, coumarines, naphthoquinones, stilbènes, flavonoïdes, lignanes...) et des

Généralités sur les composés phénoliques

phénols condensés issus de la polymérisation des lignanes (lignines) ou de certains flavonoïdes (tanins) (tableau I.1).

Tableau I. 1 : Les principales classes de composés phénoliques (Harbone, 1980; Macheix et al. 1990).

Squelette carboné	Classe	Exemple	origine
C_6	Phénols simples	Catéchol	
$C_6 - C_1$	Acides hydroxybenzoïques	<i>p</i> -Hydroxybenzoïque	Epices, fraise
$C_6 - C_3$	Acides hydroxycinnamiques Coumarines	Acides caféique, férulique Scopolétine, esculétine	Citrus Citrus
$C_6 - C_4$	Naphtoquinones	Juglone	Noix
$C_6 - C_2 - C_6$	Stilbènes	Resvératrol	Vigne
$C_6 - C_3 - C_6$	Flavonoïdes <ul style="list-style-type: none"> • Flavonols • Anthocyanes • Flavanols • Flavanones Isoflavonoïdes	Kaempférol, quercétine Cyanidine, pélargonidine Catéchine, épicatechine Naringénine Déidzéine	Fruits, légumes, fleurs Fleurs, fruits rouges Pomme, raisin Citrus Soja, pois
$(C_6 - C_3)_2$	Lingnanes	Pinorésinol	Pin
$(C_6 - C_3)_n$	Lignines		Bois, noyau des fruits
$(C_{15})_n$	Tannins		Raisin rouge, Kaki

I.2.1. Les composés phénoliques simples

Les composés phénoliques simples sont des phénols substitués en position ortho, méta et para (figure I.1).

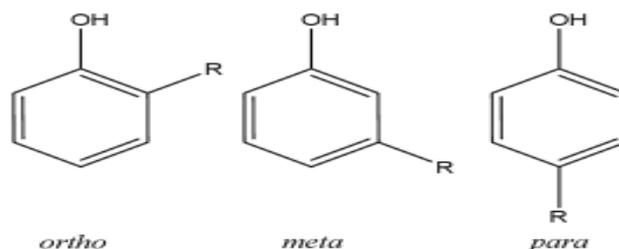


Figure I. 1 : Structure chimique des composés phénoliques simples.

Généralités sur les composés phénoliques

A côté des composés cités ci-dessus, de très nombreux autres phénols simples ou des formes qui y sont directement apparentées peuvent être présents chez les végétaux. Nous citerons par exemple certains phénols très simples comme le Catéchol et le Resorcinol (figure I.2).



Figure I. 2 : Structures chimiques du catéchol et du resorcinol.

I.2.2. Les acides phénoliques

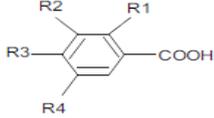
Le terme d'acide phénol peut s'appliquer à tous les composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. En phytochimie, l'emploi de cette dénomination est réservé aux seuls dérivés des acides benzoïques et cinnamiques. Les acides phénoliques sont à l'origine de la biosynthèse de nombreuses molécules naturelles, par exemple l'acide cinnamoyle, dérivé de l'acide cinnamique, qui est un métabolite clé dans la synthèse des Chalcones.

a- Les acides phénols dérivés de l'acide benzoïque

Les acides phénols en C₆- C₁, dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque, sont très communs aussi bien sous forme libre que combinée à l'état d'ester ou d'hétéroside (tableau I.2).

Généralités sur les composés phénoliques

Tableau I. 2 : Principaux acides hydroxbenzoïques (Cheynier, 2006)

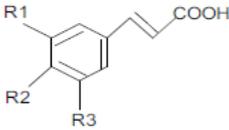
Structure	R1	R2	R3	R4	Acides phénoliques
	H	H	H	H	Acide benzoïque
	H	H	OH	H	Acide p hydroxy benzoïque
	H	OH	OH	H	Acide protocatechique
	H	OCH3	OH	H	Acide vanillique
	H	OH	OH	OH	Acide gallique
	H	OCH3	OH	OCH3	Acide syringique
	OH	H	H	H	Acide salicylique
	OH	H	H	OH	Acide gentisique

b- Les acides phénols dérivés de l'acide cinnamique

Les acides hydroxy-cinnamiques (tableau I.3) représentent une classe très importante dont la structure de base (C₆ – C₃) dérive de celle de l'acide cinnamique grâce à des substitutions au niveau du cycle aromatique (Guignard, 1974 ; Psotová et Vicar, 2003 ; Richter, 1993).

Les acides cinnamiques et caféiques sont des représentants communs du groupe de dérivés phénylpropaniques qui diffère par son degré d'hydroxylation et de méthylation (Cowan, 1999).

Tableau I. 3 : Principaux acides hydroxycinnamiques (Cheynier, 2006)

Structure	R1	R2	R3	Acides phénoliques
	H	H	H	Acide cinnamique
	H	OH	H	Acide p coumarique
	OH	OH	H	Acide caféique
	OCH3	OH	H	Acide férulique
	OCH3	OH	OCH3	Acide sinapique

I.2.3. Les flavonoïdes

C'est le groupe le plus représentatif des composés phénoliques. Ces molécules ont des structures chimiques variées et des caractéristiques propres. Elles sont omniprésentes dans les fruits, les légumes, les graines, les boissons telles que le thé et le vin rouge (Tsimogiannins, 2006). La coloration due à la présence de flavonoïdes est généralement la coloration jaune. Actuellement, environ 4000 composés flavoniques sont connus (Edenharder, 2003). Les

Généralités sur les composés phénoliques

flavonoïdes ont tous la même structure chimique de base (figure I.3), ils possèdent un squelette carboné de quinze atomes de carbones constitué de deux cycles aromatiques (A) et (B) (figure I.4) qui sont reliés entre eux par une chaîne en C₃ en formant ainsi l'hétérocycle (C) (Erdman, 2007).

Généralement, la structure des flavonoïdes est représentée selon le système C₆-C₃-C₆ (Emerenciano, 2007) en formant une structure de type diphenyle propane dont des groupements hydroxyles, oxygènes, méthyles et ou des sucres peuvent être attachés sur les noyaux de cette molécule (Narayana, 2001 ; Kuntić, 2007).

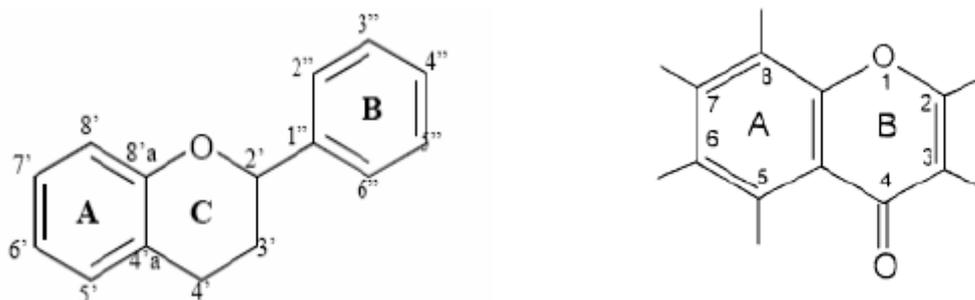


Figure I. 3 : Structure générale des flavonoïdes **Figure I. 4 : Structure du 2- phényle chromane.**

En se basant sur leur squelette, les flavonoïdes peuvent être divisés en différentes classes : les anthocyanidines , les flavonoles , les isoflavonoles , les flavones , les isoflavones , les flavanes , les isoflavanes , les flavanols , les isoflavanols , les flavanones , les isoflavanones , les aurones (Havsteen, 2002 ; Edenharder, 2003) (Figure I.5).

Généralités sur les composés phénoliques

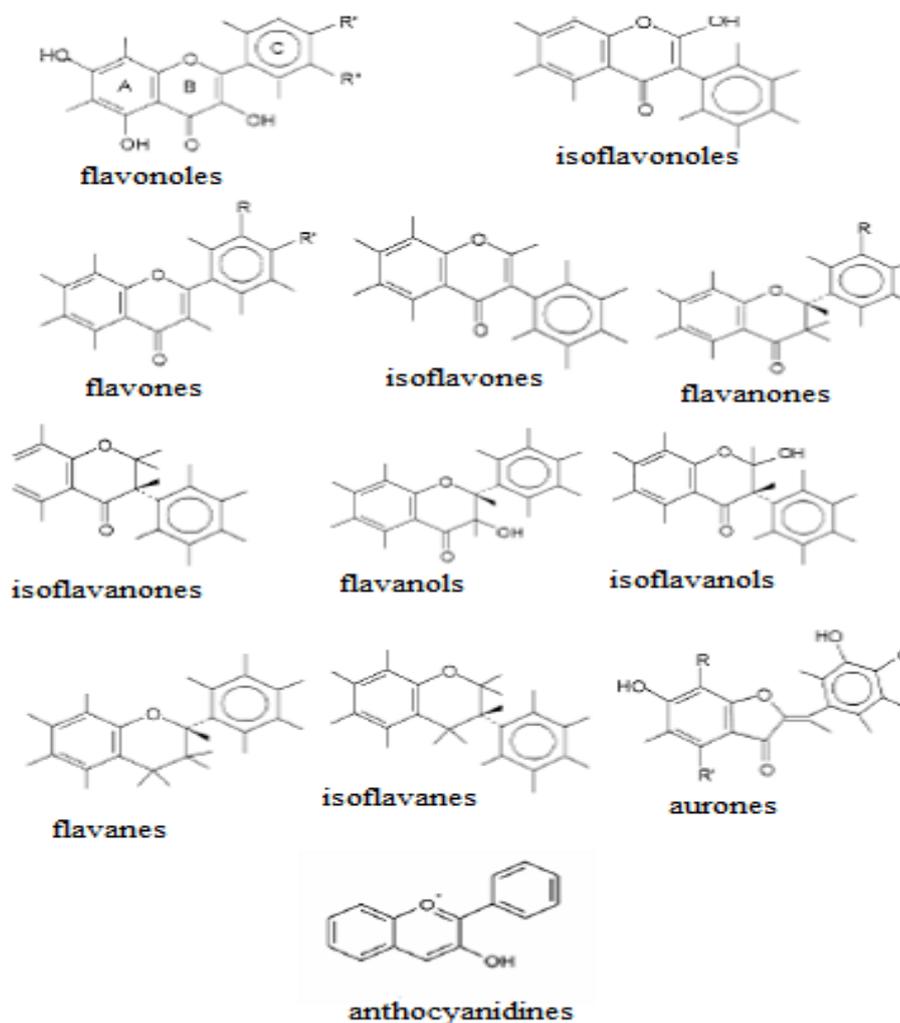


Figure I. 5 : Structures des squelettes de base des flavonoïdes (Havsteene, 2002).

I.2.4. Les tannins

Cette classe désigne le nom général descriptif du groupe des substances phénoliques polymériques ayant une masse molaire comprise entre 500 et 3000 g/mole. Les tanins, composés poly-phénoliques hydrosolubles ont la propriété de tanner la peau c'est-à-dire de la rendre imputrescible (l'empêche de pourrir), propriété liée à leur aptitude à se combiner à des macromolécules (protéines), à précipiter les alcaloïdes et la gélatine (Haslam, 1996 ; Cowan, 1999)

Les tannins sont caractérisés par une saveur astringente et sont trouvés dans toute les parties de la plante : l'écorce, le bois, les feuilles, les fruits et les racines (Scalbert, 1991). On distingue deux groupes de tannins différents par leur structure et par leur origine biogénétique: les **tannins hydrolysables** et les **tanins condensés**.

a- Les tannins hydrolysables

Les tannins hydrolysables (THs) sont des oligo- ou poly-esters d'un sucre, en général le glucose, et de molécules d'acide-phénol (Mueller-Harvey et Mc Allan, 1992 ; Bruneton, 1993 ; Mueller-Harvey, 2001). Ils sont classés selon la nature de l'acide-phénol : les tannins galliques possèdent un acide gallique (Figure I.6), alors que les tannins éllagiques ont un acide hexahydroxyphénique (Hagerman, 2002). Les tannins éllagiques sont obtenus suite à un couplage oxydatif entre les molécules d'acide gallique (Mueller-Harvey, 2001).

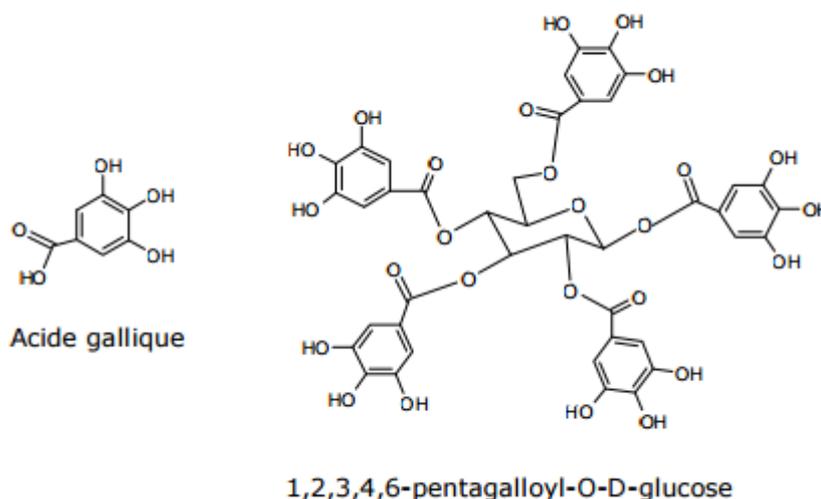


Figure I. 6 : Structures de l'acide gallique et d'un tannin gallique.

Le terme « tannin hydrolysable » décrit leur sensibilité à l'hydrolyse acide. Ils sont notamment hydrolysés dans le tractus digestif des ruminants et leurs produits de dégradation sont absorbés. Ils peuvent être responsables d'intoxications, lors d'ingestion trop massive, et provoquent des lésions hépatiques et rénales, décrites chez les moutons (Zhu et al., 1992) ou les bovins (Plumlee et al., 1998).

b- Les tanins condensés

Les tannins condensés (TCs), ou proanthocyanidols, sont des polyphénols appartenant à la famille des flavonoïdes (Mueller-Harvey et Mc Allan, 1992 ; Bruneton, 1993). La structure chimique des flavonoïdes est basée sur un système d'hétérocycles (Figure I.7). En général, les TCs ont des poids moléculaires plus élevés que ceux des THs (Hagerman, 1992).

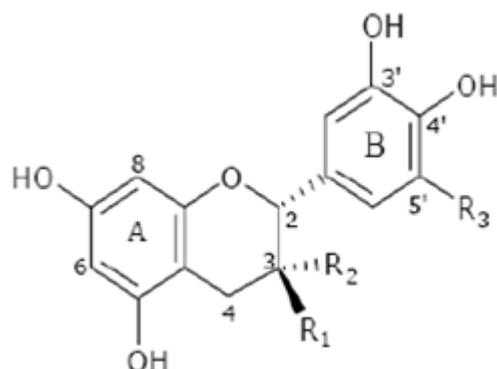
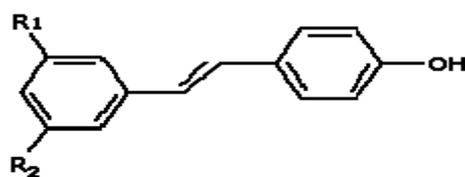


Figure I. 7 : Structure chimique des unités monomériques constituant les tanins condensés (Perret, 2001).

I.2.5. Les stilbènes

Les stilbènes sont des composés phénoliques contenant au minimum deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison (figure I.8). Le resvératrol et le pterostilbène font partie de la famille des stilbènes et sont des composés synthétisés par la plante suite à un stress. Ces molécules peuvent s'oxyder sous l'action d'enzymes, la stilbène oxydase et les peroxydases (Perret, 2001). Contrairement aux flavonoïdes, ces composés sont peu répandus chez les végétaux. Le raisin et le vin rouge constituent l'apport alimentaire le plus important de ceux-ci (Krisa, 1997).



Stilbènes	R ₁	R ₂
Pterostilbène	OCH ₃	OCH ₃
Resvératrol	OH	OH
Picéide	OGlc	OH

Figure I. 8 : Structures chimiques de quelques stilbènes (Perret, 2001).

I.2.6. Autres composés phénoliques

a- Les lignanes

Les lignanes sont des composés dont les deux noyaux phénoliques sont reliés par quatre atomes de carbone, au lieu de trois dans les flavonoïdes. Les lignanes se trouvent souvent dans le bois des Gymnospermes et dans les tissus soumis à une lignification chez les Angiospermes.

Les graines de lin sont la source la plus importante de lignanes viennent ensuite les lentilles, les haricots blancs, les graines de céréales et certains légumes. (Dacosta, 2003)

b- Les lignines

Les lignines constituent une classe importante de produits naturels dans le règne végétal et seraient formés par polymérisation oxydative de monolignols (monomères) qui sont les alcools p-coumarique, coniférique et sinapique (Kone, 2009).

c- Les quinones

Ce sont des composés oxygénés qui correspondent à l'oxydation de dérivés aromatiques avec deux substitutions cétoniques (Bruneton, 1993).

d- Les coumarines

Les coumarines qui sont aussi les dérivés de C₆-C₃, appartiennent au groupe des composés connus par des benzo- α -pyrone (O'Kennedy, 1997). Elles se trouvent dans la nature soit à l'état libre ou à l'état combiné avec des sucres. Elles sont responsables de l'odeur caractéristique du foin (Cowan, 1999).

e- Les saponines

On désigne sous ce nom une vaste famille de glycosides triterpéniques ou stéroïdiens qui se trouvent dans de nombreuses plantes. Ils sont composés de deux parties :

- Une partie hydrophile, formée d'un ou de plusieurs sucres, eux-mêmes de nature variée,
- Une partie aglycone et lipophile (dite sapogénine).

On trouve les saponines dans le soja, l'ail, les haricots blancs, les épinards, les tomates, les pommes de terre, les graines d'avoine et la luzerne (Dacosta, 2003).

I.3. Propriétés chimiques des composés phénoliques (Yahiaoui, 2012)

I.3.1. Propriété réductrice

Le potentiel d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faudrait fournir à une espèce chimique pour lui arracher un électron. Plus un composé aromatique est substitué à un groupement donneur d'électron, plus son potentiel d'ionisation est faible et son caractère réducteur est grand, il peut aussi subir une oxydation mono électronique qui conduit à un radical cation. Dans le cas du phénol, le radical cation formé est un acide fort qui se déprotone pour donner un radical phénoxy.

I.3.2. Polarisabilité

Les molécules possédant de gros atomes présentent des bandes d'absorption dans le domaine de l'UV proche et du visible. Elles sont hautement polarisables. C'est le cas des composés aromatiques. Les phénols les plus polarisables présentent des bandes d'absorption dans l'UV aux longueurs d'ondes $\lambda_{\max} > 300$ nm (flavonols et hydroxycinnamique) voire 500 nm dans le cas des pigments anthocyanes.

