

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



Département Génie Chimique

Mémoire De MASTER

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Le phénol : Toxicité et voies de dégradation

Proposé et dirigé par :

Dr F. Mohellebi

Dr F. Kies

Etudié par :

Melle Amira Tadjer

Soutenu le 21 Juin 2014, devant le jury composé de :

Mme F.MEZIANI	MAA (ENP)	Présidente
Mme Y.TCHOULAK,	MAA, (ENP)	Examinatrice
Mme S. HADDOUM	MAA, (ENP)	Examinatrice
Mme F. MOHELLEBI	MCA (ENP)	Promotrice
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Promotrice

Promotion 2014

ملخص:

كجزء من برنامج الماجستير، اهتمنا بالتقنيات المختلفة لإزالة الملوث السام الذي هو الفينول المسؤول عن الآثار السمية النباتية، الهضادات الميكروبية، المسببة للسرطان والتشوهات الخلقية وبالتالى يمثل سمية مزمنة على البيئة وايضا على صحة الانسان. في السنوات الاخيرة عرفت طرق ازالة وتغير المركبات الفينولية تطورا ملحوظا، يمكن أن نذكر عمليات الفصل عن طريق الوسائل الفيزيائية (مثل الاستخلاص بالمذيبات العضوية، والادمصاص، الخ.) وعمليات تدهورها (مسارات كيميائية أو بيولوجية). الادمصاص هو تقنية اقتصادية سهلة التنفيذ تستخدم على نطاق واسع في إزالة الملوثات من المحاليل المائية. قد أجريت عدة دراسات على ادمصاص الفينول باستخدام عدة مدمصين. وقد ركزت هاته الاعمال على مختلف المعايير التي قد تؤثر على الاتصال صلب سائل.

الكلمات المفتاحية : الفينول، الادمصاص، سمية، التقنيات المدمرة، التقنيات غير المدمرة .

Résumé

Dans le cadre de ce Master, nous nous sommes intéressées aux différentes techniques d'élimination du polluant toxique qu'est le phénol responsable d'effets phytotoxique, antimicrobien, cancérigène et mutagène, représentant ainsi une toxicité chronique pour l'environnement mais aussi pour la santé humaine.

Au cours de ces dernières années, les méthodes d'élimination et de transformation des composés phénoliques se sont considérablement développées. Nous pouvons citer les procédés de séparation par voie physique (par exemple l'extraction par solvant organique, l'adsorption, etc.) et les procédés visant leur dégradation (voies chimique ou biologique). L'adsorption est une technique économique facile à mettre en œuvre. Elle est largement employée dans l'élimination des polluants à partir de solutions aqueuses.

Plusieurs études d'adsorption du phénol ont été effectuées en utilisant divers adsorbants. Ces travaux ont porté sur les différents paramètres pouvant influencer le contact solide liquide..

Mot clés : Phénol, adsorption, toxicité, techniques destructives, techniques non destructives.

Abstrac

In this study, we were interested in the various removal techniques of a toxic pollutant which is phenol known to be responsible of phytotoxic, anti-microbic, carcinogenic and mutagen effects, thus representing a chronic toxicity for environment and human health.

These last years, phenolic compounds elimination and transformation were considerably developed; such as physical separation methods (for example organic solvent extraction,

adsorption, ...etc.) and degradation processes (chemical or biological methods). Adsorption is an economic technic easy to implement. It is widely used in the removal of a large range of pollutants by the means of aqueous solutions. Many studies on phenol adsorption were conducted on several adsorbants. These researches concerned the different parameters being able to influence the solid liquid contact.

Keyword: Phenol, adsorption, toxicity, destructive techniques, not-destructive techniques.

Remerciements

En préambule à ce mémoire, je souhaiterai adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Mes profonds remerciements vont à mes encadreurs, Mme F.Mohellebi et Melle F.Kies, pour leur grande disponibilité, leur patience et pour m'avoir permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions. Je les remercie également pour m'avoir transmis leur éternel enthousiasme. Elles ont suivi ce travail avec un grand intérêt.

J'adresse également mes remerciements à Mme F.MEZIANI pour avoir accepté de présider le jury, Mme S.HADDOUM et Mme Y.TCHOULAK pour avoir accepté de corriger et juger ce travail.

Que Mr M. OULDHAMOU, chef de Département Mines, et les techniciens de ce même Département soient également remerciés pour m'avoir permis de réaliser mes expériences au sein de leur laboratoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes amis et spécialement à Soraya qui m'a soutenue et encouragée.

Enfin, une pensée particulière est adressée aux étudiants et aux professeurs du Département Génie Chimique.

À toutes ces personnes, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire de fin d'études, du plus profond de mon cœur, à la mémoire de mon père sans qui je ne serais ce que je suis aujourd'hui et qui m'a tant encouragée à choisir cette école pour ma formation.

Je dédie ce modeste travail aussi,

A ma tendre et très chère mère qui m'a toujours encouragée pour aller le plus loin possible dans mes études.

A ma très cher sœur Nour El Houda que j'aime le plus au monde,

A mes très chers oncles Abdellah et Salim pour leurs encouragements et leur conseils. Aucun remerciement ne serait exprimer leurs apports,

A ma Binôme du cursus scolaire, Soraya,

A mes amis Achour, Brahim, Maryam , Nassim et Rokaya.

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

AMIRA

Liste des abréviations

CE : concentration efficace,

CL₅₀ : concentration létale médiane,

INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques,

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité,

OMS : Organisation Mondiale de la Santé,

TOA : Technique d'Oxydation Avancée.

IPCS: International Programme on Chemical Safety.

ASTDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Liste de la nomenclature

Symbole	Signification	Unité
b	Constante de langmuir	(L.mg ⁻¹)
C ₀	concentration initiale de l'espèce	(mg .L ⁻¹)
C _e	concentration à l'équilibre	(mg.L ⁻¹)
Q _e	quantité adsorbée sur l'adsorbant par g d'adsorbant	(mg.g ⁻¹)
q _m	capacité d'adsorption maximale	(mg.g ⁻¹)
K _n	constantes de Freundlich	-
K _{oc}	coefficient de sorption sur le carbone organique	-
K _{ox}	coefficient de partage entre l'octanol/eau	-

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur le phénol	
I.1. Introduction	2
I.2. Structure	2
I.3. Propriétés	3
I.3.1. Propriétés chimiques et propriétés physiques	3
I.3.2. Propriétés oxydantes	4
I.3.3. Propriétés acido-basiques	4
I.4. Production	4
I.5. Utilisation	6
I.6. Conservation	7
I.7. Législation sur le phénol	7
Chapitre II : Toxicité du phénol	
II.1. Sources de rejets contenant du phénol	7
a) Sources naturelles	8
b) Sources anthropiques	8
II.2. Les rejets phénoliques et leur devenir dans l'environnement	10
II.2.1. Milieu aquatique	11
II.2.2. Atmosphère	12
II.2.3. Sédiments	12
II.2.4. Sols	13
II.3. Distribution dans l'environnement	13
II.4. Concentrations dans l'environnement	14
II.4.1. Air ambiant	14
II.4.2. Air intérieur	15
II.4.3. Eau potable	16
II.4.4. Eaux de surface	17
II.5. Toxicité	17
II.5.1. Valeurs officielles existantes	19
II.5.2. Toxicité Chez l'homme	19
a) Intoxication aigue	20
b) Intoxication chronique	20
II.5.3. Chez les animaux	21
II.5.4. Chez les Végétaux	21