I.3.3. Liaison hydrogène

Les phénols sont le siège d'association intermoléculaire par liaison hydrogène. Dans le cas des composés phénoliques complexes, il peut y avoir des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Les diverses propriétés de ces liaisons hydrogène sont :

- la modification de nombreuses propriétés physiques: le point de fusion et d'ébullition, la solubilité, les spectres d'absorption dans les domaines de l'ultraviolet et de l'infrarouge,
- la diminution de la réactivité des groupements phénoliques (solubilité en milieu alcalin, leur aptitude à la formation d'esters et d'éthers-oxyde),
- les liaisons hydrogène sont plus fortes lorsque elles conduisent à la formation d'un cycle à 6 chaînes qu'un cycle à 5 chaînes,

Les liaisons intermoléculaires diminuent le point de fusion et la solubilité des composés phénoliques ce qui peut rendre leur purification difficile par formation des structures hexagonales (6 groupes phénoliques unis par des liaisons hydrogène).

I.3.4. Caractère acide de la fonction phénol

La déprotonation de la liaison OH des phénols entraîne la formation des ions phénates. Leur forte solvatation (formation de liaison H avec l'eau) permet d'expliquer les propriétés acides faibles des phénols dans l'eau (pK_a situé entre 8 et 10).

I.3.5. Formation de complexes avec les métaux

La formation de complexe par chélation avec les métaux (en général le fer et l'aluminium) est exploitée pour la révélation des chromatogrammes, pour le dosage de ces substances et la réalisation des spectres d'adsorption. Dans la nature, cette complexation intervient dans la coloration des plantes.

I.3.6. Formation d'esters et d'éthers-oxydes

La fonction ester provient de la réaction d'un acide avec un OH alcoolique ou phénolique.

La fonction d'éthers-oxyde provient de la déshydratation intermoléculaire des alcools, des phénols, ou des réactions d'alcool et d'aldéhyde.

Dans la nature, la formation des esters à partir des composés phénoliques fait intervenir la fonction acide d'un phénol et la fonction alcool d'une autre molécule (les composés phénoliques n'interviennent pas par leur fonction phénol).

La formation d'éthers-oxyde est très fréquente dans la nature et particulièrement dans la formation d'éthers-oxyde mixtes entre une fonction phénol et l'alcool méthylique.

I.3.7. Oxydation

L'attaque des phénols par les agents oxydants provoque le départ de l'atome d'hydrogène et la formation d'un radical libre avec un atome d'oxygène simplement lié, mais possédant un électron célibataire. Généralement, un tel radical est très instable et réagit rapidement, éventuellement après isomérisation sous forme de radical contenant, en position ortho ou para de l'atome d'oxygène, un atome de carbone trivalent mais possédant un électron impair.

Le radical ainsi formé peut se dimériser ou réagir avec un autre radical, en formant, par ordre d'importance, des liaisons C-C, C-O ou O-O.

Dans le cas des monophénols ou des diphenols, une oxydation, se faisant sur des molécules complexes à noyau catéchol, peut conduire à un produit polymérisé de coloration brun-noir.

L'oxydation des phénols peut se produire par le système enzymatique contenant les polyphénoloxydases (PPO), les laccases et les peroxydases avec ou sans H_2O_2 et aussi par l'alcalinisation, surtout en présence d'ions métalliques.

Généralités sur les composés phénoliques

L'oxydabilité est une caractéristique de la fonction phénol. Cette réaction intervient par voie chimique ou par voie enzymatique, entraînant un brunissement des tissus végétaux qui pose des problèmes technologiques dans les industries agroalimentaires. Cette oxydabilité permet aussi la protection de certaines substances contre l'oxydation vu que les composés phénoliques sont prioritairement oxydés (Ribereau- Gayon, 1998).

Cette caractéristique permet de les utiliser comme antioxydants dans les huiles et les graisses (Kiritsakis, 1999).

I.4. Propriétés biologiques des composés phénoliques

Les composés phénoliques jouent plusieurs rôles dans les interactions entre la plante et son environnement. Ils participent à la défense de la plante contre les agressions d'origines biologiques (barrière chimique comme antibiotiques et antifongiques, barrière mécanique dans le cas de la lignine). Ils jouent aussi un rôle dans la protection de la plante contre les rayonnements UV, préservant ainsi les structures végétales sensibles (ADN, pigments photosynthétiques, lipides membranaires et des photosystèmes chloroplastiques). Dans la plante, les composés phénoliques assurent la croissance, la floraison, la formation du pollen, la germination et la ramification des racines (Yahiaoui, 2012).

I.5. Utilisation des composés phénoliques

I.5.1. Cosmétologie

L'intérêt des composés phénoliques en cosmétologie est lié aux propriétés suivantes : propriété antioxydante, capacité de chélater les métaux, pouvoir anti-inflammatoire, effet antimicrobien et l'intervention sur l'activité de nombreuses enzymes. Ces composés phénoliques luttent contre le vieillissement cutané en tant que molécule antiradicalaire et en tant que protecteur des protéines de la peau comme l'élastine et le collagène. Le seul frein de l'utilisation des polyphénols en cosmétologie est leur forte réactivité à l'oxydation et leurs instabilités dans les formulations cosmétiques, conduisant ainsi à la variation possible de l'odeur et de la couleur (Macheix, 2005).

I.5.2. Agroalimentaire

Bondini et Berset, (2000) posent le problème de la place des polyphénols dans l'alimentation et soulignent leurs différentes fonctionnalités:

Généralités sur les composés phénoliques

- Action sur la qualité sensorielle des aliments, flaveur, saveur et couleur,
- Action dans le domaine de la sécurité des aliments, rôle antibactérien et antiradicaux libres,
- Action sur l'amélioration de la santé publique, avec des implications possibles dans la lutte contre les pathologies dégénératives.

CHAPITRE II:

Origine et toxicité des composés phénoliques

Origine et toxicité des composés phénoliques

Les phénols et leurs dérivés existent dans l'environnement. Ils sont utilisés en tant que composants de colorants, de polymères, de médicaments et d'autres substances organiques. La présence de ces composés dans les écosystèmes est également liée à la dégradation de nombreux pesticides et aux rejets de certaines industries. Certains phénols sont également formés au cours de processus naturels.

Ils peuvent être substitués par des atomes de chlore, peuvent être nitrés, méthylés ou alkylés, devenant ainsi des substances toxiques pouvant même provoquer une mutagenèse et une carcinogénèse envers les humains et d'autres organismes vivants (Michałowicz et al., 2006).

Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur les composés les plus présents dans l'environnement et qui révèlent une toxicité envers les organismes vivants, y compris l'homme, à savoir le phénol, le résorcinol, les chlorophénols, le crésol (para-), le pyrocatechol et le bisphénol A.

II.1. Le phénol

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Il est souvent rencontré dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries. En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard, son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique". Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple (figure II.1).

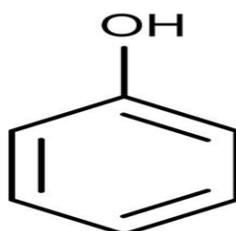


Figure II. 1 : Structure de la molécule de phénol.

Origine et toxicité des composés phénoliques

Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique.

Il est le premier représentant de la vaste famille des phénols et le second plus important dérivé industriel du benzène après le styrène. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé.



Figure II. 2 : Le phénol sous sa forme solide.

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires afin de synthétiser des résines. Les capacités de production, en 2008, en milliers de t.an⁻¹ dans le monde sont données dans le tableau II.1.

Tableau II 1 : Capacités de production du phénol dans le monde en t.an⁻¹ (2008) (SCF, 2008)

Asie	3 354	Europe centrale et de l'Est	271
Etats-Unis	2 823	Autres pays des Amériques	230
Europe de l'Ouest	2 720	Afrique	40

Le phénol trouve une large gamme d'applications. Le phénol est utilisé pour produire du bisphénol A, de l'oxyde de polyphénylène (pour résines époxy et polycarbonate), des résines phénoliques (matériaux composites), des intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone).

Le phénol est utilisé dans des domaines très variés, tels que la fabrication de produits chimiques, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huiles (Deichmann et Keplinger, 1981; Environnement Canada, 1998).

Le phénol sert aussi de désinfectant, d'anesthésiant et d'antiseptique. Il entre dans la composition d'un certain nombre de produits de consommation, notamment les pommades,

Origine et toxicité des composés phénoliques

les gouttes pour les oreilles et le nez, les lotions pour boutons de fièvre, les gargarismes et bains de bouche, les gouttes pour soulager les maux de dents, les pastilles et aérosols pour les maux de gorge ainsi que les lotions antiseptiques (Gosselin, 1984 ; Reynolds, 1989 ; Gennaro, 1990). Le phénol peut entrer dans la composition des pesticides et il peut aussi être formé par la dégradation de certains d'entre eux dans le sol.

II.1.1. Principales sources d'exposition

Le phénol peut être naturellement présent dans l'eau et le sol en tant que produit de la décomposition des végétaux ainsi que des déchets végétaux et animaux (Dobbins *et al.*, 1987). Il est libéré dans l'environnement par ces sources naturelles, la plupart du temps en traces de substances phénoliques (CCREM, 1987). Les incendies de forêt peuvent en augmenter les concentrations naturelles (IPCS, 1994).

La présence du phénol dans l'environnement provient aussi des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol.

En ce qui concerne la production du phénol, il existe plusieurs méthodes de production mais seules deux d'entre elles sont mises en œuvre industriellement :

La méthode de Hock qui comporte trois phases :

- alkylation du benzène avec du propane pour former de l'isopropylbenzène (cumène),
- oxydation du cumène donnant naissance à du tert-hydroperoxyde,
- séparation en phénol et acétone.

La méthode Dow qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol.

La méthode de Hock représentait, en 1989, 93 % de la production de phénol d'Europe de l'Ouest, le reste était obtenu en grande partie avec le second procédé ou secondairement à partir de fractions de distillation de goudron de houille (CE, 2000).

Aux Etats-Unis, pour ainsi dire, plus de 98% du phénol est produit par le second procédé (IARC, 1989). Le facteur d'émission de phénol dans l'air lors de la fabrication par le procédé au cumène a été rapporté à 0,16 g de phénol émis par kg phénol produit (UBA, 1981).

Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également

Origine et toxicité des composés phénoliques

responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac.

Le phénol a été détecté dans les gaz d'échappement des voitures privées à des concentrations de 0,3 ppm (environ 1,2 mg.m⁻³) à 2,0 ppm (7,7 mg.m⁻³) (Kuwata , 1980) ; Verschueren, 1983). Il a également été identifié dans la fumée de cigarette, dans des quantités qui sont comparable à une émission moyenne de 0,4 mg par cigarette (Groenen, 1978).

Les émissions de phénol les plus importantes résultent de l'utilisation de résines phénoliques. Les résines phénoliques sont utilisées en tant que matériau de liaison, par exemple, dans les matériaux d'isolation, les panneaux triplex, les peintures et fonderies de sable. Leurs teneurs varient de 2 à 3% pour les matériaux d'isolation et jusqu'à 50% pour les moules (Decker, 1980).

Le tableau II.2 donne un aperçu sur les rejets de phénols de l'industrie canadienne pour l'année 1996.

Tableau II 2 : Rejets industriels de phénol et de composés phénoliques totaux, en 1996¹

Secteur industriel	Rejets (tonnes)			
	Atmosphère	Eau	Autres milieux ²	Rejets totaux
Pâtes, papiers et bois	205,6	44,3	6,5	256,4
Minéraux (non métalliques)	62,7	0,0	1,3	64,0
Chimie	22,9	0,0	15,4	38,3
Acier et métaux	23,3	9,2	2,0	34,5
Raffinage du pétrole	1,8	5,0	6,5	13,3
Autres	5,5	0,0	2,7	8,2
Total ³	321,8	58,5	34,4	414,7

¹ Enquête faite auprès de l'industrie Canadienne (Environnement Canada, 1997).

² Y compris les effluents industriels envoyés dans les stations municipales de traitement des eaux usées, en décharge, en injection en puits profonds et à l'épandage sur les terres agricoles.

³ Y compris les effluents industriels envoyés dans les stations municipales de traitement des eaux usées, en décharge, en injection en puits profonds et à l'épandage sur les terres agricoles.

Origine et toxicité des composés phénoliques

II.1.2. Devenir dans l'organisme

a- Etudes chez l'homme

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III⁴ (SFC, 2009). La majorité des phénols et de leurs dérivés sont des substances toxiques. Beaucoup d'entre eux sont classés comme des déchets dangereux et, certains d'entre eux sont connus ou soupçonnés d'être cancérogènes. Aussi le phénol est répertorié sur la liste prioritaire des substances dangereuses identifiées par l'ATSDR (ATSDR, 2007).

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. L'absorption est estimée à 70-80 % en 6 heures pour une exposition à des vapeurs de phénol à des concentrations comprises entre 6 et 20 mg.m⁻³ (1,6 et 5,2 ppm). Le phénol est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus. Les organes cibles sont le cerveau et les reins (Lo Dico et al., 1989).

Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol. Ceux-ci dépendent de la voie d'exposition.

Le phénolsulfate est le principal métabolite (2/3 sont excrétés dans les urines en 24 heures). Cette sulfatation se réalise dans de nombreux tissus. Seule une petite fraction du phénol est transformée en catéchol ou en hydroquinone (Williams, 1959 ; Garton et Williams, 1949 ; Bray et al., 1952a, b, c ; Parke et Williams, 1953). La formation de

⁴ Les produits chimiques sont répertoriés selon une réglementation de l'Union Européenne qui définit, pour chaque classement (cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction), trois catégories en fonction des critères suivants :

Catégorie I

On dispose de suffisamment d'éléments pour établir une relation de cause à effet entre l'exposition de l'homme à la substance et l'effet "CMR" observé (effet Cancérogènes, Mutagènes ou toxiques pour la **R**eproduction).

Catégorie II

On dispose de suffisamment d'éléments pour justifier une forte présomption que l'exposition de l'homme à cette substance peut provoquer l'effet "CMR".

Cette présomption se fonde sur :

- des études toxicologiques appropriées sur l'animal.
- d'autres informations appropriées.

Catégorie III :

Substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets "CMR" possibles. Des études appropriées ont fourni des éléments mais ils sont insuffisants pour classer la substance dans la catégorie 2 (preuves insuffisantes).

Origine et toxicité des composés phénoliques

métabolites réactifs comme le 4,4-biphénol ou le diphénoquinone est rapportée lors d'études réalisées *in vitro* avec des neutrophiles humains actives ou des leucocytes (Eastmond et al., 1986).

Le phénol est essentiellement éliminé par voie urinaire. Il est également présent dans les urines des sujets sans exposition connue (Bruce et al., 1987). Cependant, il existe une corrélation entre les concentrations urinaires en phénol et l'exposition humaine. Les principaux métabolites urinaires sont le phényle glucuronide, le phényl sulfate, le 1,4-dihydroxybenzène glucuronide et le 1,4-dihydroxybenzene sulfate (Tremaine et al., 1984).

b- Etudes chez l'animal

Chez le rat, le porc et le mouton, il a été montré que plus de 95 % de la dose administrée par voie orale sont absorbés lors d'une administration unique de 25 mg.kg⁻¹ de phénol ¹⁴C en solution aqueuse dans son sel de sodium (Kao et al., 1979).

II.1.3. Données toxicologiques

a- Toxicologie aigue

Etudes chez l'homme

Le phénol a été utilisé comme désinfectant et antiseptique, mais son usage est maintenant limité suite aux différentes intoxications lors de l'exposition par voie cutanée.

Les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées (Dreisbach, 1983) et, dans les cas les plus sévères, des corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose. L'utilisation de solutions de 5 à 10 % de phénol comme antiseptique pour les vêtements a induit de nombreuses nécroses nécessitant parfois l'amputation de doigts ou d'orteils (Abraham, 1972).

Le phénol a également été utilisé pour des techniques de chirurgie plastique pendant 30 ans (Ersek, 1991). Le mélange utilisé était classiquement constitué de 3 mL de phénol à 50 %, de 2 mL d'eau et de 8 gouttes de savon et 8 gouttes d'huile de croton. En application cutanée, ce mélange permettait une dépigmentation. Dans ce type d'utilisation, il a été rapporté que plus de 30 % des adultes présentaient des dysrythmies (Morrison et al., 1991). Le seul cas publié dans la littérature correspond à l'utilisation d'un mélange de composition voisine (40 % de

Origine et toxicité des composés phénoliques

phénol, 0,8 % d'huile de croton dans du savon à base d'hexachlorophène et d'eau) chez un enfant âgé de 10 ans. Ce mélange a été appliqué sous anesthésie sur 1,9 % de la surface corporelle. Cinquante-cinq minutes après le traitement, des extrasystoles ventriculaires polymorphes sont observées en l'absence de modification de la pression artérielle et des concentrations en sodium et potassium plasmatiques. Lors de l'exposition par voie cutanée, une intoxication systémique a été observée. Il s'agit d'un choc cardiovasculaire pouvant entraîner la mort et acidose métabolique sévère. Des arythmies cardiaques (supraventriculaires et ventriculaires) sont rapportées chez 10 des 42 patients dans les 10 minutes qui suivent une application cutanée d'un traitement cosmétique de la face contenant 5 % de phénol (Truppman et Ellenby, 1979). Des hyperventilations, des atteintes rénales, des méthémoglobinémies sont également rapportées dans plusieurs cas d'exposition cutanée.

Un cas d'exposition accidentelle en milieu professionnel est observé chez un salarié partiellement immergé pendant quelques secondes par une solution contenant 20 % de phénol dans du dichlorométhane. Malgré les soins immédiats, un état de collapsus est observé. La victime a été brûlée à 50 %, elle présente des nausées, des vomissements, une anurie et une détresse respiratoire. Une polyurie marginale est encore observée un an après l'accident.

Différents cas d'intoxications sont rapportés lors d'ingestions accidentelles ou intentionnelles de phénol, les symptômes sont similaires à ceux observés lors de l'exposition par voie cutanée. L'ingestion de 4,8 g de phénol entraîne le décès en 10 minutes (Andersen, 1869).

Etudes chez l'animal

Lors d'exposition aiguë, la mort survient le plus souvent suite à une dépression du système nerveux central.

Le tableau II.4 résume les DL_{50}^5 des différentes études pratiquées chez l'animal lors d'exposition par voie orale ou cutanée. Les DL_{50} par voie orale varient de 340 à 530 $mg.kg^{-1}$ de poids corporel chez le rat, de 300 à 427 $mg.kg^{-1}$ de poids corporel chez la souris et de 400 à

⁵ Les lettres DL désignent la « Dose Létale ». La DL_{50} est la quantité d'une matière, administrée en une seule fois, qui cause la mort de 50 % (la moitié) d'un groupe d'animaux d'essai. La DL_{50} est une façon de mesurer le potentiel toxique à court terme (toxicité aiguë) d'une matière.

Origine et toxicité des composés phénoliques

600 mg.kg⁻¹ de poids corporel chez le lapin. Les résultats montrent une faible variabilité inter-espèces. Pour les expositions par voie cutanée, le rat est beaucoup plus sensible que le lapin.

Tableau II 3 : DL50 répertoriées chez l'animal (OMS IPCS, 1994).

Voie d'administration	Espèces	DL ₅₀ (mg/kg de poids corporel)	Solvant	
Orale	souris	300	NP	Von Oettingen et Sharples, 1946
Orale	souris	427	NP	Kostovetskii et Zholdakova, 1971
Orale	rat	340-530	2 à 7 % dans l'eau	Deichmann et Witherup, 1944
Orale	rat	512	NP	Kostoveckii et Zholdakova, 1971
Orale	rat	445-520	eau	Thompson et Gibson, 1984
Orale	rat	400	eau	Schlicht <i>et al.</i> , 1992
Orale	lapin	400-600	2 à 7 % dans l'eau	Deichmann et Witherup, 1944
Cutanée	rat	670	non dilué	Conning et Hayes, 1970, Brown <i>et al.</i> , 1975
Cutanée	lapin	850	NP	Flickinger, 1976
Cutanée	lapin	1 400	NP	Vernot <i>et al.</i> , 1977

NP : non précisé

a- Toxicologie chronique

Etudes chez l'homme

Plusieurs études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique, au phénol, connue sous le nom de *marasme phénique*. Chez un salarié exposé pendant 13 ans à des vapeurs de phénol, les symptômes observés sont une anorexie, une perte de poids, des céphalées, des vertiges, une hyper-salivation et des urines teintées en noir (Merliss, 1972).

Dans une usine de bakélite où le niveau d'exposition atteignait 3,3 ppm (13 mg.m⁻³) aucun effet indésirable n'a été rapporté (Ohtsuji et Ikeda, 1972).

Une étude de mortalité par *pathologie cardio-vasculaire* a été menée sur une population de 1282 salariés de couleur blanche dans l'industrie du caoutchouc et du pneu. Les salariés sont exposés à 25 solvants différents. Le suivi a été réalisé sur une période de 15 ans. Un lien entre la mortalité par maladie cardio-vasculaire et l'exposition au phénol a pu être établi.

Origine et toxicité des composés phénoliques

Etudes chez l'animal

Chez la souris, l'exposition **par inhalation** à des vapeurs de phénol à la concentration de 5ppm (19 mg.m^{-3}) 8 heures par jour, 5 jours par semaine pendant 90 jours induit une augmentation du stress mais pas d'altération des autres paramètres examinés (hématologiques, analyse urinaire, chimie du sang, fonction rénale, poids corporel et examen pathologique).

Pour des expositions pratiquées chez le rat avec un protocole identique ou à raison de 100 à 200 mg.m^{-3} (de 26 à 52 ppm), 7 heures par jour, 5 jours par semaine pendant 74 jours, aucune altération des paramètres évalués n'est rapportée. Des résultats similaires sont rapportés chez le singe pour le même protocole que celui décrit chez la souris. En revanche, des effets rénaux (dégénérescence tubulaire), hépatiques (nécrose) et thymiques (nécrose) ont été notés chez des rats femelles exposées par gavage à 40 mg phénol/kg/j (véhicule aqueux) durant 14 jours (Berman et al., 1995). Chez le cobaye, une exposition aux vapeurs de phénol à raison de 100 à 200 mg.m^{-3} (de 26 à 52 ppm) ,7 heures par jour, 5 jours par semaine, entraîne une diminution pondérale, des difficultés respiratoires et des paralysies. A l'examen histologique, des nécroses myocardiques, des pneumonies lobulaires aiguës et des atteintes rénales et hépatiques sont mises en évidence. Une mortalité importante survient lors du 20ème jour d'exposition. Chez le lapin exposé dans des conditions similaires, les altérations sont moins importantes et surviennent après 88 jours d'exposition.

En raison de sa forte toxicité, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel. La faune et la flore sont les principales cibles des effluents industriels contenant du phénol.

Le phénol est soluble dans l'eau et très mobiles et est donc susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets, où il peut constituer un risque certain pour les populations même à faible concentration (Adak et Pal, 2006; Huang et al., 2008).

L'USEPA recommande une limite maximale autorisée dans l'eau de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ (Mohanty et al., 2005). L'Union Européenne impose une concentration totale du phénol inférieure à $0,0005 \text{ mg.L}^{-1}$ dans l'eau potable (Jiang, 2003) En France, la concentration en phénol, doit être inférieure ou égale à $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Les expositions au phénol peuvent être nombreuses : soit au contact de milieux naturels, soit en consommant de l'eau ou une denrée alimentaire contaminée, soit en utilisant des produits de consommation contenant du phénol (Vasu, 2008). La bioaccumulation du phénol d'une concentration de 2 mg.L^{-1} ou plus dans

Origine et toxicité des composés phénoliques

l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons et des concentrations entre 10 et 100 mg.L⁻¹ entraînent la disparition de la vie aquatique dans les 96 heures (Huang, 2007 ; Huang , 2008).

II.2. Le résorcinol

La résorcine (ou résorcinol) (figure II.3) est l'isomère méta du benzènediol. C'est un diphéno (C₆H₄(OH)₂) utilisé comme antiseptique et pour la préparation de certains colorants.

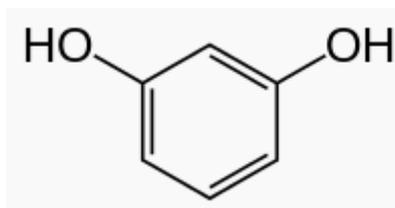


Figure II. 3 : Structure du résorcinol.

Le résorcinol, obtenu industriellement par fusion de l'acide méta benzène di-sulfonique avec un excès de soude, a de nombreuses utilisations industrielles :

- dans le tannage,
- dans la fabrication de résines,
- dans la préparation d'acide para-aminosalicylique,
- dans la fabrication d'explosifs et de colorants,
- dans les cosmétiques,
- en teinture et impression des tissus,
- comme antiseptique, antifongique et desséchant.

II.2.1. Principales sources d'exposition

❖ Sources naturelles

Le composé de type résorcinol a été trouvé dans une large variété de produits naturels. En particulier, les plantes phénoliques. Le résorcinol s'est avéré dans la fève et il est détecté comme un composant responsable de la saveur dans le champignon de miel. Il a également

Origine et toxicité des composés phénoliques

été trouvé dans les extraits de feuilles de tabac et est une composante de la fumée de tabac (Dressler, 1994).

Le résorcinol est un monomère sous-produit de la réduction, de l'oxydation et de la dégradation microbienne des substances humiques. Les substances humiques sont également présentes dans les charbons, schistes, et éventuellement d'autres roches sédimentaires carbonées.

❖ Sources industrielles

Le résorcinol est utilisé dans les industries du tannage, des produits cosmétiques, du caoutchouc, dans l'industrie pharmaceutique et en photographie, ainsi que dans la fabrication des explosifs, des colorants, des produits chimiques organiques et des antiseptiques. Il sert à la préparation d'adhésifs pour pneumatiques, caoutchoucs et bois. Le résorcinol entre également dans la composition d'un polymère qui joue le rôle d'additif alimentaire indirect, du fait qu'il est utilisé comme constituant de base pour des surfaces ayant un contact unique ou répété avec des produits alimentaires.

II.2.2. Données toxicologiques

Les DL_{50} par voie orale sont comprises entre 300 et 980 $mg.kg^{-1}$ chez le rat, voisines de 750 $mg.kg^{-1}$ chez les lapins. Les symptômes de l'intoxication sont semblables à ceux qu'induit le phénol (concentrations musculaires, convulsions, perte de conscience), mais avec une hypothermie marquée.

Chez les animaux décédés, on observe une hyperthermie et une distension du tractus gastro-intestinal.

Chez l'animal comme chez l'homme, le résorcinol est facilement absorbé à partir du tractus gastro-intestinal ou à travers la peau lorsqu'il est appliqué sous forme de solution ou de pommade.

Comme les autres phénols, il est excrété dans l'urine sous forme libre ou sous conjuguée avec les acides glucuronique, sulfurique ou autres.

Origine et toxicité des composés phénoliques

Les signes les plus importants sont rapportés lors d'ingestions (même accidentelles) ou l'on peut noter des troubles digestifs liés à l'effet caustique du produit, puis une atteinte systémique avec des troubles neuromusculaire et dans certains cas une méthémoglobinémie.

Sur l'œil, on peut observer des lésions sévères en cas de projection.

Dans l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques, des troubles respiratoires ont été signalés chez des travailleurs exposés à un mélange de 1,3,5-tricyanométhyl hexahydro-s-triazine et de résorcinol (toux, sensation de constriction, réduction de capacité ventilatoire).

En France, le ministère du travail a fixé à 10 ppm, soit $39,1 \text{ mg.m}^{-3}$, la valeur limite moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise pour le résorcinol dans l'air des locaux de travail.

II.3. Le bisphénol A

Le bisphénol A, ou BPA, est une molécule chimique de formule $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (figure II.4).

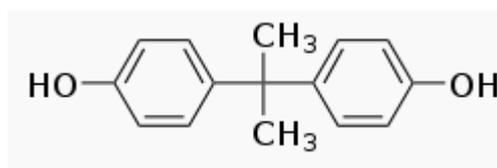


Figure II. 4 : Structure du bisphénol A.

Il rentre dans la composition des polymères utilisés dans de nombreux plastiques alimentaires et est classé comme un produit reprotoxique (qui affecte la reproduction). Des doutes sont émis par rapport à sa dangerosité et, il est de fait progressivement interdit dans certains pays, notamment dans la composition des biberons.

Classé comme perturbateur endocrinien, la toxicité du bisphénol A a fait l'objet de nombreuses études et presque d'autant de controverses. Aujourd'hui, de nombreuses preuves s'accumulent néanmoins pour conforter l'idée de risques bien réels, en particulier pour le fœtus.

Origine et toxicité des composés phénoliques

II.3.1. Principales sources d'exposition

Le BPA est une substance d'origine exclusivement anthropique, c'est un monomère utilisé dans la synthèse des polymères.

Le BPA est majoritairement utilisé dans la fabrication du polycarbonate et de résines époxy-phénoliques (ou résines époxydes), mais également dans la fabrication de résines polyesters insaturés et de résines polyarylates.

Cette substance est utilisée lors de la fabrication de nombreux produits ayant de multiples usages, aussi bien dans la sphère domestique que dans la sphère industrielle.

Plus en détail, le BPA est présent dans (Ineris, 2005) :

- ❖ les polycarbonates (plastiques, rigides et transparents) qui sont utilisés pour la fabrication de nombreux produits destinés à l'emballage alimentaire, tels que les bonbonnes d'eau réutilisables, les biberons, la vaisselle (assiettes et tasses), le petit-électroménager de cuisine, les récipients de conservation,
- ❖ les polycarbonates qui sont également utilisés pour divers produits plastiques non alimentaires, tels que les pare-chocs automobiles, les lunettes (lunettes de protection, montures, verres solaires), les disques compacts (CD).
- ❖ le polyester carbonate, produit notamment par Bayer, qui est synthétisé à partir de deux bisphénols : bisphénol A et bisphénol TMC,
- ❖ les résines époxydes qui sont utilisées comme revêtement intérieur des cannettes et des boîtes de conserves, ainsi que dans des peintures, encres. Ces résines sont également utilisées dans les réseaux d'adduction d'eau potable (revêtements de cuves et de canalisations),
- ❖ les résines époxydes et polyacrylates qui peuvent être utilisées pour la synthèse de ciment dentaire,
- ❖ certains polyacrylates qui sont utilisés, avec d'autres matériaux, dans les équipements médicaux,
- ❖ les polysulfones (préparés à partir de sel de sodium de BPA) pouvant être utilisés comme retardateurs de flamme,
- ❖ les polyetherimides (synthétisés à partir de dianhydride de BPA) utilisés par exemple dans les récipients pour chauffer des aliments au four micro-onde,

Origine et toxicité des composés phénoliques

De plus, le bisphénol A peut intervenir (Ineris, 2010):

- en tant que révélateur dans les papiers thermiques,
- dans la fabrication d'esters cyanures, lesquels sont polymérisés pour être employés principalement dans les domaines aéronautique et spatial. D'autres bisphénols sont aussi utilisés (bisphénol E) dans ce cadre,

Enfin, le Tétra-bromo-bisphénol A (TBBPA) est le retardateur de flamme le plus employé (substance importée à hauteur d'environ 14000 t.an⁻¹ dans l'UE en 2003/2005). Il est synthétisé à partir de BPA mais cette synthèse n'est pas réalisée en Europe. Le BPA reste présent comme impureté du TBBP-A, en très faibles quantités (de l'ordre de 3 ppm soit 3mg.L⁻¹).

II.3.2. Données Toxicologiques

Le BPA est retrouvé dans l'environnement, résultat d'une contamination à chaque étape de sa production, de sa transformation et de son utilisation. Ainsi, le BPA a été détecté dans les eaux de surface et les eaux souterraines, notamment dans des zones de pompage destinées à la distribution d'eau potable.

Les concentrations en BPA mesurées dans les rivières de nombreux pays industrialisés sont inférieures ou égales à 8 ng.mL⁻¹ (Belfroid, 2002 ; Kang, 2006). Dans les eaux salées, le BPA peut persister plus longtemps que dans les rivières sans aucune dégradation (environ 30 jours comparé aux 3-5 jours dans les rivières), augmentant ainsi sa présence dans les organismes marins, devenant une source supplémentaire de contamination pour l'homme avec les fruits de mer et poissons (Basheer , 2004). Le BPA a également été mesuré en quantités non négligeables dans les eaux usées, les boues et les bio-solides provenant d'installations municipales et industrielles.

Des études montrent la présence du BPA dans l'air à des concentrations allant de 2 à 208ng.m⁻³ (Rudel, 2001). Ainsi les voies respiratoires sont une source possible d'exposition au BPA, mais les quantités inhalées restent faibles. Cependant, cette voie pourrait être considérée une source importante pour les employés de l'industrie du plastique.

Enfin, le BPA peut être adsorbé au niveau des sols et des sédiments où il est plus concentré que dans les eaux de surface. La demi-vie du BPA dans les sols est inférieure à 3 jours (Fent,

Origine et toxicité des composés phénoliques

2003). Néanmoins, dans les zones à forte densité de population humaine, la contamination des sols par le BPA est entretenue par les déchets domestiques et industriels (Kawahata, 2004).

Si le BPA est très largement répandu dans l'environnement (air, eau, sol), la principale source d'exposition au monomère pour l'homme reste la voie orale, via la consommation des aliments et boissons ayant été conditionnées dans des emballages fabriqués à partir de BPA polymérisé. Par exemple, la polymérisation incomplète des résines BADGE (Bisphénol A Diglycidyle Ether) génère des monomères du BPA qui migrent vers les aliments ou les liquides. Le taux de migration dépend directement des conditions de stockage et d'utilisation, comme la température et le temps de chauffage, la durée de conservation et le pH des aliments. Ainsi le chauffage à des températures élevées lors de la stérilisation (biberons) ou de l'appertisation (procédé d'autoclavage après la mise en conserve) accroît considérablement le passage du monomère, auquel vient s'ajouter sa migration dans le cas de stockage de produits alimentaires acides, aboutissant à augmenter les concentrations de BPA libre dans le produit consommé (Kang, 2006 ; Vandenberg, 2007).

La température est probablement le facteur clé dans la migration du BPA : par exemple le chauffage à 121°C pendant 30 minutes cause une migration 5 fois plus importante qu'un chauffage à 105°C pendant la même période (Kang, 2006). Yoshida, (2001) ont également montré que la concentration en BPA était plus importante dans la phase solide comparée à la phase liquide des produits en conserve. Il est admis que le BPA migre du revêtement intérieur vers la phase aqueuse, pour ensuite se stocker dans la phase solide du produit.

Chez l'adulte, la consommation de boissons contenues dans les bouteilles en polycarbonate, l'ingestion d'aliments en conserve ou de denrées chauffées aux microondes dans leur emballage plastique se traduit par une exposition journalière au BPA de 1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids corporel (EFSA, 2006 ; EFSA, 2008 ; Lim, 2009). Les enfants, et en particulier les nourrissons, représentent un groupe à risque avec une forte exposition au BPA, en raison de leur plus faible masse corporelle. Selon certaines estimations, la dose d'exposition au BPA pour les nouveau-nés peut atteindre 24 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$ (Vandenberg, 2007) et est approximativement de 11-15 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ pour un nourrisson de 3 mois élevé au biberon en polycarbonate et/ou nourris de lait maternisé lyophilisé et stocké en conditionnement BADGE (EFSA, 2006 ; Vandenberg, 2007).

Origine et toxicité des composés phénoliques

Une exposition orale au BPA est également observée après application de résines composites pour combler les caries chez les enfants et les adultes, ou dans le cas de scellement dentaire des premières et secondes molaires permanentes qui apparaissent vers l'âge de 6 et de 12 ans, respectivement. (Olea et al., 1996) ont ainsi détecté des concentrations élevées en BPA (3,3 - 30 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) dans la salive prélevée 1 heure après l'application des amalgames composés de bisphénol A glycidyl-di-méthacrylate et de bisphénol A diméthyl-acrylate. Toutefois, l'exposition au BPA dans le cadre d'un traitement dentaire représente un événement aigu et transitoire, et marginal par rapport aux autres sources d'exposition orale.

L'impact du BPA sur les troubles métaboliques et cardiovasculaires se confirme. Trois études, deux réalisées dans le cadre de la grande enquête de « National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES, USA), campagne 2003-2008 » (Trasande, 2012 ; Shankar, 2012a) et une faite en Chine (Wang, 2012) ont montré les liens entre les niveaux de BPA urinaire et le phénotype obèse. Ce lien est décrit chez les enfants et adolescents avec une spécificité ethnique (Trasande, 2012) et chez les adultes (Shankar, 2012a). Les niveaux urinaires de BPA seraient également liés à l'existence de troubles du métabolisme glucidique (diabète, résistance à l'insuline) (Silver, 2011 ; Wang, 2012). L'action insulino-trope du BPA est démontrée *in vitro* sur des cellules pancréatiques (Soriano, 2012) ce qui pourrait confirmer les résultats observés chez la souris indiquant que le BPA perturbe la signalisation insulino-trope et le métabolisme énergétique (Batista, 2012). Alors que des études précédentes et récentes (Taxvig, 2012) sur cellules préadipocytaires murines isolées ont montré un effet adipogénique du BPA. Une étude réalisée sur des cellules souches humaines en culture montre à l'inverse un effet inhibiteur du BPA sur la lipogénèse (Linehan, 2012).

Le BPA apparaît également comme un facteur de risque cardiovasculaire comme le montrent plusieurs études épidémiologiques qui décrivent une association statistique entre les niveaux de BPA urinaire et le:

- degré de sténose de l'artère coronaire (Melzer, 2012a),
- les maladies artérielles périphériques (Shankar, 2012a)
- la survenue de maladies coronariennes (Melzer D O. N., 2012b)
- l'hypertension (Shankar, 2012b).

Des perturbations anatomo-fonctionnelles s'observent dans le cerveau après exposition prénatale au BPA.