II.5.5.Chaine alimentaire	21
II.5.6.Organismes aquatiques	21
II.5.7.Effets atmosphériques abiotiques	22
II.6.Toxicocinétique et mécanisme d'action	23
Chapitre III : voies de dégradation du phénol	
III.1 Techniques destructives	24
III.1.1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	24
a) Procédé Fenton (couplage H_2O_2 / Fe^{2+})	25
b) Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3	26
III.1.2 Procédés photocatalytiques en phase homogène	28
a) Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)	28
b) Couplage ozone/ultraviolet (O_3/UV)	29
c) Couplage Fenton/ultraviolet ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)	30
III.1.3 Procédés photocatalytiques en phase hétérogène	31
III.1.4 Procédés d'oxydation électrochimique	33
a) Oxydation anodique directe	33
b) Oxydation anodique indirecte	34
III.1.5 Traitement biologique	35
a) En aérobiose	35
b) En anaérobiose	36
III.2. Techniques non destructives	36
III.2.1 Extraction liquide-liquide	37
III.2.2 Séparation par membranes	37
a) Séparation par ultrafiltration	38
b) Pervaporation	38
III.2.3. Adsorption	39
a) Définition	39
b) Type d'adsorption	39
b.1) Adsorption chimique (chimisorption)	39
b.2) Adsorption physique (physisorption)	39
c) Facteurs Influençant le phénomène d'adsorption	40
c.1) Cinétique d'adsorption	40
c.2) Spécificité de l'adsorption	41
d) Principaux adsorbants	43
e) Mécanisme d'adsorption sur les argiles	44
f) Isothermes d'adsorption	45
f.1) Classification des isothermes d'adsorption	45
f.2) Modélisation des Isothermes d'adsorption	48
III.3. Adsorption du phénol sur différents adsorbants	49

Conclusion générale	52
Références bibliographiques	53

Liste des figures

Figure I.1 : Structure de la molécule de phénol.	2
Figure I.2 : Stabilité de l'ion phénolate.	4
Figure III.1 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone.	27
Figure III.2 : Mécanisme de la biodégradation aérobie des phénols.	36
Figure III.3 : Classification des isothermes d'adsorption.	46

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés chimiques et propriétés physiques du phénol.	3
Tableau II.1 : Compositions des eaux résiduaires de Cokeries.	9
Tableau II.2 : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique	9
Tableau II.3 : Composition des eaux résiduaires de raffinerie de pétrole.	9
Tableau II.4 : Les rejets par secteur d'activité.	10
Tableau II.5 : Quantités détectées de phénol dans les différents effluents.	10
Tableau II.6 : Seuils d'effets létaux.	19
Tableau II.7 : Seuils d'effets irréversibles.	19
Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	40

Introduction

Depuis le 20^{ème} siècle, le développement industriel a entraîné une augmentation importante d'effluents contaminés, représentant une menace majeure pour l'environnement. Le secteur du traitement des eaux et des effluents a fait alors l'objet de recherches constantes pour développer des techniques efficaces garantissant le respect des normes et assurant la protection de l'environnement [Percheron G. 1997]. Parmi ces problèmes de pollution, on trouve la contamination des effluents par des composés organiques, tels que les phénols responsables d'effets phytotoxique, antimicrobien, cancérigène et mutagène, représentant ainsi une toxicité chronique pour l'environnement [El Hajjouji Het al.2007, Gomez J. L.,2006] mais aussi pour la santé humaine [INRS,1997]. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les effluents contaminés par ce type de composés avant leur rejet dans l'environnement. Au cours de ces dernières années, les méthodes d'élimination et de transformation des composés phénoliques se sont considérablement développées [Busca G. et al., 2008, Duran N. et al.,2000]. Nous pouvons citer les procédés de séparation par voie physique (par exemple l'extraction par solvant organique, l'adsorption, etc.) et les procédés visant leur dégradation (voies chimique ou biologique) [Busca G. et al., 2008]. La réaction de dégradation des composés phénoliques par voie biologique peut impliquer soit des micro-organismes (cellules vivantes), soit des enzymes. Parmi les méthodes chimiques dites destructrices, nous pouvons citer les procédés avancés d'oxydation basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux OH^\cdot qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par un couplage d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) soit par photocatalyse (TiO_2/UV).

Ce Master s'inscrit comme une synthèse bibliographique du traitement des eaux polluées par le phénol. Cette synthèse porte sur :

- Quelques généralités sur le phénol en termes de structure, propriétés, production, utilisation et aspect législatif,
- La toxicité et l'écotoxicité du phénol,
- L'état de l'art sur les différentes méthodes de traitement des solutions chargées en phénol. Deux types de procédés permettent le traitement des solutions phénolées : les techniques destructives et les techniques non destructives.

Chapitre I

Généralités sur le phénol

Chapitre I : Généralités sur le phénol

I.1. Introduction

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. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé.

I.2. Structure

Il a comme formule C_6H_5OH , les six atomes de carbone sont liés entre eux par trois doubles liaisons alternées par trois simples liaisons en formant un cycle benzénique qui supporte un groupement alcool $-OH$ et cinq atomes d'hydrogène.

Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool [Ehtash, 2011]. Sa structure est illustrée par la figure I.1.

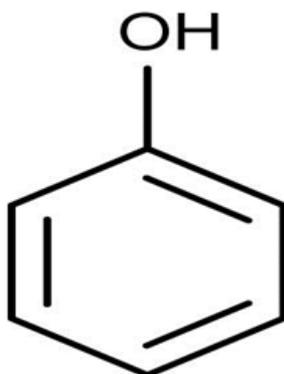


Figure I.1 : Structure de la molécule de phénol

Chapitre I : Généralités sur le phénol

I.3. Propriétés

Le phénol, pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à $0,05\text{mg.L}^{-1}$ [ETSC, 2008 ; INRS, 2008]. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité, le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80 g. L^{-1} à 25°C . Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Il est facilement soluble dans l'éther [INRS, 2008].

I.3.1. Propriétés chimiques et propriétés physiques

Les principales caractéristiques chimiques et physiques du phénol sont regroupées dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Propriétés chimiques et propriétés physiques du phénol
[S.MOUSSAOUI et al., 2012]

Propriétés chimiques	
Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$
Masse molaire	$94,1112 \pm 0,0055\text{ g.mol}^{-1}$ C 76,57 %, H 6,43 %, O 17 %
$\text{P}k_a$	10
Moment dipolaire	$1,224 \pm 0,008\text{ D}$
Diamètre moléculaire	0,557 nm
Propriétés physiques	
Point de fusion	$40,9^{\circ}\text{C}$
Point d'ébullition	$181,8^{\circ}\text{C}$
Solubilité à 20°C	97 g.L^{-1}
Masse volumique	$1,073\text{ g.cm}^{-3}$
Température d'auto-inflammation	715°C
Point d'éclair	79°C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) :	
limite inférieure	1,7 %
limite supérieure	8,6 %
Pression de vapeur saturante à 20°C	47 Pa
Densité (d_{20}^4)	1,07
Temps de vie dans l'air	environ 20 h
Temps de vie dans l'eau	environ 55 h

Chapitre I : Généralités sur le phénol

I.3.2. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800°C et en présence de zinc, la molécule de phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux tels que le plomb, le zinc, l'aluminium et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène [INRS, 2008].

I.3.3. Propriétés acido-basiques

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la figure I.2. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre atomes de carbone. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après.

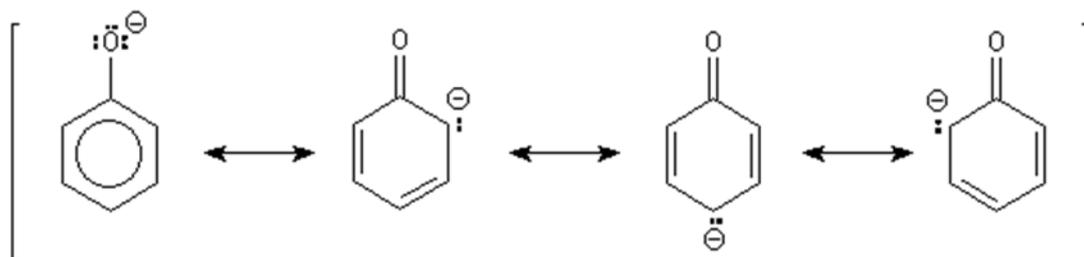


Figure I.2 : Stabilité de l'ion phénolate

Cet acide est toutefois un acide relativement faible; en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. Le pKa du couple phénol/phénolate est de 9,9 à 25°C [Handbook of chemistry and physics, 2003].