Origine et toxicité des composés phénoliques

Une étude de population montre que l'exposition prénatale au BPA entraîne chez les garçons une augmentation significative de la réactivité émotionnelle et du comportement agressif et chez les filles une tendance anxieuse et dépressive (Perera, 2012). L'impact néfaste du BPA sur le processus de mémorisation régulé par l'œstrogène E2 est montré dans deux études chez le rat femelle (Brannick, 2012) et le rat mâle (Eilam-Stock, 2015) altérant les fonctions des cellules dendritiques.

L'exposition fœtale chez la souris au BPA (Pelch et al, 2012) ou au distilbène (mimétique du BPA) (Al Rowaset al, 2012) entraîne chez la descendance des troubles de la croissance et du métabolisme osseux. Sur des cellules rénales de singe, de faibles concentrations de BPA suppriment la transcription du récepteur des hormones thyroïdiennes par un mécanisme non génomique (Sheng et al, 2012). Une étude réalisée sur des fibroblastes prélevés chez des enfants atteints d'hypospadias, puis stimulés par du BPA, montre que celui-ci régule spécifiquement certains gènes-cible (Fénichel et al, 2012). Les niveaux de BPA mesurés dans le sang de cordon ne semblent pas en revanche être associés à la cryptorchidie chez le petit garçon (Qin et al, 2012).

Un risque accru de sifflement respiratoire au début de la vie est observé chez des enfants dont les mères ont été exposées au BPA durant leur grossesse (Ehrlich et al, 2012). Chez la souris, l'exposition prénatale au BPA puis durant l'allaitement favorise l'apparition de l'asthme chez la descendance (Nakajima et al, 2012).

II.4. Les chlorophénols

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. On compte 19 congénères des chlorophénols.

Les chlorophénols, ne comportant que quelques atomes de chlore, servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides à acide chlorophénoxyacétique.

Origine et toxicité des composés phénoliques

II.4.1. Principales sources d'exposition

Les chlorophénols servent d'intermédiaires dans la synthèse des colorants, des pigments et des résines phénoliques. Certains chlorophénols sont utilisés tels quels comme fongicides, antiseptiques, désinfectants et agents antigommage pour l'essence.

Le pentachlorophénol et son sel de sodium sont utilisés pour la protection microbiologique de divers produits industriels comme le bois et autres produits celluloseux, les amidons, les adhésifs, les protéines, le cuir, les fils et étoffes finis, les solutions pour développement photographique, les huiles, les peintures, le latex et le caoutchouc. Le pentachlorophénol est utilisé dans la construction navale et le bâtiment pour lutter contre les moisissures dans l'industrie pétrolière (forages et production) et comme agent antibactérien dans les désinfectants et les produits de nettoyage. Il entre également dans la composition de produits pour traitement des câbles, des courroies de toile, des filets, des isolateurs et de l'eau des tours de refroidissement. Le pentachlorophénol est également employé pour la destruction des termites dans le bois et les matériaux isolants, du bostryche et autres insectes xylophages, ainsi que pour lutter contre la formation de salissures et la prolifération des algues. Enfin, il sert à la préparation d'herbicides et d'inhibiteurs de fermentation pour divers produits.

Certains chlorophénols sont utilisés comme intermédiaires de synthèse et agents conservateurs dans les industries des peintures, du textile, des cosmétiques et du cuir. L'ortho-chlorophénol et le 2,4-dichlorophénol sont employés en synthèse organique. L'ortho-chlorophénol sert à la fabrication de colorants et à l'extraction des composés soufrés et azotés présents dans la houille. Le 2, 4, 5-trichlorophénol trouve des applications comme conservateur dans les adhésifs, les textiles synthétiques, le caoutchouc, le bois, les peintures et le papier et, le 2,4,6-trichlorophénol joue le même rôle pour le bois et les colles. Les tétrachlorophénols et leurs sels de sodium sont également utilisés comme fongicides et pour la protection du bois.

II.4.2. Données Toxicologiques

Les chlorophénols sont des composés chimiques dont la présence, souvent constatée dans l'environnement, est liée à des utilisations dans des domaines industriels très variés. Ce sont également des molécules susceptibles d'apparaître secondairement au traitement de chloration

Origine et toxicité des composés phénoliques

des eaux usées industrielles dans lesquelles sont fréquemment retrouvés des phénols (Beltrame et al., 1984).

Le trichlorophénol est rapidement absorbé par la peau. La perméabilité cutanée a été estimée à $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm.h}^{-1}$ (USEPA, 1992).

Les symptômes, les plus fréquents consécutifs à l'exposition accidentelle aiguë par inhalation au trichlorophénol, sont une augmentation de la transpiration, une forte agitation générale, des tremblements et des convulsions (qui peuvent être déclenchés par le bruit ou le toucher). Une dyspnée et un coma surviennent rapidement jusqu'à la mort mais, ces signes apparaissent moins vite qu'avec les dichlorophénols (Clayton et Clayton, 1993 et 1994).

L'exposition aiguë au trichlorophénol par voie cutanée entraîne des rougeurs et œdèmes chez l'homme, parfois jusqu'à des brûlures. Il est également très irritant pour les yeux, le nez, le pharynx et les poumons.

L'exposition accidentelle de personnes au trichlorophénol a mis en évidence l'augmentation de l'incidence des dysfonctionnements d'enzymes hépatiques, de même que l'apparition d'acné persistante avec une hyper kératose (May, 1973 ; Blank et al., 1983).

Dans un cas un peu particulier d'exposition aux vapeurs de trichlorophénol (sans que soit précisé l'isomère), les personnes, exposées sur des périodes de 2 à 10 ans et plus, se sont plaintes d'irritations au niveau des yeux et des voies respiratoires, caractéristiques d'un effet aigu observé de manière répétitive. L'étude de la fonction respiratoire a montré une diminution du volume expiratoire maximal de 75 %. Deux des sept personnes exposées ont par ailleurs montré des signes radiologiques témoignant du caractère inflammatoire du 2,4,5-trichlorophénol et ne permettant pas d'exclure à long terme l'apparition de fibrose (Alexandersson et Hedenstierna, 1982).

Ces études ont montré l'absence d'association entre le taux de mortalité par cancers et l'exposition aux chlorophénols ou leurs dérivés. Par contre, une tendance non significative de la fréquence d'apparition des cancers de l'estomac et des lymphomes a été observée chez les personnes travaillant dans les usines de production du 2,4,5-trichlorophénol (Ott et al., 1987). Le tableau II.4 met en évidence les paramètres d'écotoxicité aiguë chez les organismes aquatiques.

Origine et toxicité des composés phénoliques

Tableau II 4 : Paramètres d'écotoxicité chez les organismes aquatiques (Pichard, 2005).

Organismes	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues	Selenastrum	EC ₅₀ ⁶ 96h	300	US EPA, 1996
	Capricornum			
Micro-crustacés	Daphnia magna	Cl ₅₀ ⁷ 48h	780	Leblanc, 1980
	Carassius auatus	Cl ₅₀ 24h	1700	Kobayashi et al., 1979
	Cyprindon variegatus marin	Cl ₅₀ 96h	1000	Heitmuller et al., 1981
	Lepomis macrochirus	Cl ₅₀ 96h	750	Buccafusco et al., 1981
	Oncorhynchus mykiss	Cl ₅₀ 96h	460	Knott et.Jahston, 1971
	Oryzias latipes	Cl ₅₀ 96h	1100	Shigeoka et al., 1988
	Pimephales promelas	Cl ₅₀ 96h	902	Noberg-king, 1981
Autres	Lemma manor	Cl ₅₀ 72h	1700	Blackman et al., 1955
	Pamazmoneres pugio	Cl ₅₀ 96h	640	Rao et al., 1981
	Crustaé décapodo marin			

Les données de toxicité aiguë sur les organismes terrestres sont peu nombreuses. Par contre Van Gestel et Ma (1988) ont réalisé une étude comparative, citée par RIVM (1999). Ils ont montré que, chez deux espèces d'oligochètes, la toxicité aiguë du 2, 4, 5-trichlorophénol dépendait en partie de la nature du sol et de son contenu en matière organique. Ils ont mis en évidence le rôle de l'adsorption du 2, 4, 5-trichlorophénol sur la matière organique. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau II.5.

⁶ Les lettres CL désignent la « concentration létale », généralement la concentration d'un produit chimique dans l'air; cependant, dans le cas d'études environnementales, elles peuvent aussi désigner la concentration d'un produit chimique dans l'eau. La CE₅₀ ou EC50 (Effect Concentration 50%) correspond à la concentration en toxique qui engendre un effet de 50% par rapport aux contrôles (par exemple la mortalité de la moitié de la population testée). Cette valeur, est déterminée statistiquement sur la base d'une modélisation. C'est une valeur assez stable qui change peu quelle que soit la méthode statistique employée.

⁷ La CL₅₀ désigne les concentrations du produit chimique dans l'air qui causent la mort de 50 % des animaux de laboratoire au cours de la période d'observation. D'autres durées d'exposition (vs les quatre heures habituelles) peuvent s'appliquer en fonction des lois particulières en vigueur

Origine et toxicité des composés phénoliques

Tableau II 5 : Paramètres d'écotoxicité chez les organismes terrestres (Pichard, 2005).

	Espèce	Nature du sol	Critère	Valeur mg.kg ⁻¹	Référence
Annélides	Eisenia andrei	Sable peu humide	CL ₅₀ 14j	46	Van Gestel et Ma, 1988
	Eisenia andrei	Sable très humide	CL ₅₀ 14j	76	Van Gestel et Ma, 1988
	Eisenia andrei	Sol artificiel OCDE	CL ₅₀ 14j	63	Van Gestel et Ma, 1988
	Eisenia andrei	Tourbe	CL ₅₀ 14j	106	Van Gestel et Ma, 1988
	Lumbricus rubellus	Sable peu humide	CL ₅₀ 14j	635	Van Gestel et Ma, 1988
	Lumbricus rubellus	Sable très humide	CL ₅₀ 14j	518	Van Gestel et Ma, 1988
	Lumbricus rubellus	Sol artificiel OCDE	CL ₅₀ 14j	447	Van Gestel et Ma, 1988
	Lumbricus rubellus	Tourbe	CL ₅₀ 14j	561	Van Gestel et Ma, 1988

II.5. Les crésols

Les crésols sont des alcools aromatiques présents dans les goudrons de houille ou dans le pétrole. Ils sont considérés comme des dérivés hydroxylés du toluène ou des dérivés méthyles du phénol. Il existe trois isomères des crésols, selon la position du groupement méthyle par rapport au radical hydroxyle sur le cycle benzène (figure II.5).

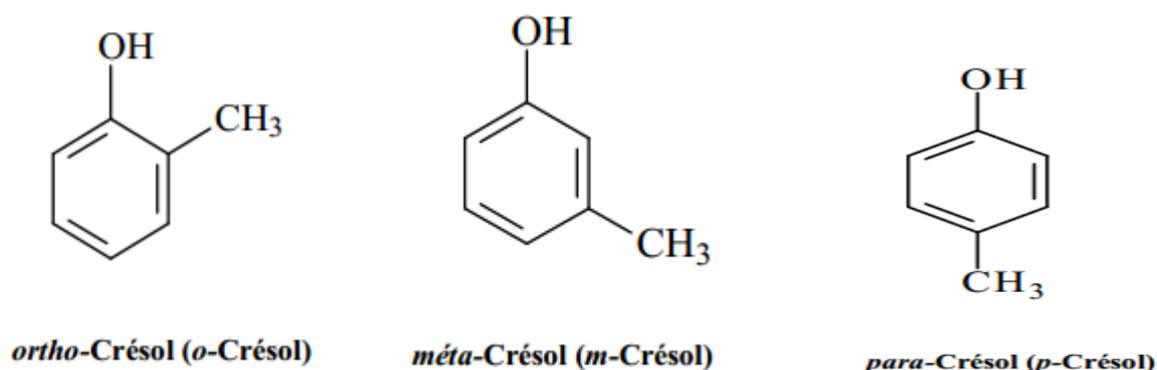


Figure II. 5 : Isomères du crésol.

II.5.1. Principales sources d'exposition

Les crésols sont largement utilisés pour la fabrication de résines phénoliques, d'explosifs, dans l'industrie pétrolière, en photographie, dans les peintures et dans l'agroalimentaire. Ils entrent dans la composition de nombreux désinfectants ménagers. Le crésol est également un additif des huiles lubrifiantes et intervient dans la formulation des produits de dégraissage et des nettoyeurs pour pinceaux et brosses à peinture. Le m-crésol est utilisé pour le dessuintage

Origine et toxicité des composés phénoliques

des textiles; l'o-crésol est employé dans le tannage, le traitement des fibres et le dégraissage des métaux; le p-crésol sert de solvant pour vernis de fils métalliques et on l'emploie aussi pour le nettoyage des métaux, la flottation des minerais et la fabrication d'arômes et de parfums synthétiques.

II.5.2. Données Toxicologiques

Ce produit est absorbé par les voies respiratoires, la peau et les voies digestives.

Chez l'humain, on ne dispose pas de données pour chacun des isomères mais compte tenu des résultats expérimentaux chez les animaux, on peut considérer qu'ils exercent des effets biologiques semblables. Le métabolisme des crésols est très similaire à celui du phénol.

Ce produit est irritant et corrosif pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives. La gravité des symptômes peut varier selon les conditions d'exposition (durée de contact, concentration du produit, ...etc.) (INRS, 2004).

Les effets sur la peau sont une sensation de brûlure suivie d'une anesthésie locale. La peau prend un aspect blanchâtre, épaissi et ridé, puis devient noirâtre, signe de nécrose.

Pour les yeux, les effets sont une inflammation, une opacification et une vascularisation de la cornée de même qu'une perte possible de la vision.

Pour les voies respiratoires, on rapporte, suite à une exposition à 6 mg.m^{-3} , une sécheresse des muqueuses, une constriction nasale et une irritation de la gorge. Il y a possibilité d'œdème pulmonaire lors d'exposition massive aux vapeurs ou aux brouillards. Les symptômes de l'œdème pulmonaire (principalement toux et difficultés respiratoires) se manifestent souvent après un délai pouvant aller jusqu'à 48 heures. L'effort physique peut aggraver ces symptômes. Le repos et la surveillance médicale sont par conséquent essentiels.

Des dermatoses peuvent survenir lors de contacts répétés avec des solutions de crésols et les lésions peuvent aboutir à des nécroses tissulaires et, exceptionnellement, à des troubles de pigmentation (ochronose) de la peau, de la sclérotique de l'œil et des cartilages du nez et des oreilles (IPCS, 1995).

Les signes d'intoxication sont une dépression du système nerveux central se traduisant par de la faiblesse musculaire, des nausées, des vomissements, une douleur abdominale et dans les

Origine et toxicité des composés phénoliques

cas graves, une perte de conscience, le coma et la mort. Des atteintes du système cardiovasculaire, du foie (nécrose), des reins (dommages tubulaires), de la rate et du pancréas ont été rapportées.

On a rapporté chez sept travailleurs, exposés pendant 1,5 à 3 ans à des concentrations non spécifiées de vapeurs de crésols, des maux de tête souvent accompagnés de nausées et de vomissements. Quatre de ces travailleurs avaient de l'hypertension et des tremblements marqués (IPCS, 1995).

CHAPITRE III:

Elimination des composés phénoliques

Élimination des composés phénoliques

La coloration intense et la formation de composés organohalogénés sont des problèmes qui dégradent la qualité des eaux potables. L'origine de ces problèmes est essentiellement liée à la présence de la matière organique laquelle découle d'origines diverses dans les eaux de surface.

La matière organique dissoute dans les eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structures très complexes (de masses moléculaires élevées) mais aussi des composés organiques simples (phénols, acides aminés, ...) difficiles à analyser car ils sont généralement présents à l'état de traces. Il est donc indispensable de procéder au traitement de ces eaux afin de se conformer d'une part, aux normes de potabilité et d'éviter d'autre part, tout risque sanitaire lié à une éventuelle toxicité de ces composés.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'élimination des composés phénoliques présents dans les effluents industriels.

Les processus de traitement des eaux se partagent généralement entre les méthodes classiques, les méthodes électrochimiques et les méthodes biologiques.

Les traitements d'effluents industriels sont donc très nombreux et variés. Certains mettent en œuvre des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années, d'autres sont des innovations très récentes.

III.1. Les techniques non destructives

Les techniques non destructives utilisent un moyen d'extraction basé sur les propriétés chimiques ou physiques et permettent ainsi de séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange.

Les méthodes physico-chimiques se sont avérées coûteuses et présentent des inconvénients inhérents en raison de la formation de matières secondaires toxiques telles que les phénols chlorés (Barrios-Martinez et al., 2006).

Ces techniques, comme l'adsorption, l'extraction et les procédés membranaires ne modifient pas la nature des espèces.

III.1.1. La coagulation-floculation

La coagulation-floculation apparaît de plus en plus comme non seulement un procédé de clarification mais également comme un traitement d'élimination spécifique capable, dans une

Elimination des composés phénoliques

certaine mesure, de rivaliser avec des traitements plus coûteux comme l'adsorption sur charbon actif (Fiessinger, 1980) ou l'oxydation par l'ozone (Mouchet, 1991).

A différents stades du traitement, la coagulation-floculation suivie d'une clarification est le procédé le plus efficace dans les usines de traitement des eaux. L'efficacité de ce procédé dépend de la composition des milieux aqueux, de la nature du coagulant introduit ainsi que de la structure des composés organiques à éliminer notamment les groupements fonctionnels, dont ils sont porteurs.

a- Principe

Le procédé de coagulation-floculation est un traitement primaire qui permet de débarrasser les eaux usées des impuretés qu'elles contiennent grâce à la réaction d'émulsion.

La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération (Desjardins, 1997).

Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires (Desjardins, 1997). Il implique, le plus souvent, la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floes (Monette et al., 2000). En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de Van Der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation.

De manière générale, on ajoute, en premier lieu, un agent coagulant et l'on soumet l'eau usée à certaines conditions de brassage puis, on ajoute un flocculant qui viendra agréger les agrégats déjà formés par le coagulant. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floes lors du traitement de filtration (Semerjian et Ayoub, 2003). Les définitions de coagulant et de flocculant sont présentées ci-dessous, ces deux termes étant souvent confondus dans la littérature scientifique.

Élimination des composés phénoliques

Coagulant : C'est une substance chimique comme l'alun qui cause l'agglomération des particules fines et permet de former un précipité gélatineux dans l'eau usée pouvant ensuite être retiré.

Floculant : C'est un polymère qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des floccs.

Le procédé de coagulation-floculation peut-être employé pour retirer plusieurs types de substances organiques et inorganiques : les graisses, les huiles, le phosphore, la matière en suspension (MES), les métaux lourds, etc. Une approche, spécifique au type d'effluent traité, doit cependant être développée afin d'optimiser le procédé. Les quantités d'agent coagulant requises pour traiter une eau usée dépendent essentiellement des facteurs suivants: le pH, l'alcalinité, la concentration en phosphate et le point d'injection du coagulant. De son côté, l'efficacité du procédé de coagulation-floculation repose sur les caractéristiques de l'eau usée à traiter et sur les conditions de brassage (EPA, 2000).

Une fois le procédé complété, le précipité formé de micro-flocs solides peut-être filtré ou centrifugé afin d'être recueilli séparément de l'effluent liquide. Les boues ainsi générées peuvent ensuite être enfouies telles quelles, mais elles peuvent aussi être déshydratées, incinérées, oxydées chimiquement et/ou traitées biologiquement. Afin d'optimiser les rendements de purification, ce procédé peut aussi être employé en combinaison avec d'autres méthodes de traitement notamment, l'oxydation photochimique, l'osmose inverse et certains traitements biologiques (EPA, 2000). Le choix du bon coagulant ou floculant dépendra essentiellement de deux facteurs : l'efficacité et le coût par rapport aux autres alternatives (Casey, 1997).

b- Application de ce procédé à l'élimination des phénols

Hecini et al. (2012) ont entrepris d'évaluer au cours d'une étude l'efficacité de la coagulation floculation par le sulfate d'aluminium en poudre $[Al_2 (SO_4)_3, 18H_2O]$ sur des molécules organiques simples de type aromatique hydroxylé (phénol et catéchol) dans l'eau distillée enrichie par des sels minéraux.

Élimination des composés phénoliques

Au cours de cette étude, les solutions enrichies en composés organiques et en coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr.min⁻¹.

La vitesse est par la suite réduite à 60 tr.min⁻¹ pour une durée d'une demi-heure. Après une décantation de 30 minutes, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane de porosité 0,45 µm. Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

Au vu des résultats obtenus, ces auteurs ont mis en évidence que les ions de la dureté de l'eau peuvent jouer un rôle important lors de la coagulation-floculation des composés organiques phénoliques. La présence de sels minéraux semble affecter la gamme du pH optimal de coagulation. La présence des cations Ca²⁺ et Mg²⁺ serait bénéfique car ces ions contribuent aux mécanismes d'interaction entre les composés phénoliques et les formes de l'aluminium présent. La structure chimique des composés organiques et notamment la position des groupements fonctionnels seront également déterminantes dans l'optimisation de leur élimination.

Les éléments constitutifs de la dureté (calcium, magnésium) peuvent provoquer un effet bénéfique sur la floculation grâce à des phénomènes de pontage ou de complexation avec les composés organiques.

III.1.2. L'extraction

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques (Cote, 1998). Elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique.

Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction.

Les premières industries qui ont développé cette technique sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50.

Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolières et pétrochimiques de l'utiliser. Dans les années 60, l'extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie et a permis de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium... contenus dans des solutions aqueuses (Teixeira, 2004).

Elimination des composés phénoliques

a- Principe

Ce procédé permet d'extraire un soluté contenu dans un mélange liquide homogène, constitué de soluté et de diluant, nommé charge.

Il utilise pour cela une certaine quantité d'un solvant qui ne doit pas être miscible avec le diluant, mais être miscible avec le soluté.

Les deux phases liquides, la charge et le solvant, sont mélangées intimement (mélange non homogène) et le soluté se distribue dans chacune des phases selon un équilibre physico-chimique.

Le mélange non homogène est alors décanté en deux phases non miscibles:

- l'extrait, contenant majoritairement du solvant et le soluté extrait,
- le raffinat contenant majoritairement du diluant, ainsi que le soluté non extrait.

Ce procédé est athermique et ne nécessite que très peu d'énergie (agitation). Il remplace avantageusement la rectification en cas de séparation difficile (azéotropes, volatilités relatives voisines, etc.). Il est parfois combiné avec une rectification de l'extrait permettant la récupération du solvant d'une part, et du soluté avec la pureté voulue d'autre part.

b- Application de l'extraction dans l'élimination des phénols

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination des phénols par la technique d'extraction liquide-liquide. On peut citer quelques-uns :

Jiang et al. (2003) ont étudié l'élimination des phénols par les alcools, les amines et les acides organiques. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans le tableau III.1.

Elimination des composés phénoliques

Tableau III 1 : Rendement d'extraction des phénols par les alcools, les amines et les acides organiques.

<i>R-OH</i>	<i>E (%)</i>	<i>R-NH₂</i>	<i>E (%)</i>	<i>R-COOH</i>	<i>E(%)</i>
C ₅ H ₁₁	75,20	C ₉ H ₁₉	73,50	C ₄ H ₉	48,10
C ₆ H ₁₃	77,00	C ₁₀ H ₂₁	74,80	C ₅ H ₁₁	45,20
C ₇ H ₁₅	85,30	C ₁₁ H ₂₃	78,30	C ₆ H ₁₃	44,70
C ₈ H ₁₇	93,80	C ₁₂ H ₂₅	82,50	C ₇ H ₁₅	43,90
C ₁₁ H ₂₃	92,40	C ₁₃ H ₂₇	88,00	C ₈ H ₁₇	44,00
C ₁₂ H ₂₅	91,40	C ₁₄ H ₂₉	92,40	C ₁₀ H ₂₁	43,40

Ces auteurs ont constaté que l'efficacité d'extraction du phénol augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonique dans le cas des alcools et des amines, alors que dans le cas des acides organiques, l'efficacité d'extraction diminue lorsque la chaîne carbonique augmente.

Ils ont conclu, par un calcul théorique (logiciel Gaussien 98), que les alcools possèdent une efficacité d'extraction élevée comparée avec celles des amines et des acides carboniques.

Dans la même année, Li et al. (2004) ont étudié l'extraction liquide-liquide du phénol à l'aide d'un nouveau solvant synthétisé le N-Octanoylpyrrolidine (OPOD). Il a été observé lors de leurs travaux que l'OPOD peut mieux extraire le phénol dans un milieu acide (le coefficient de distribution est de 380). Ils ont établi un modèle mathématique basé sur la loi d'action de masse pour décrire les résultats expérimentaux de l'extraction liquide-liquide du phénol. Ils ont également conclu que le complexe formé est de type (C₆H₅OH.OPOD).

Olejniczak et al. (2005) ont fait une étude comparative entre trois solvants à savoir l'hexane, le toluène et le diéthyl de carbonate pour l'extraction des phénols. Le diéthyl de carbonate possède une efficacité élevée par rapport aux deux autres solvants. Ils ont expliqué cette grande efficacité par la formation d'une liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle du phénol et l'atome d'oxygène du groupement carbonaté.

Ils ont également montré que l'efficacité dépend fortement de l'hydrophobicité du phénol et augmente avec l'augmentation du volume molaire.

Il a été prouvé que l'hydrophobicité du phénol est un facteur important qui affecte l'efficacité de l'extraction (Yang et al., 2006).

Elimination des composés phénoliques

Yang et al. (2006), en se basant sur des études théoriques et expérimentales, ont travaillé avec le méthyl isobutyl de cétone (14.4% de solution) et ont constaté que 93% ($T= 10-40^{\circ}\text{C}$) du phénol sont éliminés de la phase aqueuse. Ils ont également conclu que la température n'a pas beaucoup d'effet sur le procédé d'extraction liquide-liquide et que les valeurs élevées de pH donnent une mauvaise extraction.

Xu et al. (2006) ont utilisé un mélange d'amine et $\text{R}_3\text{N}(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ pour extraire le phénol des solutions aqueuses. Ils ont constaté que ce mélange est un solvant efficace pour le phénol (le coefficient de distribution est de 108,6) et que le processus d'extraction est contrôlé par le phénomène de diffusion. Ils ont également conclu que l'utilisation d'une cascade de trois compartiments peut atteindre une efficacité de 99% pour les deux opérations d'extraction et de récupération du solvant.

Les influences de la température, de la concentration de NaOH et de la vitesse d'agitation ont fait l'objet d'une étude de récupération du phénol par une solution aqueuse de NaOH (Palma et al., 2007). Ils ont constaté que la température et la vitesse de rotation ont une influence sur le coefficient de transfert de masse, alors que la concentration de la solution NaOH ne présente pas un effet significatif.

Les résultats obtenus semblent intéresser certains industriels étant donné que la concentration résiduelle du phénol dans la phase organique est sous forme de traces (Palma et al., 2007).

III.1.3. L'adsorption

L'adsorption est un moyen efficace pour traiter des eaux usées contenant de faibles quantités de phénols. Plusieurs études ont été faites pour l'élimination des phénols en utilisant plusieurs adsorbants comme les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice activés, l'alumine activée et l'argile naturelle (bentonite) ...etc.

a- Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-fluide. Très souvent, l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des

Elimination des composés phénoliques

solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre (Robert, 1989). Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu.

b- Les types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

❖ L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Les forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

❖ L'adsorption chimique

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée

c- Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

Elimination des composés phénoliques

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas, elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, à titre d'exemple, nous pouvons citer:

- Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren),
- Le modèle cinétique du deuxième ordre,
- Le modèle de diffusion intra particulaire proposé par Weber et Morris,
- Le modèle d'Elkovich.

d- Application de l'adsorption pour l'élimination des phénols

Les travaux menés par Huang et al. (2008) portent sur l'étude de l'adsorption du phénol par des rectorites (REC) modifiées par des tensioactifs tels que le chlorure de dodécyle diméthyle benzyle d'ammonium, le bromure d'hexadécyle triméthyle d'ammonium et le bromure d'octadécyle triméthyle d'ammonium. Ces travaux montrent que l'adsorption du phénol, contenu dans une solution aqueuse de pH 6 par ces trois adsorbants est effectuée spontanément à la température ambiante. La quantité du phénol adsorbée dépend étroitement de la quantité d'absorbant.

L'adsorption sur charbon actif, quant à elle, permet une excellente adsorption du phénol (Jia et Lua, 2008). Il possède une grande capacité d'adsorption des polluants organiques en raison, d'une grande surface spécifique, d'une bonne distribution de taille des pores et d'une résistance mécanique élevée (Perrich, 1981; Aksu et Yener, 2001). Le charbon actif présente également l'avantage de pouvoir être brûlé ou régénéré par pyrolyse. Il existe de nombreuses études sur la préparation du charbon actif à partir de différentes sources primaires telles les déchets agricoles (Nag et al., 1999 ; Kadirvelu et al., 2003), les noix (Mohanty et al., 2005 a; Mohanty et al., 2005 b), les coquilles de noix (Ahmadpour et Do, 1997 ; (Goud) et al., 2005) et les noyaux des fruits.

Lua et Jia (2009) ont utilisé la vapeur du charbon actif afin d'adsorber les substances phénoliques présentes dans une solution aqueuse. Ce charbon a été préparé à partir de l'écorce de palme. L'adsorption a été réalisée dans une colonne d'adsorption à lit fixe.

Elimination des composés phénoliques

(Banat et al., 2000) ont conclu que l'adsorption sur la bentonite est fortement influencée par le solvant où se trouve le phénol. Les résultats montrent aussi que le temps d'équilibre est atteint pour une durée de 6 heures et le pH à une grande influence sur la quantité adsorbée. Cette dernière diminue avec l'augmentation du pH dans la solution aqueuse.

Riaz et al. (2002) ont étudié l'adsorption du phénol, avec une concentration qui varie entre 200 et 400mg.L⁻¹, sur le charbon actif. Ils ont constaté que le temps d'équilibre est atteint rapidement (5min). Ainsi, ils ont conclu que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et que l'isotherme de Langmuir est en accord avec les données expérimentales.

Beltrán et al. (2003) ont considéré que la température est une variable majeure dans le processus d'adsorption. Dans le cas particulier du phénol, ils ont constaté que la température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Le phénol et ses dérivés substitués peuvent alors provoquer le phénomène contraire. Les auteurs ont donné deux explications : la première serait l'influence de la taille des pores et l'autre serait l'effet favorable de la température sur l'adsorption irréversible de ces molécules adsorbées.

Une étude comparative entre différentes résines d'Amberlite X-AD4, X-AD7, X-AD16 a été réalisée par Kujawski et al. (2004) pour récupérer le phénol des eaux usagées. Ils ont remarqué que l'amberlite X-AD4 possède une meilleure affinité par rapport aux autres pour le phénol, et que l'ajout de diverses quantités de sulfate de sodium (Na₂SO₄) jusqu'à 50g.dm⁻³ peut améliorer la quantité adsorbée.

Dursun et al. 2005 ont réalisé une étude sur l'influence des paramètres affectant l'adsorption sur la chitine à savoir: le pH de la solution, la concentration initiale du phénol et la température. Les résultats obtenus donnent une capacité d'adsorption maximale de 21,5mg.g⁻¹ pour une concentration initiale de 300 mg.dm⁻³ à une température de 40°C et à un pH égal à 1.

Dursun et al. (2005) ont proposé une étude comparative de l'oxydation du phénol sur le charbon actif en lit fixe avec les deux modes d'écoulement : à co-courants ascendant et descendant. Il a conclu que, pour un lit fixe de laboratoire (1,1cm de diamètre et 20cm de

Elimination des composés phénoliques

long), les performances sont meilleures en écoulement co-courant descendant qu'ascendant avec une élimination du phénol de 99% pour une température de 160°C et une pression partielle d'oxygène de 2bars. Pour le lit fixe pilote (2,54cm diamètre et 1,2m de long), les performances sont similaires dans les deux modes.

Mukherjee et al. (2007) ont réalisé une étude comparative entre différents adsorbants (charbon actif, cendres de bagasse et charbon de bois) pour éliminer le phénol d'une solution aqueuse. Ils ont conclu que le processus d'adsorption suit une cinétique d'ordre un et que l'isotherme de Freundlich est adéquate pour la représentation des données en équilibre. Ils ont également conclu que, dans ce cas, la diffusion de la solution vers l'interface liquide-solide contrôle l'adsorption du phénol.

Dans le même contexte, Vasu (2008) a employé principalement comme adsorbant le charbon actif pour éliminer le phénol et le o-crésol. Il a constaté que le pH, dans ce cas, n'a pas une grande influence sur le pourcentage d'adsorption. Une légère diminution de la quantité adsorbée est constatée lorsque le pH augmente (solubilité du phénol dans un milieu alcalin). Il a également montré que le modèle de Redlich-Peterson donne une bonne corrélation (0,9976 pour le phénol et 0,9999 pour le o-crésol) et que la cinétique suit une loi de pseudo second ordre. L'étape de désorption est réalisée par l'utilisation des acides suivants : L'acide acétique (0,1M), l'acide chlorhydrique (0,1M) (tableau III.2).

Tableau III 2 : Désorption des phénols.

Adsorbats	% Désorption avec		
	Eau	CH ₃ COOH	HCL
Phénol	25,49	55,28	71,25
O-crésol	24,05	51,29	70,28

Il est à noter que la désorption maximale est obtenue avec le HCl. Cela n'implique pas que la molécule de phénol est adsorbée par le mécanisme d'échange d'ions, mais elle est due à la solubilité élevée du phénol dans un milieu acide.

Élimination des composés phénoliques

III.1.4. La séparation par membranes

Les procédés de séparation par membranes sont utilisés pour le traitement des eaux. Ils sont classés en fonction du type de membranes (solide, liquide ou gazeuse) et de la nature de la force motrice. Les séparations par membrane présentent des avantages par rapport aux procédés classiques : le coût d'investissement est réduit, la consommation d'énergie est faible et les coûts d'installation sont réduits grâce à une conception modulaire et à un fonctionnement simplifié (Sagehashi et al., 2007).

a- Principe

Le principe de la séparation membranaire est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués de fluide à traiter, de fluide traité et d'une membrane.

La membrane est une barrière, qui joue le rôle d'interface entre deux phases liquides. Elle permet ou bloque le transfert de certaines espèces entre les deux milieux qu'elle sépare. Son rôle est d'assurer une bonne sélectivité avec une faible résistance au transfert tout en ayant une bonne tenue mécanique.

La pervaporation et l'ultrafiltration sont utilisées pour traiter des effluents contenant du phénol.

b- La séparation par ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique baro-membranaire. Elle utilise une membrane microporeuse et élimine ainsi les particules en fonction de la taille des pores. L'ultrafiltration est utilisée pour l'élimination des différents polluants organiques et inorganiques à partir de solutions aqueuses.

Des séparations non-classiques sont développées, notamment l'ultrafiltration micellaire (figure III.1). Elle est utilisée pour éliminer des polluants organiques et inorganiques contenus dans des solutions aqueuses. C'est une méthode prometteuse pour l'élimination d'ions de métaux lourds toxiques (Yurlova et al., 2002 ; Gecol et al., 2004), de matières organiques (Purkait et al., 2004a ; Purkait et al., 2004b), de phénol (Witek et al., 2006 ; Zeng et al., 2008) et de matières inorganiques (Baek et al., 2003 ; Baek et Yang, 2004).

Elimination des composés phénoliques

Le principe est simple : les monomères de tensioactifs sont introduits dans le milieu puis les ions métalliques ou les composés organiques dissous ont tendance à se solubiliser à l'intérieur des micelles.

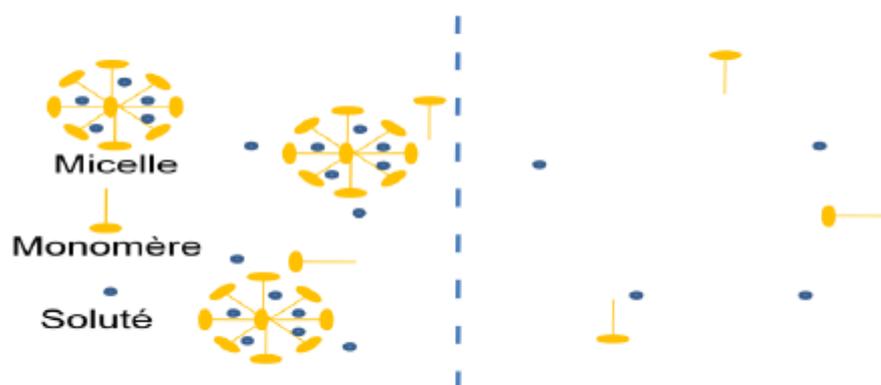


Figure III. 1 : Schéma de principe de l'ultrafiltration micellaire.

Ces micelles, contenant les contaminants solubilisés, sont ensuite retirées du flux d'alimentation par ultrafiltration. Cette solution traverse la membrane qui a des pores plus petits que les diamètres des micelles. La plupart des contaminants solubilisés constituent le retentât.

Le retentât contient ainsi les contaminants solubilisés et les agents de surface en concentrations élevées par rapport à la solution d'alimentation. Ainsi le perméat contient une très faible concentration de solutés et de micelles dissous.

Ce procédé permet d'enlever efficacement la plupart des particules, les microorganismes, et les colloïdes et de produire une eau de bonne qualité pour une consommation énergétique minimale. Son principal inconvénient est que le flux de perméat diminue au cours de l'opération en raison de l'apparition du phénomène de colmatage. Dans ce cas, l'ultrafiltration peut même être bloquée (Korzystka et al., 2003 ; Tansakul, 2009).

c- La pervaporation

La pervaporation est une méthode de séparation de mélanges liquides, qui utilise une différence de potentiel chimique, à travers une membrane dense. La pervaporation est une

Elimination des composés phénoliques

technique tout à fait récente puisque la première industrialisation de ce procédé remonte aux années 80.

La pertraction met en œuvre un transfert de matière dans un système constitué de trois phases liquides (figure III.2). Deux phases A et R, complètement miscibles entre elles, sont séparées par une membrane liquide M, qui est immiscible avec A et R. L'objectif est de transférer le soluté S de l'alimentation A vers la phase réceptrice R.