I.4. Production

Bien que le phénol présent dans l'environnement peut-être extrait des goudrons ou des eaux résiduaires des unités de craquage, il est produit en majeure partie de manière synthétique. Industriellement, le phénol est produit par plusieurs méthodes. Le procédé le plus ancien consiste à effectuer la fusion alcaline d'un sel d'acide sulfonique [Perrin et Scharff, 1993]. Cette réaction nécessite l'utilisation de la soude

Chapitre I : Généralités sur le phénol

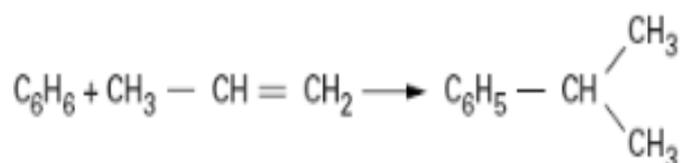
très concentrée et une température élevée. C'est pourquoi, elle est peu utilisée. L'autre méthode est une chloration catalytique suivie d'une hydrolyse basique du chlorobenzène obtenu [Mathieu, 2002; Perrin et Scharff, 1993].

Les deux principales méthodes sont :

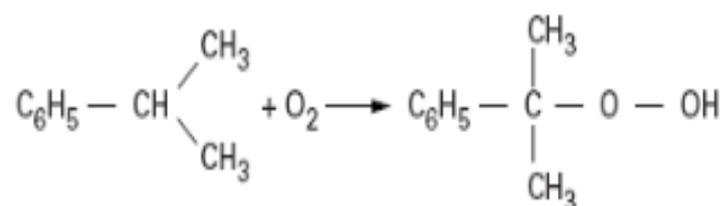
- **La méthode de Hock**

En 1989, la méthode de Hock représentait 93% de la production de phénol de l'Europe de l'ouest [Pichard, 2005]. Cette méthode comporte trois phases :

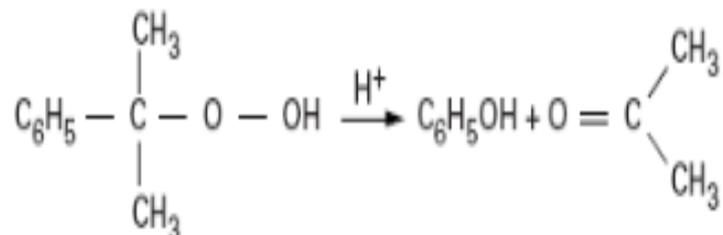
- alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropylbenzène (Cumène) ;



- oxydation du cumène donnant naissance au hydroperoxyde de cumène selon la réaction suivante ;



- Séparation en phénol et acétone suivant la réaction suivante :



Chapitre I : Généralités sur le phénol

Cette méthode présente un rendement de 78% en phénol [SEC, 2009] dont la pureté peut atteindre 99,9% et coproduit aussi de l'acétone.

- **La méthode "Dow"**

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

Dès 1889, le phénol a été synthétisé et manufacturé par le groupe BASF. La production mondiale dans les années 1990 était de l'ordre de 3,5 Mt [Perrin et Scharff, 1993].

En 2005, la capacité de production mondiale du phénol a atteint 8,8 Mt dont 0,16 Mt sont produits en France et 2,3 Mt aux USA. En France, le principal producteur est la société NOVACAP qui, en 2005, a produit 395000 tonnes.

I.5. Utilisation

Le phénol est utilisé dans la production ou la fabrication d'explosifs, de coke, d'engrais, de gaz d'éclairage, de peintures et de décapants à peinture, de caoutchouc, de produits en amiante, de produits de préservation pour le bois, de résines synthétiques, de textiles, de médicaments, de préparations pharmaceutiques, de parfums, de bakélite et d'autres plastiques [Deichmann et Keplinger, 1981].

Il est aussi utilisé pour faire le caprolactame qui sert à la production de nylon6 et d'autres fibres synthétiques, et le bisphénol A qui sert à la production d'époxy et d'autres résines [ATSDR, 1989].

Le phénol est utilisé comme anesthésique, antiseptique et désinfectant général. Il est présent dans un certain nombre de produits pharmaceutiques, tels les onguents, les gouttes pour les oreilles et le nez, les gargarismes, les gouttes pour les maux de dent, les crèmes analgésiques, les pastilles pour la gorge et les lotions antiseptiques [Karaokcu, 1994].

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol utilisé dans la fabrication de résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkyl phénol, de chlorophénols et beaucoup d'autres produits chimiques [Pichart, 2003].

Chapitre I : Généralités sur le phénol

Les phénols interviennent dans la préparation de durcisseurs, de matériaux isolants, de dissolvants, de vernis, de teintures, de laques, d'adhésifs, de produits antirouille, d'encres, de résines synthétiques [Reardom et al., 2002].

I.6. Conservation

La conservation du phénol, en solution ou non, exige certaines précautions. En effet, la présence de trois liaisons doubles dans la molécule de phénol la rend sensible aux radiations ultraviolettes. Il convient donc de conserver le phénol à l'abri de la lumière, dans un flacon de verre brun foncé. Pour augmenter la protection passive, on entoure le flacon de papier aluminium.

D'autre part, l'exposition à l'air doit être évitée pour deux raisons : d'abord le phénol est hygroscopique mais cela n'est vrai que pour les cristaux, et ensuite l'oxygène de l'air le détruit. Aussi, il faut veiller à ce que le flacon reste bien fermé après chaque usage.

I.7. Législation sur le phénol

Une concentration maximale admissible du phénol de 1 ppb pour les eaux de surfaces, a été établie par l'agence américaine de protection de l'environnement (*EPA : Environmental Protection Agency*); en revanche, pour la communauté européenne, une concentration maximale totale en phénol dans les eaux potables de $0,5 \mu\text{g. L}^{-1}$ est tolérée.

D'après le Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels en Algérie, la concentration en phénols maximale tolérée est de $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$ [JO n°26, 2006].

Chapitre II

Toxicité du phénol

Chapitre II : Toxicité du phénol

II.1.Sources de rejets contenant du phénol

a) Sources naturelles

Le phénol peut être naturellement présent dans l'eau et le sol en tant que produit de la décomposition des végétaux et 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].

b) Sources anthropiques

Le phénol est fabriqué en tant qu'intermédiaire de la préparation d'autres produits chimiques et il peut être libéré comme sous-produit ou contaminant.

La présence du phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol [INERIS, 2005 ; Martinez et al., 2009].

Les industries pouvant être à l'origine de rejets des substances phénoliques sont les usines chimiques, les manufactures d'explosifs, de production de résines phénoliques, les usines de cokéfaction, les usines à gaz, les distilleries de goudrons, les centrales thermiques [Boaventura, 2001 ; Abd-El-Haleem et al., 2003 ; Gonzalez et al., 2001]. Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers et les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac sont aussi responsables de la présence du phénol dans l'environnement.

Les tableaux (II.1), (II.2), et (II.3) donnent la composition de certaines eaux résiduaires contenant des substances phénoliques.

Chapitre II : Toxicité du phénol

Tableau II.1. Compositions des eaux résiduaires de Cokeries [Duguet, 1987].

pH	10,1
Phénols	4 g.L ⁻¹
O-crésol	1,6 g.L ⁻¹
P-crésol	1,4 g.L ⁻¹
Carbone Organique Total (C.O.T)	8 g.L ⁻¹

Tableau II.2. Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique [Duguet, 1987].