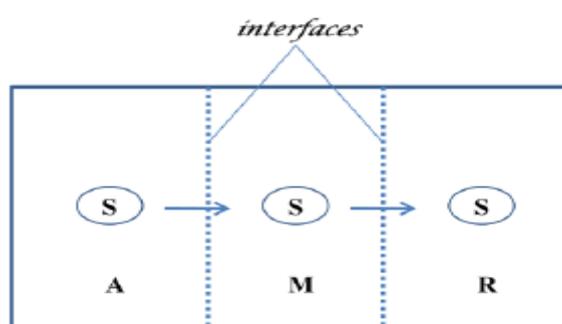


Figure III. 2 : Système triphasique de pertraction.

Les conditions thermodynamiques à l'interface alimentation/membrane (A/M) favorisent l'extraction d'un ou plusieurs solutés S de la phase A vers la phase membranaire M.

Simultanément, grâce aux conditions thermodynamiques existant à l'interface opposée membrane/phase réceptrice (M/R), les mêmes solutés sont extraits de la membrane liquide M dans la phase R, où ils sont retenus et concentrés.

Les conditions opératoires (pH, concentration, température, etc.) peuvent être choisies de sorte que l'extraction du soluté de la phase d'alimentation A et que le transfert dans la phase réceptrice atteignent un optimum. Parallèlement, on peut obtenir un taux de concentration très élevé. Grâce à la grande sélectivité des membranes liquides, ce procédé peut être également utilisé pour l'extraction sélective d'un ou plusieurs solutés d'un mélange multicomposant.

d- Application de la pervaporation pour éliminer le phénol

La pervaporation a suscité un intérêt important pour la récupération du phénol contenu dans les eaux usées. Pour de telles applications, des membranes à base de polymères sont

Elimination des composés phénoliques

largement utilisées (Krea et al., 2004 ; Kujawski et al., 2004a ; Gupta et al., 2003 ; Ghosh et al., 2006).

L'utilisation d'une membrane PEBA (Polyéther bloc amide) constituée de copolymères montre une bonne sélectivité au phénol quand on traite un mélange contenant jusqu'à 8% en masse de phénol (Kujawski et al., 2004a ; Kujawski et al., 2004b). Les performances s'améliorent en utilisant une membrane faite de PEBA 2533 (Hao et al., 2009). A 80°C, pour des flux de phénol variant entre 0,017 et 0,26 kg.m⁻².h⁻¹ et pour des concentrations de phénol comprises entre 3.10² et 8.10³ mg.L⁻¹, un facteur d'enrichissement de 20 à 60% est alors atteint.

La pervaporation présente de nombreux avantages: la consommation d'énergie est minimale, aucune régénération n'est nécessaire et il n'y a pas de contamination secondaire (Hao et al., 2009). Son principal inconvénient est l'existence de faibles flux par rapport aux autres procédés de séparation membranaire (Das et al., 2008).

III.2. Les méthodes destructives

Elles transforment les substances toxiques en d'autres produits ou les détruisent complètement. La nature des polluants, avant et après le traitement, n'est donc plus la même. Le but de telles techniques est de diminuer la toxicité des eaux résiduaires.

III.2.1. Le traitement biologique

La purification des eaux polluées par voie biologique est une des méthodes les plus utilisées. C'est généralement la dernière étape d'une série de procédés de traitement. Elle n'assure en effet qu'une élimination partielle des composés organiques totaux (COT) et les micro-organismes ne supportent pas des concentrations de produits toxiques supérieures à des valeurs comprises entre 1et 5ppm. Le traitement biologique est en perpétuel développement. Une des priorités de recherche est actuellement la mise au point de nouvelles bactéries spécifiques (à un produit), dans le but d'améliorer sensiblement l'élimination des composés organiques totaux (COT).

Elimination des composés phénoliques

a- Principe

Le traitement biologique des eaux usées utilise de la matière vivante telle que des micro-organismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales. Il existe deux types de traitement (Eiroa, et al., 2008 ; Luo et al., 2009). Le premier consiste à dégrader les résidus organiques en milieu aérobie, en libérant du gaz carbonique. Le deuxième, en milieu anaérobie, conduit à une fermentation, libérant ainsi du gaz carbonique et du méthane (Perrin et Scharff, 1993).

-En aérobiose

Dans le cas d'un traitement aérobie, les effluents aqueux arrivent dans un bassin d'aération où sont développées des cultures de micro-organismes (généralement des bactéries). Sous l'action d'un brassage mécanique ou d'un apport d'air, les microorganismes se reproduisent très rapidement. Ils se nourrissent de la pollution organique et de l'oxygène de l'air pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau (Boudesocque, 2007).

- En anaérobiose

Dans le cas d'un système anaérobie, l'oxygène fait défaut, les bactéries ne peuvent intégralement dégrader les molécules organiques, elles les transforment donc en eau et en molécules organiques plus ou moins oxydées. Ces molécules ont souvent la propriété de présenter une odeur caractéristique assez désagréable, le processus engendrant le plus souvent du méthane (Boudesocque, 2007).

b- Application du traitement biologique pour éliminer les phénols

Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le phénol ; *Alcaligenes* sp et *Acromobacter* sp, *Rhodococcus* sp, *erythropolis Rhodococcus*, *Acinetobacter* sp, *Candida tropicalis* et *Candida maltosa*, *Pseudomonas putida*, *thermoleovorans Bacillus*, et des champignons tels que *Fusarium* sp, *Aspergillus* sp, *Penicillium* sp et *Graphium* sp 1 (Tziotziou et al., 2007).

La dégradation aérobie du phénol par des micro-organismes est principalement basée sur l'ortho- et la méta-oxydation. Au cours de la première étape de la dégradation du phénol,

Elimination des composés phénoliques

l'oxygène moléculaire est utilisé par l'enzyme hydroxylase du phénol pour ajouter un deuxième groupe hydroxyle dans la position ortho- à celle déjà présente pour produire du catéchol qui peut ensuite être dégradé soit par l'ortho- ou la méta-oxydation (BarriosMartinez et al., 2006 ; Tziotziou et al., 2007). La plupart de ces études impliquent des espèces microbiennes qui sont déjà présentes sur le terrain (Melo et al., 2005).

L'utilisation de boues activées apparaît comme une solution plus attrayante en raison de ses divers avantages (Barrios-Martinez et al., 2006 ; Tziotziou et al., 2007). Ce procédé consiste essentiellement en un traitement aérobie qui oxyde les matières organiques contaminant les eaux usées en dioxyde de carbone, eau et biomasse. L'air est fourni moyennant l'aération par diffusion ou mécanique et les cellules microbiennes forment des boues activées qui sont traitées dans un clarificateur secondaire.

Plusieurs types de réacteur existent : les réacteurs de type films suspendus (Chen et al., 2007), lit fixe (Bajaj et al., 2008), lit panier (Tziotziou et al., 2007). Toutefois, des problèmes apparaissent lors du traitement de solutions phénoliques ayant un taux élevé de charge organique (Moussavi et al., 2009).

Le SBR est un réacteur biologique séquentiel. Des études montrent que l'utilisation du SBR pour l'élimination du phénol convient pour des taux de charge modérée (Uygur et Kargi, 2004; Chan et Lim, 2007 ; Moussavi et al., 2009). Une étude avec des solutions de phénol, ayant une concentration initiale égale à 120 mg.L^{-1} , montre qu'un réacteur discontinu séquentiel SBRensemencé avec une culture de halophile permet d'éliminer 99,5% de phénol (Woolard et Irvine, 1995). En effet, pour des charges élevées en phénol, les systèmes SBR classiques ont une faible efficacité et conduisent à des problèmes opérationnels, tels que la production de boues en excès (Sirianuntapiboon et Yommee, 2006).

D'autres études sur la dégradation du phénol ont été réalisées dans des conditions différentes, en utilisant un mélange de cultures. Elles ont montré que ces cultures accélèrent la dégradation du phénol (Bajaj et al., 2009).

Afin d'améliorer l'efficacité de ces processus, il est envisagé d'intégrer le lit mobile à un système SBR, (MSBR) développant ainsi une technologie efficace et fiable pour purifier les flux d'eaux usées contenant des concentrations élevées de phénol (Moussavi et al., 2009).

Elimination des composés phénoliques

Ainsi, le réacteur MSBR peut traiter des solutions ayant des concentrations de phénol jusqu'à 3.10^3mg.L^{-1} . Il conduit à une efficacité d'élimination du phénol de 99%.

Dans le milieu anaérobie, le phénol est dégradé par des organismes méthanogènes, par des bactéries du fer et des bactéries sulfato-réductrices (Fang et al., 2006 ; Luo et al., 2009). La voie anaérobie la plus étudiée est une dégradation du phénol par le biais du benzoyl-CoA (Tay et al., 2006). L'efficacité des biodégradations anaérobies n'est pas élevée, c'est pourquoi la biodégradation du phénol en milieu aérobie est préférée.

III.2.2. L'oxydation

a- L'oxydation chimique

Elle est employée généralement lorsque les processus biologiques ont peu d'efficacité. Cette technique utilise plusieurs oxydants :

- Le chlore, l'hypochlorite de sodium (Eau de Javel) et le dioxyde de chlore sont fréquemment utilisés comme oxydants. Le dernier représente, quand à lui seul, plus de 50% des applications du chlore. Ces oxydants agissent de préférence dans un milieu légèrement acide, où ils s'y trouvent sous forme d'acides hypochloreux. Le défaut majeur de cette technique vient des dérivés chlorés qui sont généralement toxiques et difficiles à éliminer.
- L'ozone : c'est un des oxydants les plus forts ($E^0=2,07\text{V}$) et peut détruire tous les produits organiques. Dans le cas de l'oxydation du phénol, le produit final est l'acide oxalique. Cette méthode d'oxydation n'est rentable économiquement que dans le cas des eaux très réfractaires et fortement diluées.
- Le peroxyde d'hydrogène : le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est supérieur à celui de l'acide hypochloreux. L'oxydation d'un produit organique a lieu en présence des ions ferreux qui agissent comme catalyseur. Généralement, les produits de réactions sont non toxiques et biodégradables.

b- L'oxydation électrochimique

Le traitement par oxydation électrochimique est un procédé efficace et une solution alternative pour résoudre les problèmes de pollution des eaux. A côté des méthodes biologiques et physico- chimiques, l'oxydation électrochimique contribue considérablement à l'industrie de la protection de l'environnement particulièrement, dans le traitement des

Elimination des composés phénoliques

effluents industriels contaminés par des produits organiques toxiques, réfractaires ou difficilement décomposés par des méthodes conventionnelles.

L'oxydation électrochimique du phénol, qui est un composé aromatique bio réfractaire, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et ce, en vue d'une diminution de son impact sur l'environnement et/ou d'une augmentation de sa biodégradabilité.

c- Application de l'oxydation pour l'élimination des phénols

Certains auteurs, Alnaizy et al. (2000), ont montré que la concentration en peroxyde d'hydrogène était un facteur important dans le procédé H_2O_2/UV . Certes, l'augmentation de cette concentration est favorable à une augmentation du taux ou de la vitesse de destruction du phénol mais au-delà d'une certaine limite, le peroxyde d'hydrogène a un effet inhibitoire sur l'oxydation du polluant. Le ratio optimal phénol / H_2O_2 varie entre 0,004 et 0,02.

Zekkour et al.(2001) estimaient que l'ozonation couplée à une injection de l'eau oxygénée pouvait éliminer jusqu'à 75% des pesticides. Par ailleurs, ils ont montré que ce procédé peut aussi éliminer le phénol et le résorcinol et leurs métabolites formés lors d'une chloration préalable. Les transformations lors de ce procédé sont à prendre avec toutes les précautions car, l'oxydation par l'ozone de certains pesticides peut conduire à des produits de dégradation plus toxiques que les composés de départ.

Certaines études ont démontré que le charbon actif seul peut se comporter avec succès comme un vrai catalyseur pour l'oxydation de plusieurs composés à savoir le phénol, le o-crésol et le 2-chlorophénol.

Eftaxias (1989) a trouvé que le mécanisme d'oxydation du phénol sur le charbon actif est différent de celui sur CuO , en suivant deux voies distinctes : l'une en accord avec le schéma classique qui conduit à la formation de benzoquinone, puis des composés intermédiaires de masses moléculaires inférieures jusqu'au dioxyde de carbone et l'eau, l'autre qui conduit à la formation d'acide 4-hydroxybenzoïque. Pour un co-courant descendant des fluides, la conversion du phénol a été presque complète à faible temps de séjour (0,4h), à la température de $160^\circ C$ et à la pression partielle d'oxygène de 0,1 à 0,2MPa.

Espuglas et al. (2002) ont mis en évidence l'effet du pH sur le rendement de dégradation du phénol par le procédé UV pour la dégradation du phénol. Lorsque le pH varie entre 3,9 et 4,3 ils ont observé les taux de dégradations les plus importants (25%) en revanche, lorsque le pH

Elimination des composés phénoliques

augmente, les taux de dégradation diminuent (5% pour un pH de 11,5).

Singh et al. (2004) ont analysé l'oxydation chimique en voie humide du catalyseur $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans un lit fixe ruisselant de diamètre 2,54cm et de longueur 60cm. Ils ont obtenu de meilleures conversions en phénol avec le catalyseur sous forme de trilobés que sous forme d'extrudés en réduisant les effets de paroi du lit. La conversion du phénol diminue avec un débit croissant du liquide et elle augmente avec l'augmentation de la température et de la pression.

Trong (1999) a étudié l'oxydation électrochimique du phénol dans un réacteur pilote à anode en lit fluidisé. Il a montré que le traitement effectué par l'anode Ti/IrO_2 ne permet d'éliminer que 30% de phénol pendant une durée de quatre heures alors qu'il peut atteindre 95% en 30 minutes en utilisant l'anode en charbon actif granulé (CAG). Idbelkas et al. (2001) ont étudié l'efficacité de l'électrode Pb/PbO_2 pour dégrader la molécule de phénol et ils l'ont comparée à celle d'une électrode de platine. Les résultats obtenus révèlent que la transformation du phénol est totale sur l'anode de Pb/PbO_2 alors qu'elle n'est que partielle sur Pt et que l'accroissement de la concentration du phénol diminue son taux de conversion.

Plusieurs travaux Inesta et al. (2001) ; Zhi, (2003) ont mis en évidence que le choix du potentiel ou bien de l'intensité pour réaliser l'électrolyse a un effet majeur sur la performance de la minéralisation. En dessous de la région de décharge de l'eau, le phénol s'oxyde directement à la surface de l'électrode mais crée un film polymère qui diminue fortement le rendement de l'électrode.

III. 3. Comparaison entre les différentes techniques

III.3.1. Comparaison entre l'adsorption et l'extraction liquide-liquide

L'adsorption est un moyen efficace pour traiter des eaux usées contenant de faibles quantités de phénol. Elle ne pose que peu de problèmes. Cependant, pour des raisons de coût du charbon actif, cette technique ne peut pas être utilisée pour traiter des eaux résiduaires ou des rejets industriels, contenant de fortes concentrations de phénol (Mollah et Robinson, 1996 ; Halhouli et al., 1997 ; Hebatpuria et al., 1999 ; Banat et al., 2000 ; Rengaraj et al., 2002). En revanche l'extraction joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération

Elimination des composés phénoliques

du phénol (Jiang et al., 2003 ; Palma et al., 2007). Elle présente des avantages par rapport aux autres techniques. Elle permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en phénol supérieure à 3.10^3 mg.L^{-1} . Elle devient même rentable quand la concentration en phénol est supérieure à 10^4 mg.L^{-1} (Jiang et al., 2003 ; Li et al., 2004 ; Palma et al., 2007).

III.3.2. Comparaison de la pervaporation avec la séparation par membranes solides

Par ses principes et son objectif, la pertraction est très proche des procédés de séparation classiques, utilisant des membranes solides. Comme base de comparaison, on peut utiliser trois paramètres caractéristiques : la cinétique de transport, la sélectivité des membranes et les conditions opératoires :

- la sélectivité des membranes solides est en général beaucoup plus faible que celle des membranes liquides. La sélectivité de ces dernières est due aux différences de solubilité des solutés dans le liquide membranaire. Par ailleurs, cette sélectivité peut être améliorée (et même initiée pour des solutés insolubles dans la membrane liquide) en ajoutant dans la phase membranaire des substances réactives T, appelées "transporteurs mobiles",
- les conditions opératoires de la pertraction sont non contraignantes (température ambiante, pression de travail très faible (ou sans application de pression), etc) et compte tenu du fait que le risque de colmatage est inexistant, il y a une possibilité de fonctionnement en continu (sauf pour les membranes émulsionnées).

III.3.3 Comparaison de la pervaporation avec l'extraction liquide-liquide

La pertraction liquide présente une combinaison dans le même contacteur des deux étapes de l'extraction liquide/liquide : l'extraction elle-même et la récupération, c'est-à-dire l'épuration du solvant et la récupération (concentration) des solutés. Les principaux avantages de la pertraction par rapport à l'extraction sont :

- Une force motrice du transfert maximale pendant toute l'opération (grâce à la régénération du solvant en continu et les réactions auxiliaires). Ceci assure une grande efficacité et diminue le nombre d'étages nécessaires,

Elimination des composés phénoliques

- Une capacité du solvant qui est un critère de très grande importance pour l'extraction classique, tandis que pour la phase membranaire, qui n'est qu'un intermédiaire temporaire, elle n'est pas un facteur limitant (grâce à la régénération du solvant en continu au cours de la pertraction). Ceci permet d'élargir la liste des extractants (solvants) classiques, souvent très chers et toxiques, à de nouveaux produits, moins chers et moins toxiques (Schlosser et Kossaczky, 1980 ; Alexandrova et al., 2000).

III.3.4. Comparaison entre le traitement biologique et l'oxydation

Le traitement biologique présente un inconvénient : il n'est souvent pas adapté pour le traitement des eaux usées phénoliques car le phénol présente des effets inhibiteurs sur les micro-organismes actifs (Zainudin et al., 2010). La toxicité du phénol peut provoquer une inhibition des processus de dégradation, une diminution de la décantation. Les phénols sont hautement toxiques et ne sont pas facilement dégradés biologiquement à des concentrations supérieures à 200 mg.L⁻¹ (Hao et al., 2009). Les fortes concentrations du phénol dans l'effluent conduisent rapidement à l'absence de croissance des micro-organismes (Luo et al., 2009).

Pour l'oxydation électrochimique, l'aspect non polluant de l'électricité, la facilité d'automatisation et la réduction du volume d'équipements dans les procédés de traitement des eaux usées sont autant de paramètres qui concourent au développement de cette technique.

En revanche, très peu de procédés électrochimiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement des eaux usées municipales ou industrielles.

Conclusion générale

De nombreux composés organiques toxiques tels que le phénol, le bisphénol A et les chlorophénols peuvent être retrouvés dans les eaux potables ou dans les effluents industriels. Ces polluants toxiques qui sont responsables d'effets cancérigène et mutagène, représentent ainsi une toxicité chronique pour l'environnement mais aussi pour la santé humaine.

L'objectif de ce travail est d'étudier la provenance de ces composés et leur toxicité. La principale source des rejets phénoliques est l'industrie, comme par exemple les industries pétrochimiques, les usines de cokéfaction et de combustion du bois et du tabac. Les rejets aqueux industriels sont les lieux où peuvent se rencontrer les phénols et les autres composés phénoliques.

Les études sur le phénol et ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie. Le phénol présent dans l'environnement conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Il peut notamment modifier les écosystèmes et causer des dommages aux ressources naturelles précieuses. De plus, le phénol, présent dans l'eau ou dans des aliments, entre facilement dans l'organisme par le tube digestif. Il est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus et exerce une action corrosive. Les organes cibles sont le cerveau et les reins.

Comme le phénol et ses dérivés sont des produits toxiques et qu'ils ne sont pas biodégradables, ils présentent un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement.

Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité de ces produits, un traitement efficace des eaux chargées en phénol doit être réalisé. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

Actuellement les effluents aqueux, contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit ou récupéré. Les techniques destructives les plus utilisées sont les réactions d'oxydation et les traitements biologiques.

Les méthodes permettant de récupérer le phénol sont l'adsorption, les séparations par membrane telles que la pervaporation, l'ultrafiltration et l'extraction par membrane liquide.

Bibliographie

A

Abdelouahab, C. et H., A. A., 1987. *Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires.*, s.l.: Revue. Int. Sci de l'Eau, vol 3, 33-40.

Abraham A.J., 1972. *A case of carbolic acid gangrene of the thumb*, , s.l.: Br. J. Plast. Surg, 25,282-284.

Adak, A. et Pal, A., 2006. *Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies.*, s.l.: Separation and Purification Technology 50(2): 256-262.

Ahmadpour, A., D. et Do, D., 1997. *The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation.*, s.l.: Carbon 35(12): 1723-1732.

Aksu, Z. et Yener, J., 2001. *A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents.*, s.l.: Waste Management 21(8): 695-702.

Al Rowas, S., Haddad, R., Gawri, R. et Al Ma'awi, R., 2012. *Al Rowas S, Haddad R, Gawri R, Al Effect of in utero exposure to diethylstilbesterol on lumbar and femoral bone, articular cartilage and the intervertebral disc in male and female adult mice progeny with and without swimming exercise.*, s.l.: s.n.

Alnaizy.R et Akgerman, A., 2000. *Advanced oxidation of phenolic compounds.*, s.l.: Advances in Environmental Research 4, 233.

Andersen W, 1869. *Fatal misadventure with carbolic acid.*, s.l.: Lancet, 1, 179.

ATSDR, 2007. *Notice of the revised priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles.*, s.l.: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

B

Baek, K., Kim, B.-K. et Yang, J., 2003. *Application of micellar enhanced ultrafiltration for nutrients removal.*, s.l.: Desalination 156(1-3): 137-144.

Baek, K. et Yang, J.-W., 2004. *Cross-flow micellar-enhanced ultrafiltration for removal of nitrate and chromate: competitive binding.*, s.l.: Journal of Hazardous Materials 108(1-2): 119- 123.

Bajaj, M., Gallert, M. et Winter, J., 2008. *Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor.*, s.l.: Bioresource Technology 99(17): 8376- 8381.

Banat, F., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S. et Hayajneh, O., 2000. *Adsorption of phenol by bentonite.*, s.l.: Environmental pollution 107 (3), 391-398.

Barrios-Martinez, A., Barbot, Marrot, B. et Moulin, P., 2006. *Barrios-Martinez, A., Barbot, MarroDegradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR.*, s.l.: Journal of Membrane Science 281(1-2): 288-296.

Basheer, C., HK., Lee, HK et Tan, KS,2004. *Endocrine disrupting alkylphenols and bisphenol-A in coastal waters and supermarket seafood from Singapore.*, s.l.: Mar Pollut Bull 2004;48(11-12):1161-1167.

Batista, T., Alonso-Magdalena, P., Vieira, E et Amaral, ME, 2012. *Short-term treatment with bisphenol-A leads to metabolic abnormalities in adult male mice.*, s.l.: PLoS One. 2012.

Belfroid, A., van Velzen, M., van der Horst, B et Vethaak D, 2002. *Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements.*, s.l.: Chemosphere ;49(1):97-103.

Beltrame, P., Beltrame, P.L et Carniti, P., 1984. *Inhibition of chloro and nitrophenols on biodégradation of phénol: a structure toxicity relationship*, s.l.: Chemosphere, 13, 3-9.

Beltrán, F., García-Araya, J.F. et Rivas, F., 2003. *Ozone Remediation of Some Phenol Compounds Present in Food Processing Wastewater.*, s.l.: J. Environ. Sci. Health—A 35: pp. 681-699.

Berman, E., Schlicht, M., Moser, V. et MacPhail, R., 1995. *A multidisciplinary approach to toxicological screening: I. Systemic toxicity. J. Toxicol. Environ.*, s.l.: Health, 45, 2, 127-143.

Blank, C., Cooke, P. et Potter, A., 1983. *Investigations for genotoxic effects after exposure to crude 2,4,5-trichlorophenol.*, s.l.: Br J Ind Med, 40, 1, 87-91.

Bondini et Berset, 2000. *Rôles des polyphénols en alimentation et santé humaine.*, s.l.: Compte rendu de la journée ACIA IAA(12), 20-24.

Boudesocque, N., 2007. *Contribution à l'étude de plasmas d'arc immerge applications à la décontamination et à la gazeification d'effluents organiques aqueux.*, s.l.:Doctorat, l'Université de Limoges.

Brannick, K., Craig, Z., Himes, A. et Peretz, J., 2012. *Prenatal Exposure to Low Doses of Bisphenol A Increases Pituitary Proliferation and and Gonadotroph Number in Female Mice Offspring at Birth. Biol Reprod*, s.l.: s.n.

Bray, H., Humphris, B., Thorpe, W. et White,K., 1952a. *The conjugation of phenol with glucuronic acid Kinetic studies of the metabolism of forein organic compounds.*, s.l.: Biochem J, 52, 416-419.

Bray, H., Thorpe, W. et White, K., 1952b. *Bray H.G., ThorpKinetic studies of the metabolism of forein organic compounds. 5. A mathematical model expressing the metabolic fate of phenols, benzoic acids and their precursors.*, s.l.: Biochem J, 52, 423-430.

Bruce, R., Santodonato, J. et Neal, N., 1987. *Summary review of the health effects associated with phenol.*, s.l.: Toxicol Ind Health, 3, 4, 535-568.

Bruneton, J., 1993. *Pharmacognosie : Phytochimie, Plantes médicinales.*, s.l.: 2ème édition, Lavoisier Techniques et Documentation, Paris.

Brzozowska, J., Hanower, P. et Tanguy, J., 1973. *Polyphenols des feuilles de cotonniers et influence sur leur composition d'un choc hydrique ou nutritionnel.*, s.l.: Phytochemistry, 12, 2353-2357.

C

Casey, T., 1997. *Unit Treatment Processes. Water and Wastewater Engineering.* , s.l.: John Wiley et Sons. Chichester, England.

CCREM (Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement), 1987. *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada.*, s.l.: Préparé pour le groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux.

CE, 2000. *Risk Assessment - Phenol.* , s.l.: European Commission. Brussels, Belgium.

Chan, C.-H. et Lim, P.-E., 2007. *Evaluation of sequencing batch reactor performance with aerated and unaerated FILL periods in treating phenol-containing wastewater.*, s.l.: Bioresource Technology 98(7): 1333-1338.

Chen, Y.-M., Lin, T.-F., Huang, J.-C. et Hsieh, F.-M., 2007. *Degradation of phenol and TCE using suspended and chitosan-bead immobilized Pseudomonas putida.*, s.l.: Journal of Hazardous Materials 148(3): 660-670.

Cheynier et Ralph Nicholson Sarni-Manchado, P., 2006. *Phenolic Compound Biochemistry Par Wilfred Vermerris. Les polyphénols en agroalimentaire.*, s.l.: Ed Lavoisier. p2- 10.

Clayton et G.D, C., 1993 et 1994. *2,4,5 trichlorophenol - Patty's Industrial Hygiene and Toxicology.*, s.l.: New York, John Wiley and Sons Inc, vol II - Part B, pp. 1487-1614-1615.

Cote, G., 1998. *Extraction liquide-liquide.* , s.l.: Techniques de l'Ingénieurs : J 2760.

Cowan, M., 1999. *Plant Products as Antimicrobial Agents.* , s.l.: Clin. Microbiol Re, 12 (4): 564- 582.

D

Dacosta.Y, 2003. *Les phytonutriments bioactifs.*, s.l.: Editions Yves Dacosta. Paris, 317 p.

Das, S., Banthia, A. K. et Adhikari, B., 2008. *Porous polyurethane urea membranes for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water.*, s.l.: Chemical Engineering Journal 138(1-3): 215-223.

Decker et FJ, B., 1980. *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux.*, s.l.: Société Française de Chimie, 8e Edition.

Deichmann, W., 1949. *Local and systemic effects following skin contact with phenol: a review of the literature.*, s.l.: J. Ind. Hyg.Toxicol. 31: 146-154.

Desjardins, R., 1997. *Le traitement des eaux.* , s.l.: Édition de l'École Polytechnique de Montréal.

Dreisbach, R., 1983. *Handbook of poisoning: prevention, diagnosis and treatment, Lange Medical Publications.*, s.l.: Los Altos, California, pp. 401-405.

Dressler, 1994. *resorcinol its uses and derivations.*, s.l.: New York, NY plenum press.

Dursun, H., Cicek, A. D., J, H. et Mater, B., 2005. *Aromatisation of n-hexane and natural gasoline over ZSM-5 zeolite. II-Wet catalytic oxidation of phenol on fixed bed of active carbon*”, Ph.D., s.l.: Thesis INP Toulouse, France.

E

Eastmond, D., Smith, M., Ruzo, L. et Ross, D., 1986. *Metabolic activation of phenol by human myeloperoxidase and horseradish peroxidase.*, s.l.: Mol Pharmacol, 30, 6, 674-679.

Edenharder, R. et Grünhage, D., 2003. *Free radical scavenging abilities of flavonoids as mechanism of protection against mutagenicity induced by tert-butyl hydroperoxide or cumene hydroperoxide in Salmonella typhimurium TA102.*, s.l.: Mutat. Res, 540.

EFSA, 2006. *Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2,2-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE (Bisphenol A)*, s.l.: The EFSA Journal 2006;428:1-75.

EFSA, 2008. *Toxicokinetics of Bisphenol A. Scientific Opinion of the Panel on Food additives, Flavourings, Processing aids and Materials in Contact with Food (AFC).*, s.l.: The EFSA Journal 2008;759:1- 10.

Eftaxias, A., Font, A., Fortuny, A, et Fabregat, A., 1989. *Nonlinear kinetic parameter estimation using simulated annealing, Computers et chemical engineering 26 (12), 1725-1733 Prat C, Vicente M, Esplugas S.*, s.l.: Ozonization of bleaching waters of the paper industry.

Ehrlich, S., Williams, P., Missme, SA, et Flaws, 2012. *Urinary Bisphenol A Concentrations and Implantation Failure among Women Undergoing in Vitro Fertilization.*, s.l.: Environ Health Perspect.

Eilam-Stock, T., P, S., M, F. et V., L., 2015. *Bisphenol-A impairs memory and reduces dendritic spine density in adult male rats. Behav Neurosci.*, s.l.: Behav Neurosci. 2012 Feb.

Eiroa, M., Vilar, A., C, K. et Veiga, M. C., 2008. *Effect of phenol on the biological treatment of wastewaters from a resin producing industry.*, s.l.: Bioresource Technology 99(9): 3507-3512..

Emerenciano, V. P., Barbosa, O., Scotti.M et Ferriro, J., 2007. *Self organising maps in chemotaxonomic studies of Asteraceae : a classification of tribes using flavonoid data.*, s.l.: Journal of brazilian chemical society., 18 (5) : 891-899..

Erdman, J., Balentine, J. D. et Arab, L., 2007. *Flavonoids and heart health*, s.l.: Proceeding of the ILSI North Amer.

Ersek R.A, 1991. *Comparative study of dermabrasion, phenol peel, and acetic acid peel.*Anesth. , s.l.: Plast. Surg., 15, 241-243.

F

Fang, Y., Jiang, H., Fu, Y. et Guo, Q.-X., 2006. *Studies on the extraction of phenol in wastewater*, s.l.: Journal of Hazardous Materials 101(2): 179-190.

Fénichel, P., Déchaux, H., Harthe, C. et Gal, J., 2012. *Unconjugated bisphenol A cord blood levels in boys with descended or undescended testes.*, s.l.: Hum Reprod. 2012 Apr;27(4):983-90.

Fent, G., Hein, W., Moendel, M. et Kubiak, R., 2003. *Fate of 14C-bisphenol A in soils*, s.l.: Chemosphere;51(8):735-746.

Fiessinger, 1980. *Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux.*, s.l.: Journées Information Eaux, Poitiers, France.

G

Gecol, H., Ergican, E. et Fuchs, A., 2004. *Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane.*, s.l.: Journal of Membrane Science 241: 105-119.

Gennaro, A., 1990. *Remington's pharmaceutical sciences.*, s.l.: 18e éd. Mack Publishing Company, Easton (Pennsylvanie)..

Ghosh, U. K., Pradhan, N. C. et Adhikari, B., 2006. *Separation of water and o-chlorophenol by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membranes and application of modified Maxwell-Stefan equation.*, s.l.: Journal of Membrane Science 272(1-2): 93-102.

Gosselin, R. et Smith., R., 1984. *Clinical toxicology of commercial products.*, s.l.: 5e éd. Williams and Wilkins, Baltimore (Maryland).

Goud, V. V., Mohanty, K., Rao, M. S. et Jayakumar, N. S., 2005. *Phenol removal from aqueous solutions using tamarind nut shell activated carbon: batch and column study.*, s.l.: Chemical Engineering Technology 28: 814-821.

Groenen, P., 1978. *Components of tobacco smoke. Nature and quantity; potential influence on health.*, s.l.: Zeist, The Netherlands, CIVO-TNO Institute (Report No. R/5787) (in Dutch).

Guignard, J., 1974. *Abergé de Biochimie végétale à l'usage des étudiants en pharmacie.*, s.l.: Masson. Paris. Pp 146-155.

Gupta, T., Pradhan, N. C. et adhikari, B., 2003. *Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membrane.*, s.l.: Journal of Membrane Science 217(1-2): 43-53.

H

Hagerman, A., 2002. *Tannin Handbook.*. Miami University, Oxford OH 45056.

Hagerman, A., ibbins, C., Weerasuriya, Y. et TC., W., 1992. *Tannin chemistry in relation to digestion*, s.l.: J Range Manag; 45:57-62.

Halhouli, K. A., Darwish, N. A. et Al-Jahmany, Y., 1997. *Effect of temperature and inorganic salts on the adsorption of phenol from multicomponent system on a decolorizing carbon.*, s.l.: Separation Science and Technology 32: 3027-3036.

Hao, X., Pritzker, M. et Feng, X., 2009. *Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions.*, s.l.: Journal of Membrane Science 335(1-2): 96-102.

Harbone, J., 1993. *Introduction to Ecological Biochemistry.*, s.l.: 4th Ed; Academic Press: London.

Haslam, E., 1996. *Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action.*, J. Nat Pro, 59: 205-215: Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action.

Havsteen, B., 2002. *The biochemistry and medical significance of the flavonoids.*, s.l.: Pharmacol. Therapeut, 96: 67– 202.

Hebatpuria, V. M., Arafat, H. A., Rho, H. S. et Bishop, P. L., 1999. *Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: leaching studies.*, s.l.: Journal of Hazardous Materials 70(3): 117-138.

Hecini, L. et Achour, S., 2012. *effet de sels calciques et magnésiques sur l'élimination des composés phénoliques par coagulation-floculation*, s.l.: Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface - LARHYSS. Université de Biskra, BP 14.

Hedenstierna et Alexandersson, R., 1982. *Pulmonary function after long-term exposure to trichlorophenol.*, s.l.: Int Arch Occup Environ Health, 49, 3-4, 275-280.

Hennebelle, T., Sahpaz, S. et Bailleul, F., 2004. *Hennebelle, T., Polyphénols végétaux, sources, utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif. Phytothérapie.*, s.l.: 1: 3-6.

Huang, J., Wang, X., Jin, Q. et Liu, Y., 2007. *Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite.*, s.l.: Journal of Environmental Management 84(2): 229-236.

Huang, Y., Ma, X., Liang, G. et Yan, H., 2008. *Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution.*, s.l.: Chemical Engineering Journal 141(1-3): 1-8.

I

IARC, 1989. *Phenol. In: Some organic solvents, resin monomers and related compounds, pigments and occupational exposures in paint manufacture and painting*, s.l.: Lyon, International Agency for Research on Cancer, pp. 263-287 (IARC Monographs on the Evaluation.

Idbelkas, B. D. et Takky, 2001. *étude comparative de traitement électrochimique des eaux chargées par le phénol sur électrodes de pbo2 et du pt.*, s.l.: News 1.107-110.

INERIS, 2005. *Phénol: Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.*, s.l.: Institut National de l'Environnement Industriel et des risques.

Ineris, 2010. *Bisphénol A*, s.l.: Fiche toxicologique.

INRS, 2004. *Institut national de recherche et de sécurité, Fiche toxicologique no 97 Crésols.*, s.l.: Paris .

IPCS (International Programme on Chemical Safety/Programme international sur la sécurité des substances chimiques), 1995. *Environmental Health Criteria 161: Phénol.*, s.l.: Organisation mondiale de la santé, Genève. 151 p.

J

Jiang, H., Fang, Y., Fu, Y. et Guo, Q.-X., 2003. *Studies on the extraction of phenol in wastewater.*, s.l.: s.n.

Jia, Q. et Lua, A. C., 2009. *Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed.*, s.l.: Chemical Engineering Journal 150(2-3): 455-461.

K

Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Kavipriya, C. et Radhika, M., 2003. *Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions.*, s.l.: Bioresource Technology 87(1): 129-132.

Kang, J., Kondo, F. et Katayama, Y., 2006. *Human exposure to bisphenol A.*, s.l.: s.n.

Kao, J., Bridges, J. et Faulkner, J., 1979. *Metabolism of 14C phenol by sheep, pig and rat.*, s.l.: Xenobiotica, 9, 3, 141-147.

kassoczky et scholler, 1980. *pertration trough liquid membanes*, s.l.: J.Radioanal Nucl Chem., 101:115.

Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M. et Suzuki, A., 2004. *Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan--within coral reefs and adjacent river mouths.*, s.l.: Chemosphere 2004;55(11):1519-1527.

Kiritsakis et Hartzallah, H., 1999.. *Effet antioxydants des extraits phénoliques des feuilles et des fruits de l'olivier.*, s.l.: Olivae. (77), 47-49.

Kone donatien, 2009. *enquête ethnobotanique de six plantes médicinales maliennes - extraction, identification d'alcaloïdes caractérisation, quantification de polyphénols : etude de leur activité antioxydante* , s.l.: L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE DE METZ –UPV- M (France) .