Phénols	60 mg.L ⁻¹
O-crésol	15 mg.L ⁻¹
P-crésol	18 mg.L ⁻¹
Demande chimique en oxygène (D.C.O)	790 mg.L ⁻¹
Carbone organique total (C.O .T)	230 mg.L ⁻¹

Tableau II.3. Composition des eaux résiduaires de raffinerie de pétrole [Fedorak, 1986].

pH	8,8
Matières en suspension (M.E.S)	46 mg.L ⁻¹
Demande chimique en oxygène (D.C.O)	625 mg.L ⁻¹
Phénols	22 mg.L ⁻¹
Hydrocarbures	30 mg.L ⁻¹
Détergents	13,7 mg.L ⁻¹

Chaque industrie rejette des quantités différentes de phénol dans l'eau (Tableau II.4)

Chapitre II : Toxicité du phénol

Tableau II.4. Les rejets par secteur d'activité [Frumkin et al., 2008].

Source Industrielle	Concentration du phénol (mg.L ⁻¹)
Raffinerie de pétrole	40 - 185
Pétrochimie	200 - 1220
Textile	100 - 150
Cuir	4,4 - 5,5
Four à coke	600 - 3900
Conversion de charbon	1700 - 7000
Industrie du fer	5,6 - 9,1
Industrie des caoutchoucs	3 - 10
Industrie des pâtes et papiers	22
Industrie de préservation du bois	50 - 953
Résine phénolique	1270 - 1345
Fabrication des fibres de verre	40 - 2564
Peinture	1,1

Le phénol peut persister dans l'eau pour une semaine ou plus. Toutefois, le phénol qui reste dans le sol peut être décomposé par des bactéries ou d'autres micro-organismes [Frumkin et al., 2008]. Cette molécule, présente dans l'environnement, a été détectée dans différents effluents (Tableau II.5).

Tableau II.5. Quantités détectées de phénol dans les différents effluents [Frumkin et al., 2008].

Effluents	Quantité de phénol
Eau potable	Non quantifiée
Eaux souterraines	1,9 - 10 ppb
Pluie	0,075 - 1,2 ppb
Sédiments	10 ppb
Air ambiant	0,03 - 44 ppb

II.2. Les rejets phénoliques et leur devenir dans l'environnement

Il existe plusieurs publications scientifiques traitant de la vitesse de dégradation du phénol dans divers milieux [Shiu et al., 1994 ; Mackay et al., 1995 ; DMER et AEL,

Chapitre II : Toxicité du phénol

1996]. On s'attend à ce que la photo-oxydation dans l'air et la biodégradation dans l'eau et le sol soient les principaux facteurs de disparition du composé.

II.2.1. Milieu aquatique

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue à former des solutions toxiques. Au-dessus de 68,4°C, il devient complètement miscible à l'eau. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie 2 de risque WGK (**German water hazard classes**) [Pichard, 2005]. C'est-à-dire qu'il est classé comme polluant de l'eau. Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive.

Pour l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration limite acceptable du phénol dans les eaux de rejets est de 1 mg.L⁻¹.

Le phénol réagit comme un acide faible dans l'eau, mais, en raison de son pKa élevé (10), on ne s'attend pas à ce qu'il se dissocie dans la gamme des pH que l'on observe ordinairement dans le milieu naturel. Le phénol peut participer à de nombreux processus qui entraîneront sa disparition, notamment la biodégradation, la photo-oxydation, la photolyse et la volatilisation.

La biodégradation est un processus majeur d'élimination du phénol présent dans les eaux de surface [Hwang et al., 1986 ; U.S. EPA, 1990], pourvu que la concentration ne soit pas suffisamment élevée pour inhiber significativement ce processus [ATSDR, 1989]. Ananyeva et al. [1992] ont fait observer que le phénol n'est pas persistant dans l'eau et qu'il est totalement biodégradé en environ 70 h. On pense que sa demi-vie dans l'eau est de 55 h [Mackay et al., 1995 ; DMER et AEL, 1996]. Dans les eaux de surface éclairées par le soleil, le phénol réagit généralement avec les radicaux hydroxyles et peroxyde ainsi que l'oxygène singulet [Scully et Hoigné, 1987 ; IPCS, 1994a]. On signale une demi-vie de 100 h dans l'hypothèse d'une réaction avec le radical hydroxyle, et de 19,2 h dans celle d'une réaction avec le radical peroxyde [Howard, 1989]. Dans les eaux estuariennes, la photolyse est un processus mineur de transformation, particulièrement l'été, lorsque prédomine la

Chapitre II : Toxicité du phénol

biodégradation [Hwang et al., 1986]. La demi-vie du phénol due à sa volatilisation des eaux de surface est de 3,2 mois [U.S. EPA, 1990].

La demi-vie estimative du phénol dans les eaux souterraines varie de 12 à 168 h [Howard et al., 1991]. De nombreux facteurs influent sur le potentiel de contamination des eaux souterraines, notamment la profondeur, le type de sol, ainsi que l'abondance des microbes [Aelion et al., 1987 ; Dobbins et al., 1987 ; IPCS, 1994a].

II.2.2. Atmosphère

Dans l'atmosphère, le phénol existe surtout en phase gazeuse [Eisenreich et al., 1981]. Sa demi-vie estimative y varie en général selon des conditions atmosphériques précises (p. ex., température, moment de l'année); les recherches dans le domaine donnent des temps de 2,28 à 22,8 h pour sa réaction avec les radicaux hydroxyle [RIVM, 1986 ; Howard, 1989 ; Howard et al., 1991]. DMER et AEL [1996] ainsi que Shui et al. [1994] avancent une demi-vie de 17 h dans l'air sous l'action de la photooxydation. En raison de sa courte durée de vie, le phénol ne devrait pas franchir de grandes distances dans l'atmosphère. Il est susceptible d'en être éliminé par la photooxydation mettant en jeu des radicaux hydroxyle et nitrate, la photolyse et le dépôt humide et sec [Atkinson et al., 1987 et 1992 ; Bunce, 1996 ; Van Dusen, 1996].

II.2.3. Sédiments

Le coefficient de partage du phénol entre le carbone organique et l'eau est faible ($\log K_{oc} = 1,15$ à $3,49$); il en est de même pour son coefficient de partage entre l'octanol et l'eau ($\log K_{ow} = 1,46$). On ne s'attend donc pas à ce qu'il soit considérablement adsorbé sur les matières en suspension ou les sédiments [U.S. EPA, 1990 ; DMER et AEL, 1996]. DMER et AEL [1996] ainsi que Shiu et al. [1994] ont chiffré à 550 h la demi-vie du phénol dans les sédiments, par suite de sa biodégradation.

II.2.4. Sols

Le phénol est une substance naturellement abondante, qui tend à se biodégrader rapidement dans l'environnement [Baker et Mayfield, 1980 ; Dobbins et al., 1987 ;

Chapitre II : Toxicité du phénol

Howard, 1989]. Les micro-organismes du sol, aérobies comme anaérobies, sont capables de l'utiliser comme substrat de croissance, bien que sa décomposition soit plus rapide en aérobiose qu'en anaérobiose [Scott et al., 1982 ; Howard, 1989]. La demi-vie signalée du phénol, du fait de la biodégradation, dans les divers types de sols, varie de 2,7 à 552 h [Alexander et aleem, 1961 ; Scott et al., 1982 ; Federle, 1988; Howard et al., 1991 ; Loehr et Mathews, 1992 ; DMER et AEL, 1996]. La demi-vie estimative du phénol dans le sol est de 170 h [Mackay et al., 1995 ; DMER et AEL, 1996]. La dégradation du phénol diminue en raison inverse de sa concentration, ce qui dénote l'inhibition du processus par le composé même [Scott et al., 1982 ; Dean-Ross, 1989].

Artiola-Fortuny et al. [1982] ont évalué les capacités d'adsorption du phénol par cinq sols et ont constaté que les deux principales propriétés qui commandaient l'adsorption sont, dans les sols minéraux, le pourcentage d'oxydes de fer et le pH. L'adsorption du phénol est plus forte lorsque le pH (forme ionisée) et la teneur en oxydes de fer sont élevés. L'adsorption ralentit la biodégradation dans les sols, bien que la sorption sur les surfaces argileuses soit réversible [Saltzman et Yariv, 1975 ; Knezovich et al., 1988]. Comme, chez le phénol, $\log K_{oc}$ et $\log K_{ow}$ sont faibles, on s'attend à une faible sorption du composé sur la matière organique. Dans les sols acides, on a signalé sa faible adsorption et sa forte mobilité [Scott et al., 1982 ; Howard, 1989].