Korzystka, B., Adamczak, H., Sobczynska, A. et Szymanowski, J., 2003. *Korzystka, B., Adamczak, H., Sobczynska, A. et Szymanowski, J., 2003. Korzystka, B., Adamczak, H., Sobczynska, A. et Szymanowski, J., 2003. Ultrafiltration characteristics of colloid solutions containing oxyethylated methyl dodecanoate, hexadecyltrimethylammonium bromide and selected phenols as pollutants.*, s.l.: Colloids and Surfaces A 212: 175-183.

Krea, M., Roizard, D., Moulai-Mostefa, N. et Sacco, D., 2004. *New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation.*, s.l.: New Journal of Membrane Science 241(1): 55-64.

Krisa, S., waffo teguo, P., Decendit, A. et Deffieux, G., 1997. *Production, purification et activité biologique des picéïdes(stilbènes) extraits de cultures.*, s.l.: s.n.

Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W. et Porebski, T., 2004a. *Removal of phenol from wastewater by different separation techniques.*, s.l.: Desalination 163(1-3): 287-296.

Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W. et Porebski, T., 2004b. *Removal of phenol from wastewater by different separation techniques.*, s.l.: Desalination 163(1-3): 287-296.

Kuntić et Malešev, D., 2007. *Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions.*, s.l.: Journal of the Serbian chemical society., 72 (10) : 921-939.

Kuwata, K., Uebor, i. M. et Yamazaki, Y., 1980. *Determination of phenol in polluted air as p-nitrobenzene azophenol derivative by reversed phase high performance liquid chromatography.*, s.l.: Anal Chem, 52(6): 857-860.

L

Lim, D., Kwack, S., Kim, K. et HS, K., 2009. *Risk assessment of bisphenol A migrated from canned foods in Korea.*, s.l.: J Toxicol Environ Health ;72(21-22):1327- 1335.

Linehan, C., Gupta, S., Samal, i. A. et O'Connor, L., 2012. *Bisphenol A-mediated suppression of LPL gene expression inhibits triglyceride accumulation during adipogenic differentiation of human adult stem cells.*, s.l.: s.n.

Li, Z., Wu, M., Jiao, Z. et Bao, B., 2004. *Extraction of phenol from wastewater by N-octanoylpyrrolidine.*, s.l.: J Hazard Mater ;114:111–114.

Lo Dico, C., Caplan, Y., Levine, B. et Smyth, D., 1989. *Phenol: tissue distribution in a fatality.*, s.l.: J Forensic Sci, 34, 4, 1013-1015..

Loche, J., 1966.. *Contribution à l'étude des polyphénols de la plante de tabac (Seita, ed).*, s.l.: Ann de la direction des études et de l'équipement, France, 3 : 15.

Luo, H., Liu, G., Zhang, R. et Jin, S., 2009. *Phenol degradation in microbial fuel cells.*, s.l.: Chemical Engineering Journal 147(2-3): 259-264.

M

Macheix, J., Fleuriet, A. et Jay-Allemand, C., 2005. *Les composés phénoliques des végétaux (Un exemple de métabolites secondaires d'importance économique).*, s.l.: Edition technique et documentation, Lavoisier.

May, G., 1973. *Chloracne from the accidental production of tetrachlorodibenzodioxin.*, s.l.: Br J Ind Med, 30, 3, 276-283.

Melo, J. S., Kholi, S., Patwardhan, A. W. et Souza, S. F. D., 2005. *Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation.*, s.l.: Process Biochemistry 40(2): 625-628.

Melzer, D., Gates, P., Osborn, N. et WE, H., 2012a. *Urinary bisphenol a concentration and angiography-defined coronary artery stenosis.*, s.l.: s.n.

Melzer, D., Osborne, N., Henley, W. et Cipelli R, 2012b. *Urinary bisphenol a concentration and risk of future coronary artery disease in apparently healthy men and women.*, s.l.: s.n.

Merliss R.R., 1972. *Phenol marasmus.*, s.l.: J Occup Med, 14, 55-56.

Michałowicz, J. et Duda, W., 2006. *Phenols – Sources and Toxicity.*, s.l.: University of Łódź, Faculty of Biology and Environment Protection, Banacha 12/16 str., 90-237 Łódź, Poland.

Middleton, E., Kandaswami, C. et Theoharides, T., 2000. *The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer.*, s.l.: Pharmacol Rev, 52: 673-839.

Mohanty, K., Das, D. et Biswas, M. N., 2005a. *Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation.*, s.l.: Chemical Engineering Journal 115(1-2): 121-131.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C. et Biswas, M. N., 2005b. *Preparation and characterization of activated carbons from terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater.*, s.l.: Industrial et Engineering Chemistry Research 44: 4128-4138.

Mollah, A. H. et Robinson, C. W., 1996. *Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon--I. Isotherms.*, s.l.: Water Research 30(12): 2901-2906.

Mompon, B., Lemaire, B., Mengal, P. et Surbled, M., 1998. *Extraction des polyphénols : du laboratoire à la production industrielle.*, s.l.: Ed. INRA, Paris (les Colloques, N° 87).

Monette, F., Brière, M., Létourneau, M. et Duchesne, 2000. *Traitement des eaux usées par coagulation-floculation avec recirculation des boues chimiques : Performance générale et stabilité du procédé.*, s.l.: Can. J. Civ. Eng. 27: 702-718.

Morrison, J., Matthews, D., Washington, R. et Fennessey, P., 1991. *Phenol motor blocks in children: plasma concentrations and cardiac dysrhythmias.*, s.l.: Anesthesiology, 75, 359-362.

Mouchet, 1991. *Les modalités de traitement des eaux brutes : quelle qualité d'eau ? quels procédés ?*, s.l.: STP Pharma Pratiques, 1, 2, 136-148.

Moussavi, G., Mahmoudi, M. et Barikbin, B., 2009. *Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR.*, s.l.: Water Research 43(5): 1295-1302.

Mueller-Harvey, I., 2001. *Analysis of hydrolysable tannins - a review.* , s.l.: Animal Feed Science Technology (in press).

Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A. et Fan, M., 2007. *Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal*, s.l.: Chemical Engineering Journal 129 (1), 133-142.

Muller-Harvey, I. M. A., 1992. *Tannins: Their biochemistry and nutritional properties.*, s.l.: Adv. Plant Cell Biochem. Biotechnol.

N

Nag, A., Gupta, N. et Bswas, M. N., 1999. *Removal of chromium (VI) and arsenic (III) by chemically treated sawdust.*, s.l.: Indian Journal of Environmental Protection 19: 119-124.

Nakajima, Y., Goldblum, R. et Midoro-Horiuti, T., 2012. *NakaFetal exposure to bisphenol A as risk factor for the development of childhood asthma: an animal model study.*, s.l.: Environ Health.

Narayana, K. R., Reddy, M. S., Chaluvadi, M. R. et Krishna, D. R., 2001. *Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effects and therapeutic potential.*, s.l.: Indian journal of pharmacology., 33 : 2-16.

O

O'Kennedy, R. et Thornes, R., 1997. *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action.*, s.l.: John Wiley et Sons Inc. New York. N.Y.

Ohtsuji, M. et Ikeda, 1972. *Quantitative relation between atmospheric phenol vapor and phenol in the urine of workers in Bakelite factories.*, s.l.: Br J Ind Med, 29, 70-73.

Olea, N., Pulgar, R., Perez, P. et Olea-Serrano, F., 1996. *Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry.*, s.l.: Environ Health Perspect;104(3):298-305.

Ott, M., Olson, R., Cook, R. et Bond, G., 1987. *Cohort mortality study of chemical workers with potential exposure to the higher chlorinated dioxins.*, s.l.: J Occup Med, 29, 5, 422- 429.

P

Palma, M., J.L., P., M, Z. et A, C., 2007. *Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction*, s.l.: Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 764–768.

Parke, R. et Williams, D., 1953. *Parke Studies in detoxification. 54. The metabolism of benzene (a) formation of phenylglucuronide and phenylsulfuric acid from 14C benzene. (b) The metabolism of 14C phenol*, s.l.: Parke D.V. and Williams R.T. (1953) - Studies in detoxification. 54. The metabolism of benzene (a) formation of Biochem J, 55, 337-340.

Pelch, K., Carleton, S. et Phillips, C., 2012. *Developmental Exposure to Low Dose Xenoestrogens Alters Femur Length and Tensile Strength in Adult Mice*, s.l.: Biol Reprod.

Perera, F., Vishnevetsky, J., Herbstman, J. et Calafat, A., 2012. *Prenatal bisphenol a exposure and child behavior in an inner-city cohort*, s.l.: Environ Health Perspect.

Perret C., 2001. *Analyse de tanins inhibiteurs de la stilbène oxydase produite par Botrytis cinerea*, s.l.: Thèse de doctorat .Université de Neuchâtel, 184 p.

Perrich, J. R., 1981. *Activated carbon adsorption for wastewater treatment*, s.l.: Livre, Boca Raton-Florida, (CRC press).

Perrin, R. et Scharff, J.-P., 1993. *Chimie industrielle 1*. s.l.:Paris, (Masson): 142-526.

Pichard, A., 2005. *INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, s.l.: s.n.

Plumlee, K., Johnson, B. et Galey, F., 1998. *Disease in cattle dosed orally with oak or tannic acid. In: Toxic plants and other natural toxicants, (Garland T. and Barr A.C., eds.)*. CAB International, Wallingford, UK, pp. 549-553.: s.n.

Psotová, J., Lasovsky, J. et Vicar, J., 2003. *Metal –chelating Property, electrochemical Behaviour, Scavenging and cytoprotective Activities of six Natural phenolic*, s.l.: Biomed. Papers 147(2), 147 153.

Purkait, M. K., DasGupta, S. et De, S., 2004a. *Removal of dye from wastewater using micellarenhanced ultrafiltration and recovery of surfactant*, s.l.: Separation and Purification Technology 37(1): 81-92.

Purkait, M. K., DasGupta, S. et De, S., 2004b. *Resistance in series model for micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye*, s.l.: Journal of Colloid and Interface Science 270(2): 496-506.

Q

Qin, X., Kojima, Y., Mizuno, K. et K, U., 2012. *Identification of novel low-dose bisphenol a targets in human foreskin fibroblast cells derived from hypospadias patients*, s.l.: PLoS One. 2012. 2012;7(5):e36711.

R

Rengaraj, S., Moon, S.-H., Sivabalan, R. et Arabindoo, B., 2002. *Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat*, s.l.: Journal of Hazardous Materials 89(2-3): 185- 196.

Reynolds, J., 1989. *Martindale — The Extra Pharmacopoeia.* , s.l.: 29e éd. The Pharmaceutical Press, Londres. 1 896 p.

Riaz, Q., Hammed, R., Chem et J., T., 2002. *Active carbon-Adsorption of organics phase*, Ann Arbor Science publisher Inc., s.l.: 26,357-361.P.C.Singer and Y.chen.,Michigan ,1,167.

Ribereau- Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. et Dubourdiou, D., 1998. *Traité d'oenologie: Les composés phénoliques.*, s.l.: Edition Dunod, Paris.

Richter, R., 1993. *Metabolisme des végétaux physiologie et biochimie.* , s.l.: PPUR, Lausanne.

Rudel, R., Brody, J., Spengler, J. et Vallarino, J., 2001. *Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples.*, s.l.: J Air Waste Manag Assoc ;51(4):499- 513.

S

Sagehashi, M., Nomura, T., Shishido, H. et Sakoda, A., 2007. *Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass - superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution.*, s.l.: Bioresource Technology 98(10): 2018-2026.

SCF, 2008. Available at: www.societechimiquedefrance.fr

SCF, 2009. *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux.*, s.l.: Société Française de Chimie, 8e Edition.

Semerjian, L. et Ayoub, G., 2003. *High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment.*, s.l.: Adv. Env. Res. 7: 389–403.

Shankar, A. et Teppala, S., 2012b. *Urinary bisphenol A and hypertension in a multiethnic sample of US adults.*, s.l.: J Environ Public Health. 2012;2012: 481641.

Shankar, A., Teppala, S. et Sabanayagam, C., 2012a. *Urinary bisphenol a levels and measures of obesity: results from the national health and nutrition examination survey 2003-2008.*, s.l.: ISRN Endocrinol..

Sheng, Z., Tang, Y., Liu, Y. et Yuan, Y., 2012. *Low concentrations of bisphenol a suppress thyroid hormone receptor transcription through a nongenomic mechanism.*, s.l.: Toxicol Appl Pharmacol ;259(1):133-42.

Silver, M., O'Neill, M., Sowers, M. et Park, S., 2011. *Urinary Bisphenol A and Type-2 Diabetes in U.S.*, s.l.: s.n.

Sirianuntapiboon, S. et Yommee, S., 2006. *Application of a new type of moving bio-film in aerobic sequencing batch reactor (aerobic-SBR).*, s.l.: Journal of Environmental Management..

Soriano, S., Alonso-Magdalena, P., García-Arévalo, M. et Novials, A., 2012. *Soriano S, Alonso-Magdalena P, García-Arévalo M, Novials A, Muhammed SJ, Salehi A, Gustafsson JA, insulinotropic action of low doses of bisphenol-A on mouse and human islets of Langerhans: role of estrogen receptor β .*, s.l.: s.n.

T

Tansakul, C., 2009. *Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse.*, s.l.: Thèse, Université de Toulouse.

Taxvig, C., Dreisig, K., Boberg, J. et Nellemann, C., 2012. *Differential effects of environmental chemicals and food contaminants on adipogenesis, biomarker release and PPAR γ activation.*, s.l.: Mol Cell Endocrinol. 2.

Tay, J.-H., Tay, S., Liu, Y. et Show, K. Y., 2006. *Biogranulation technologies for wastewater treatment.*, s.l.: Livre, 1er edition, UK, (ELSEVIER): 180-208.

Teixeira, K., 2004. *Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques.*, s.l.: Thèse, Mester em Engenharia Quimca (UFRN-Brésil).

Trasande, L., Attina, T. et Blustein, J., 2012. *Association between urinary bisphenol A concentration and obesity prevalence in children and adolescents.*, s.l.: JAMA.;308(11):1113-21.

Tremaine, L., Diamond, G. et Quebbeman, A., 1984. *In vivo quantification of renal glucuronide and sulfate conjugation of 1-naphthol and p-nitrophenol in the rat.*, s.l.: Biochem Pharmacol, 33, 419-427.

Trong, M., 2004. *Mise au point du fonctionnement d'un réacteur pilote à anode en lit fluidisé pour les traitements des effluents industriels par oxydation électrochimique.*, s.l.: Thèse, Faculté des études supérieures et de la recherche-Université de Moncton.

Truppmann, J., E.S. et Ellenby, 1979. *Major electrocardiograph changes during chemical face peeling.*, s.l.: Plast Reconstr Surg, 63, 44-48.

Tsimogiannins, D. et Oreopoulou, V., 2006. *The contribution of flavonoid C-ring on DPPH free radical scavenging efficiency. A kinetic approach for the 3', 4'-hydroxy substituted members.*, s.l.: Innovat Food Sci Emerg Tech, 7: 140-146.

Tziotzios, G., Economou, C. N., Lyberatos, G. et Vayenas, D. V., 2007. *Effect of the specific surface area and operating mode on biological phenol removal using packed bed reactors.*. Desalination 211(1-3): 128-137.: s.n.

U

UBA, 1981. *Air pollution control '81. Developments, state of the art, tendencies.*, s.l.: Berlin, Federal Office for the Environment (in German).

USEPA, 1992. *Dermal exposure assessment: principles and applications*, s.l.: s.n.

Uygur, A. et Kargi, F., 2004. *Phenol inhibition of biological nutrient removal in a four-step sequencing batch reactor.*, s.l.: Process Biochemistry 39(12): 2123-2128.

V

Van Gestel Ma, C., 1988. *Toxicity and bioaccumulation of chlorophenols in earthworms, in relation to bioavailability in soil.*, s.l.: Ecotoxicol Environ Saf, 15, 289-297.

Vandenberg, L., Hauser, R., Marcus, M. et Olea, N., 2007. *Human exposure to bisphenol A (BPA).*, s.l.: Reprod Toxicol 2007a;24(2):139-177.

Vasu, A. E., 2008. *Removal of Phenol and o-Cresol by Adsorption onto Activated Carbon.*, s.l.: EJournal of Chemistry 05: 224-232.

Verschueren K., 1983. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals.*, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold Co., New York, pp. 418-419.: s.n.

W

Wang, T., Li, M., Chen, B. et Xu, M., 2012. *Urinary Bisphenol A (BPA) Concentration Associates with Obesity and Insulin Resistance.*, s.l.: J Clin Endocrinol Metab.

Williams R.T., 1959. *Detoxication mechanisms.*, s.l.: Biochem J. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp. 237-295.

Williams et Garton, G., 1949. *Studies in detoxification 26. The fate of phenol, phenyl sulfuric acids and phenylglucuronide in the rabbit in relation to the metabolism of benzene.*, s.l.: Biochem J, 45, 158-163.

Witek, A., Koltuniewicz, A., Kurczewski, B. et Radziejowska, M., 2006. *Simultaneous removal of phenols and Cr³⁺ using micellar-enhanced ultrafiltration.*, s.l.: s.n.

Woolard, C. R. et Irvine, R. L., 1995. *Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor.*, s.l.: Water Research 29: 1159-1168.

X

Xu, J., Duan, W. et Zhou, X., 2006. *Extraction of Phenol in wastewater With annular centrifugal contactors.*, s.l.: Journal of HaZardous Materials, B131 (2006), pp. 98–102.

Y

Yahiaoui, N., 2012. *Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.*, s.l.: memoire de magister universite mouloud mammeri tizi ousou.

Yang, J., Li, Y., Guo, C. et J, W., 2006. *Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract.*, s.l.: Food Chem.2006;96:254–60.

Yoshida, T., Horie, M., Hoshino, Y. et Nakazawa, H., 2001. *Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography.*, s.l.: Food Addit Contam 2001;18(1):69-75..

Yurlova, L., Kryvoruchko, A. et Kornilovich, B., 2002. *Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration.*, s.l.: Desalination 144: 255-260.

Z

Zainudin, N. F., Abdullah, A. Z. et Mohamed, A. R., 2010. *Characteristics of supported nanoTiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol.*, s.l.: ." Journal of Hazardous Materials 174(1-3): 299-306.

Zekkour, H. et BERON, P., 2001. *Procédé innovateur de contrôle de la formation de composés organochlorés.*, s.l.: Vecteur environnement, section scientifique 34(6):42-5.

Zeng, G.-M., Xu, K., Huang, J.-H. et Li, X., 2008. *Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane.*, s.l.: Journal of Membrane Science 310(1-2): 149-160.

Zhi, F. H. B., Wang, T., Nakashima, T. N. et Rao, A. F. J. x., 2003. s.l.: Physic Chim 107, 13389.

ZHU, J., FILIPPICH, L. et ALSALAMI, M., 1992. *Tannic acid intoxication in sheep and mice.* Res Vet Sci 53, 280-292.: s.n.