Le phénol est sensible aux agents oxydants (notamment aux ions métalliques tels que les ions manganèse et fer) et il peut, par auto-oxydation, former des complexes colorés tels que les quinones [Rineheart, 1973 ; IPCS, 1994].

II.3.Distribution dans l'environnement

Pour avoir un aperçu des principales réactions à laquelle participe le phénol, de son cheminement d'un milieu à l'autre et de son advection (sortie d'un système) et de sa distribution générale dans l'environnement, on a construit des modèles de fugacité de la molécule [DMER et al., 1996]. On a fait tourner un modèle en déséquilibre permanent (modèle de fugacité EQC de niveau III) à l'aide des méthodes élaborées par [Mackay et al., 1991].

Chapitre II : Toxicité du phénol

Les valeurs des paramètres d'entrée étaient comme suit : poids moléculaire (94,11g); solubilité dans l'eau (88,360 mg. L⁻¹); tension de vapeur, (47 Pa); log K_{ow} (1,46); constante de la loi d'Henry (0,059 Pa. m³.mol⁻¹); demi-vie dans l'air (17 h); demi-vie dans l'eau (55 h); demi-vie dans le sol (170 h); demi-vie dans les sédiments (550 h). La modélisation posait par défaut un débit d'émission de 1000 kg/h sur 100000 km², y compris une superficie en eau de 10000 km² (20 m de profondeur). On a posé que la hauteur de l'atmosphère était de 1000 m, que les sédiments et les sols renfermaient respectivement 4 et 2 % de carbone organique et qu'ils avaient une épaisseur respective de 1 et de 10 cm. Le pourcentage estimatif de distribution prévu par le modèle ne dépend pas du débit hypothétique d'émission.

Le modèle montre que la distribution du phénol diffère selon le milieu dans lequel il est libéré. Par exemple, s'il est émis dans l'atmosphère, on en retrouve la moitié dans ce milieu, le reste surtout dans le sol. S'il est libéré dans l'eau, on le retrouve presque totalement dans ce milieu [Mackay et al., 1995; DMER et al., 1996].

On s'attendait à ces résultats, en raison de la faible valeur de la constante de la loi d'Henry et de la forte solubilité du phénol dans l'eau. L'évaluation des rejets dans l'air, par conséquent, s'est attachée aux voies d'exposition à la fois par l'atmosphère et le sol, tandis que l'évaluation des rejets dans l'eau s'est attachée à l'exposition à l'eau seulement.

En raison des courtes demi-vies de la molécule dans ces milieux, l'exposition est susceptible d'être maximale près des points de rejet [DMER et al., 1996]. L'évaluation environnementale a donc porté sur leurs parages.

II.4. Concentrations dans l'environnement

II.4.1. Air ambiant

On possède très peu de données sur les concentrations de phénol dans l'air ambiant, mais ces données montrent que les concentrations sont faibles, sauf à proximité des sources ponctuelles. Dans une étude limitée, effectuée à Windsor en 1992, dans 10 emplacements urbains et 2 ruraux, on a décelé le phénol (sans le doser avec précision) à des concentrations instantanées approximatives qui allaient de non

Chapitre II : Toxicité du phénol

décelable (limite de détection d'environ $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) à $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [OMEE, 1994]. La concentration atmosphérique ambiante de phénol était de $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, moyenne de sept échantillons d'un emplacement urbain et suburbain des États-Unis (Columbus, Ohio), en 1974 [Jones, 1976]. Dans un compte-rendu secondaire d'une surveillance exercée dans cinq emplacements urbains du comté de Santa Clara, en Californie, que l'on ne savait pas être à proximité de sources ponctuelles, on n'a pas décelé le phénol dans aucun des 22 échantillons (limite de détection : $0,25 \text{mg}/\text{m}^3$) [Hunt et al., 1988].

On a mesuré des concentrations atmosphériques de phénol quelque peu plus élevées à la faveur d'études à court terme très limitées, menées à proximité de sources ponctuelles du Canada et des États-Unis. Dans les échantillons d'air prélevés dans trois régions de l'Alberta, la plupart à proximité d'usines, les concentrations de phénol étaient comme suit :

- $6,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans deux échantillons provenant de l'emplacement d'une usine de traitement du bois,
- $476 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans deux échantillons prélevés à proximité du train transportant le bois traité immédiatement après sa sortie de la cuve de traitement-
- $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans un échantillon provenant de la rue principale d'une ville voisine,
- $16,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans un échantillon unique prélevé près d'une fabrique d'huile de colza.

Le phénol n'a pas été décelé (limite de détection non précisée) dans neuf échantillons prélevés près de deux usines de traitement du gaz [Stroscher, 1982].

D'après des études américaines effectuées entre 1974 et 1978, les concentrations de phénol, dans 83 échantillons provenant de sept régions à proximité immédiate d'usines de fabrication du phénol ou de traitement au phénol, étaient en moyenne de $106 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [Brodzinsky et Singh, 1983].

II.4.2. Air intérieur

On possède peu de données sur les concentrations de phénol dans l'air intérieur. Dans les échantillons d'air évacué, prélevés pendant deux cours dans un auditorium d'un collège de l'Iowa (États-Unis), les concentrations moyennes de phénol étaient de 18 et de $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, contre $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lorsque l'auditorium était vide [Wang, 1975]. On a décelé le phénol dans des échantillons d'air intérieur prélevés en 1992-1993 dans un immeuble à bureaux de Silver Spring (Maryland, États-Unis), où les employés

Chapitre II : Toxicité du phénol

s'étaient plaints de malaises. Le phénol était en fait, un constituant de la pâte époxydique de nivellement des parquets [Martin et al., 1994]. Les concentrations moyennes de phénol, dans les échantillons d'air, variaient alors de 12 à 78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

1060 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été décelés dans un échantillon provenant d'un secteur où on enlevait de la colle à tapis du substrat de nivellement.

Dans une étude effectuée à Zagreb (Croatie), on a dosé le phénol par colorimétrie, sur plusieurs jours, à l'intérieur et à l'extérieur de 6 immeubles à bureaux et dans 10 maternelles et 8 écoles [Kalinic et al., 1987]. La concentration moyenne de phénol à l'extérieur des immeubles à bureaux était de 51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, contre 7 à l'intérieur. Dans les immeubles aérés, la corrélation entre les concentrations de phénol dans l'air intérieur et dans l'air extérieur était plus forte que dans les immeubles climatisés, ce qui porte à croire à une origine extérieure, pour une partie considérable de la contamination de l'air intérieur. Dans l'un des immeubles à bureaux, les concentrations supérieures de phénol (moyenne : 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) peuvent avoir été dues à de récents travaux de construction (l'industrie de la construction utilise des résines de phénol-formol). Dans les maternelles, la concentration moyenne de phénol était de 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, l'été, et de 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, l'hiver, alors que dans les écoles, les moyennes étaient de 4 et de 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement, l'été et l'hiver.

II.4.3.Eau potable

L'accumulation dans les produits alimentaires est limitée. Les personnes à risques sont les fumeurs, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable, et lui donne un goût qui la rend impropre à la consommation.

Dans une étude effectuée au Canada, par exemple, le phénol a rarement été décelé dans les sources d'approvisionnement en eau potable. Dans le relevé national le plus récent, le phénol n'a pas été décelé (limite de dosage : 0,004 $\mu\text{g}/\text{L}$) dans 120 échantillons d'eau traitée prélevés entre octobre 1984 et juillet 1985 [Sithole et Williams, 1986].

Le phénol n'a été décelé que de temps en temps, à de faibles concentrations, dans les enquêtes régionales effectuées au Canada. On a décelé des traces (limite de détection : 1,0 $\mu\text{g}/\text{L}$) dans 67 des 2 022 échantillons d'eau traitée prélevés en des emplacements répartis dans tout l'Alberta, entre 1987 et 1994 [Alberta Environmental

Chapitre II : Toxicité du phénol

Protection, 1996]. Les concentrations de phénol, dans l'eau du robinet et dans l'eau ayant subi un traitement tertiaire dans des installations disséminées dans tout le Québec ayant fait l'objet d'une enquête entre 1985 et 1994 (111 échantillons en tout), variaient de moins de 0,025 à 1,1 µg/L, la plupart étant de moins de 0,4 µg/L [Riopel, 1994]. On n'a pas décelé de phénol dans trois échantillons d'eau du robinet du Toronto, en 1988 (limite de détection : 0,00004 µg/L) ou dans sept grandes marques d'eau de source embouteillée, livrée dans les foyers de Toronto (limite de détection : 0,001 µg/L) [Kendall, 1990].

II.4.4.Eaux de surface

Dans les eaux de surface d'un bout à l'autre du Canada, les concentrations naturelles de phénol et de composés phénoliques totaux sont généralement inférieures à 0,002mg/L [CCREM, 1987]. Entre 1975 et 1995, les concentrations de composés phénoliques totaux dans plusieurs milliers d'échantillons d'eaux de surface prélevés dans des emplacements éloignés de sources ponctuelles étaient généralement inférieures à 0,001 mg/L [OMOE, 1991;MOE, 1996 ; Environnement Canada, 1998]. Parce qu'on ne disposait d'aucune donnée récente sur les concentrations ambiantes de phénol dans l'eau, on s'est servi des concentrations de l'effluent final (c.-à-d. au point de rejet) comme mesure de l'exposition dans les eaux de surface à proximité des sources ponctuelles.

II.5.Toxicité

Le phénol est une substance toxique classée comme déchet dangereux et est soupçonné d'être cancérigène. Aussi, le phénol est classé onzième sur cent vingt-six composés répertoriés sur la liste des substances dangereuses identifiées par l'agence américaine de la protection de l'environnement [EPA, 2002].

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III [SFC, 2009].

Le phénol a été classé comme polluant toxique pour les hommes, les animaux, les végétaux et les microorganismes.

Les définitions des seuils de toxicité ont été actées le 20 août 2003, au sein du groupe d'experts toxicologues composé de représentants et d'experts toxicologues de

Chapitre II : Toxicité du phénol

l'INERIS, de l'INRS, de l'IRSN, de Centres Hospitalo-Universitaires et de l'Industrie et sont reprises dans la méthodologie révisée du 20 novembre 2003.

Trois types d'effets toxiques ont été définis :

- les "effets létaux" qui correspondent à la survenue de décès,
- les "effets irréversibles" qui correspondent à la persistance dans le temps d'une atteinte lésionnelle ou fonctionnelle, directement consécutive à une exposition,
- les "effets réversibles" qui correspondent à un retour à l'état de santé antérieur à l'exposition.

Les couples concentration - durée d'exposition associés à ces effets permettent de déterminer les seuils de toxicité aiguë que sont les "seuils des effets létaux" (S.E.L.), les "seuils des effets irréversibles" (S.E.I.) et les "seuils des effets réversibles" (S.E.R.) et le "seuil de perception" (S.P.).

Le "seuil des effets létaux" (S.E.L.) correspond à la concentration, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on peut observer une mortalité au sein de la population exposée. Le "seuil des effets irréversibles" (S.E.I.) correspond à la concentration, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle des effets irréversibles peuvent apparaître au sein de la population exposée.

Le "seuil des effets réversibles" (S.E.R.) correspond à la concentration, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle la population exposée peut présenter des effets réversibles.

Le "seuil de perception" (S.P.) correspond à la concentration entraînant la détection sensorielle de la substance chimique par la population exposée.

Le ministère de l'Environnement et du Développement durable et le ministère de la Santé, de la Famille et des Personnes Handicapées Français ont demandé à l'INERIS de leur proposer ces seuils de toxicité aiguë pour le phénol.

Les seuils sont élaborés par un groupe d'experts toxicologues en suivant la "Méthodologie de détermination des seuils des effets létaux, des effets irréversibles, des effets réversibles et de perception lors d'émission accidentelle d'une substance chimique dans l'atmosphère qui a été adoptée le 20 Novembre 2003 et consultable sur le site Internet de l'INERIS [www.ineris.fr].

Chapitre II : Toxicité du phénol

II.5.1. Valeurs officielles existantes

En France, l'émission accidentelle de phénol a déjà fait l'objet d'un examen [MATE, 1998]. Des seuils d'effets létaux et irréversibles font actuellement référence. Ils sont répertoriés dans les tableaux II.6 et II.7.

Tableau II.6. Seuils d'effets létaux [INERIS, 2008].

Temps (min)	SEL ₀₁	
	mg/m ³	ppm
10	1882	490
20	1329	346
30	1087	283
60	768	200
120	541	141

Tableau II.7. Seuils d'effets irréversibles [INERIS, 2008].

Temps (min)	SEI	
	mg/m ³	ppm
10	468	122
20	334	87
30	273	71
60	192	50
120	134	35

II.5.2. Toxicité Chez l'homme

Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires ; cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions [Pichard, 2005]. L'ingestion

Chapitre II : Toxicité du phénol

de 1g de phénol est létale pour les êtres humains [Stellman et al., 2005 ; Mathieu, 2002].

a) Intoxication aigue

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la surface exposée devient blanche, la douleur due à la brûlure ne se manifestant qu'avec retard en raison de l'action analgésique du produit. La faible volatilité du phénol limite les risques d'inhalation de concentration importante. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet [Gilbin, 2001].

Les symptômes apparaissent au bout de 15 à 20 minutes : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les projections de solutions concentrées de phénol au niveau des yeux provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate [Dégremont, 1996].

Le phénol présente une toxicité aiguë pour l'être humain, après exposition par voie orale et cutanée, les enfants étant plus susceptibles que les adultes [Deichmann, 1949 ; Evans, 1952 ; Lefaux, 1968 ; Griffiths, 1973 ; Lewin et Cleary, 1982 ; Allan, 1994]. Il est également très irritant pour la peau, les yeux et les muqueuses [Abraham, 1972 ; Griffiths, 1973 ; Pardoe et al., 1976 ; Schmidt et Maibach, 1981 ; Spiller et al., 1993]. Une dermatite d'irritation a suivi l'application localisée de médicaments contenant du phénol [Fisher, 1980].

b) Intoxication chronique

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges) et des troubles cutanés (eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale [Gilbin, 2001].

Chapitre II : Toxicité du phénol

II.5.3. Chez les animaux

D'après les études réalisées, le rein semble l'organe cible de la toxicité attribuable au phénol. Parmi les autres effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, il y a les transformations histopathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets néfastes sur le système nerveux [Stellman, 2005].

A de faibles concentrations de 5 à 25 mg.L⁻¹, il peut mettre en danger la vie des poissons.

Localement, le phénol exerce une action corrosive sur les tissus. C'est un irritant sévère pour la peau et les yeux. L'inhalation donne des signes d'irritation respiratoire avec toux et dyspnée. Un œdème pulmonaire retardé, de mécanisme non élucidé est habituel [INRS, 1997].

De plus, l'absorption respiratoire peut conduire à une toxicité systémique affectant le système cardiovasculaire et le système nerveux central.

L'inhalation de vapeurs de phénol provoque des symptômes aussi variés que : une respiration profuse, une soif intense, des nausées, des vomissements, des diarrhées, une cyanose, une hypotension, des douleurs abdominales, une hémolyse, des convulsions et, dans certain cas, un coma [Clayton and Clayton, 1982].

II.5.4. Chez les Végétaux

En présence du phénol et de ses dérivés, les cycles physiologiques et biologiques se trouvent fortement perturbés. On note entre autres des dysfonctionnements notamment l'inhibition du développement et de la croissance [Saidani, 2009].

II.5.5. Chaîne alimentaire

L'accumulation dans les produits alimentaires est limitée. Les personnes à risques sont les fumeurs, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable, et lui donner un goût qui la rend impropre à la consommation [Pichard et al. ,2005].

II.5.6. Organismes aquatiques

Chapitre II : Toxicité du phénol

La toxicité aiguë du phénol pour les organismes dulçaquicoles a été très étudiée. Les poissons se sont révélés sensibles à des concentrations de 5,02 mg/L (CL₅₀ : concentration létale médiane, après 96 h), dans le cas de la truite arc-en-ciel, (*Oncorhynchus mykiss*) à 85 mg/L (CL₅₀ après 2,5 h), dans le cas du carassin doré (*Carassius auratus*) [McLeay, 1976 ; Kishino et Kobayashi, 1995]. La toxicité à l'égard des invertébrés d'eau douce varie de 2 mg/L (CL₅₀ après 48 h), chez trois trichoptères et un éphéméroptère, à 2000 mg/L (CL₅₀ après 48 h), chez l'éristale (*Eristalis sp.*) [Kamshilov et Flerov, 1978].

Les algues d'eau douce sont moins sensibles que le poisson et les invertébrés à l'exposition aiguë au phénol. Les concentrations efficaces (CE) de phénol varient de 7,5 mg/L (elles inhibent alors la multiplication cellulaire), chez *Scenedesmus quadricauda*, à 1211 mg/L (CE₉₀ après 24 h : elles inhibent alors l'assimilation) chez *Scenedesmus subspicatus* [Bringmann et Kühn, 1980 ; Tisler et Zagorc-Koncan, 1995]. Les CE chez les plantes macroscopiques aquatiques et les plantes vasculaires, signalées dans les publications scientifiques, varient de 3 mg/L (après 12 à 14 j, croissance anormale) chez *Lemna perpusilla* à 1500 mg/L (CE₅₀ après 48 h, chlorose) chez *Lemna minor* [Blackman et al., 1955 ; Rowe et al., 1982].

D'après le peu de renseignements que l'on possède sur la toxicité aiguë du phénol pour les organismes marins, la sensibilité du poisson et celle des invertébrés sont semblables [Environnement Canada, 1998]. Par exemple, après une exposition de courte durée, les CE chez les poissons marins varient de 5,6 mg/L (CL₅₀ après 96 h) à 30,6 mg/L (CL₅₀ après 96 h) [Kondaiah et Murty, 1994]. Chez les invertébrés marins, les effets aigus négatifs surviennent à des concentrations variant de 32 mg/L (CL₅₀ après 96 h) à 172 mg/L (CL₅₀ après 24 h) [Key, 1981 ; Smith et al., 1994].

II.5.7. Effets atmosphériques abiotiques

Le phénol n'étant pas un composé halogéné son potentiel de destruction de l'ozone stratosphérique, sa contribution à la formation de l'ozone troposphérique et aux changements climatiques sont nuls [Bunce, 1996].

Chapitre II : Toxicité du phénol

II.6. Toxicocinétique et mécanisme d'action

Dès le contact avec la peau, le phénol est rapidement absorbé. Il en est de même dans le système digestif et dans le poumon des animaux et des humains. Une fois absorbé, il est rapidement distribué dans les tissus et éliminé sous forme de métabolites, principalement dans l'urine [Capel et al., 1972 ; Babich et Davis, 1981; Deichmann et Keplinger, 1981; Hiser et al., 1994 ; Hughes et Hall, 1995]. Le métabolisme du phénol fait principalement intervenir la conjugaison directe avec l'acide glucuronique et les sulfates de l'intestin et du foie et, dans une moindre mesure, des autres tissus. Un faible pourcentage de la dose absorbée de phénol est métabolisé en hydroquinone par les enzymes du cytochrome P450. L'hydroquinone est ensuite conjuguée aux sulfates et à l'acide glycuronique.

Chez les souris mâles et femelles, on a observé un effet toxique pour le développement, uniquement aux doses toxiques chez les mères [IPCS, 1994]. Les rats produisent plus d'hydroquinone que les humains, éliminant ainsi 21 % du phénol ingéré, marqué au ¹⁴C, sous la forme de conjugués de ce métabolite, contre 1 % chez les humains [Capel et al., 1972].

Chapitre III

Voies de dégradation du phénol

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité du phénol, un traitement efficace des eaux contaminées par ce polluant 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 [Balaji et al., 2007; Matta et al., 2008], les réactions photocatalytiques [Kidak et Ince, 2007; Melero et al., 2007], les réactions biologiques [Moussavi et al., 2009]. Les méthodes permettant de récupérer le phénol sont l'adsorption [Adak et Pal, 2006; Mukherjee et al., 2007; Mohanty et al., 2008], les séparations par membrane telles que la pervaporation [Hao et al., 2009], l'ultrafiltration [Lazarova et Boyadzhieva, 2004; Zeng et al., 2008] et l'extraction par membrane liquide [Juang et Huang, 2008].

III.1. Techniques destructives

III.1.1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés aux techniques d'oxydation avancée (TOA). Ces techniques ont connu une évolution rapide. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau.

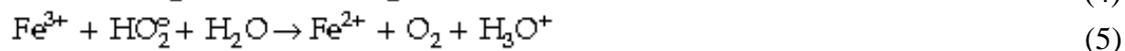
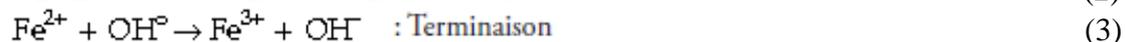
Le principe des TOA est basé sur la génération d'espèces radicalaires très oxydantes telles que, les radicaux hydroxyles HO° , responsables de la dégradation des polluants organiques.

Dans le cas de l'oxydation du phénol, on recense dans la littérature plusieurs méthodes. Nous pouvons citer, la réaction de Fenton-like [Matta et al., 2008], la réaction photo-Fenton basée sur l'utilisation simultanée de l'eau oxygénée et de rayonnements UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [Kusic et al., 2006], la réaction d'ozonation (Chedeville et al., 2007) utilisant des rayons ultraviolets ou d'ultrasons [Kidak et al., 2007] et l'oxydation électrochimique [Balaji et al., 2007]. D'autres auteurs utilisent des faisceaux d'électrons afin d'obtenir des impulsions de taux d'oxydation élevé par génération de radicaux libres (principalement radicaux hydroxyles), pour lutter efficacement contre les polluants organiques.

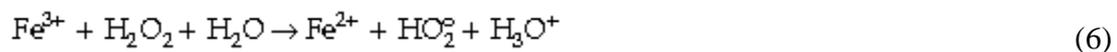
Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

a. Procédé Fenton (couplage $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$)

L'histoire de la chimie de Fenton a débuté en 1894 par une publication de Henry J. Fenton [Crini et al., 2007] concernant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'ions ferreux. Il a constaté une augmentation significative du pouvoir oxydant de H_2O_2 . Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé «réactif de Fenton» généraient des espèces radicalaires (OH° , HO_2° , etc.) très réactives vis-à-vis d'une large variété de composés organiques notamment les alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS [1934]. La réaction est du type radicalaire :



Pour de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et en milieu suffisamment acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation (réaction 1) et de terminaison (réaction 3) sont prédominantes. L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise, par contre, la réaction de propagation (réaction 2) et la formation de radical hydroperoxyde HO_2° capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition [Deng et Englehardt, 2006]. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



Une étude a été réalisée par Matta et al. [2008] en utilisant une solution aqueuse contenant du phénol de concentration 50 mg.L^{-1} en milieu neutre. Les radicaux hydroxyles HO° sont générés par le processus d'oxydation Fenton qui utilise un mélange d'ions ferreux-ferrique pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . La catalyse est réalisée en utilisant du chlorure de rouille vert

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

synthétique à des concentrations variant de 5 g.L⁻¹ à 10 g.L⁻¹. La disparition du phénol est observée lorsque le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ de concentration 155 mmol.L⁻¹ est ajouté. Environ 62% du phénol est minéralisé après 24 heures en présence de ce système. L'analyse par HPLC montre que le phénol est transformé après 1 min principalement en catéchol et en hydroquinone. Cette étude a ainsi montré que le chlorure de rouille vert favorise les réactions Fenton-like.

Les inconvénients de ce procédé sont d'une part, la génération de boues ferrugineuses et d'autre part, la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

Le réactif de Fenton possède deux caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- Les radicaux hydroxyles produits dans la réaction (1) réagissent très rapidement,
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.

b. Procédé de peroxonation H₂O₂/O₃

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles.

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO₂⁻, pKa=11,6) sur l'ozone pour former des radicaux libres (OH⁰, HO₂⁰) selon la réaction suivante [Paillardet al., 1988] :



Une fois libérés lors de la réaction de HO₂⁻ avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Figure III.1). Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale par Paillardet al. [1988]. Le pH est alors de 7,7 et le rapport H₂O₂/O₃ est égal à 0,5.

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

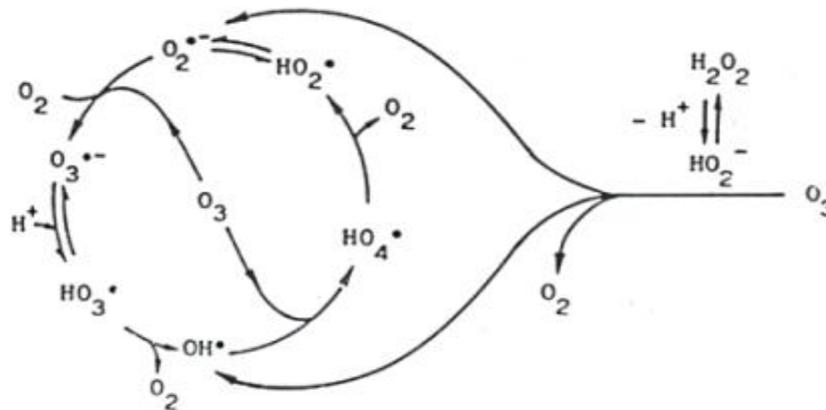


Figure III.1. : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone [Doré, 1989].

Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques [Chromostat et al., 1993; Paillard, 1994]. Ce couplage peut éventuellement être utilisé pour assurer un effet rémanent surtout en traitement de potabilisation à condition d'utiliser un excès de peroxyde. L'oxydation par O_3/H_2O_2 est insérée entre la filtration sur sable et la filtration sur charbon actif en grain (CAG). Le traitement a pour objectifs principaux d'abaisser la teneur en micropolluants (les pesticides en particulier) avant la filtration sur CAG, d'augmenter la durée de vie du CAG. L'oxydation est généralement effectuée avec des temps de séjour de l'eau dans les contacteurs d'ozone, de l'ordre de 10 min, avec une injection fractionnée à divers niveaux du contacteur d'ozonation afin de maintenir le rapport O_3/H_2O_2 optimal en tout point du réacteur. Il est à noter que la concentration résiduelle de H_2O_2 ne peut pas dépasser la valeur maximale de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ autorisée dans l'eau traitée. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation seule, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la sensibilité à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluant et les réactions parasites consommant les OH^\bullet , un défaut commun à toutes les TOA [Buxton et al., 1988; Hernandez et al., 2002]. L'avantage du système réside en sa simplicité d'utilisation et

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

son efficacité bactéricide, ce qui explique son développement à grande échelle aux États-Unis et en Europe comme étape de désinfection dans le traitement des eaux potables.

III.1.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes :

- i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader,
- ii) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 ,
- iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles

a. Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O—O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.



Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie) et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que le phénol, trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène ...etc. [Doré, 1989]. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

b. Couplage ozone/ultraviolet (O₃/UV)

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ (réaction 15) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (réaction 16). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO[°] (réaction 17). L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [Hernandez et al., 2002].



Ce couplage (O₃/UV) a été étudié notamment pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides [Ikehata et al., 2006; Lafi et Al-Qodah, 2006], les perturbateurs endocriniens [Irmak et al., 2005; Lauet et al., 2007], les composés pharmaceutiques [Gebhardt et Schroeder, 2007], le

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

nitrobenzène, le phénol [Tong et al., 2005] et les antibiotiques [Akmehmet et Otker, 2004].

c. Couplage Fenton/ultraviolet ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Une autre possibilité du processus de dégradation induit par les UV est l'utilisation d'ions métalliques comme catalyseur qui, selon l'objectif du traitement des eaux usées et des composés présents, peut améliorer l'efficacité du processus. Le procédé le plus connu est le procédé Photo-Fenton dans lequel des solutions contenant du fer sont utilisées comme catalyseur. Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer, par photolyse, le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [Sun et Pignatello, 1993].

Les procédés photocatalytiques en phases homogènes présentent, cependant, des avantages à dégrader complètement les composés organiques persistants en dioxyde de carbone, eau et sel inerte. Néanmoins, la faisabilité économique reste un des facteurs qui limite cette technique. Pour cette raison, de nombreuses recherches sont en cours afin de coupler ces techniques d'oxydation photochimique avec d'autres procédés tels que la coagulation chimique, les techniques membranaires, la filtration sur charbon actif et le traitement biologique. Ce type d'approche pourrait résoudre ainsi les limitations liées à ce traitement d'oxydation, par exemple : la forte turbidité,

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

la présence de particules solides, de métaux lourds, la forte DCO et DBO, et contribuerait sans doute à diminuer les coûts de traitement associés.

III.1.3. Procédés photocatalytiques en phase hétérogène

L'oxydation de polluants organiques par la photocatalyse hétérogène, tel que le procédé TiO_2/UV , a fait l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [Hoffmann et al., 1995]. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) :



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour le TiO_2 , la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3.02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ [Hermann, 1999]. Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées (réaction 20), des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface ($-\text{TiOH}$). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (Wen et al., 2002):



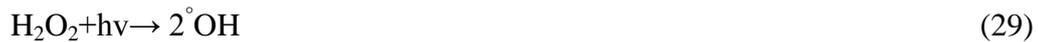
Chapitre III : Voies de dégradation du phénol



La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère les $\cdot OH$ à partir des groupes OH^- présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes:



Le radical $\cdot OH$ peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré [Ollis et al., 1991; Hua et al., 1995] :



Les entités e^-_{CB} et h^+_{VB} peuvent toutes deux contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques: entre +0.5 et -1.5V/ESH, et entre +1 et 3.5 V/ESH, respectivement [Hoffmann et al., 1995; Wen et al., 2002]. En outre, elles participent à la formation de radicaux dans le milieu. Ainsi, les trous peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par des molécules d'oxygène pour générer des radicaux $O_2^{\cdot -}$ ou du peroxyde d'hydrogène en présence de protons. Les espèces radicalaires ainsi formées jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution [Wen et al., 2002]. En fait, en

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont h^+_{VB} et $^{\circ}OH$. La dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres: la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la porosité des particules, la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la concentration en oxygène dissous, anions et cations), l'intensité du rayonnement UV, le pH de la solution et la température.

Le TiO_2 a été largement étudié à des concentrations de l'ordre de 1 à 5 g.L⁻¹. Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs (par exemple, ZnO, Fe₂O₃, CdS ou ZnS). Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé [Pelizzetti et al., 1990; Ollis et al., 1991; Tanaka et al., 1992]. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière solaire, ce qui évite l'utilisation des lampes UV ou à xénon, avec des vitesses de dégradations comparables [Herrman et al., 1999].

III.1.4. Procédés d'oxydation électrochimique

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte.

a. Oxydation anodique directe

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂;

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées [Gandiniet al., 1998; Rajeshwar et Ibanez, 1997]. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables. Par exemple, à l'anode, les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures en cyanates, les sulfures en sulfates,... etc., Calvin et Poon [1997]. Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables. Des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement comme l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA) ou le chrome (III) peuvent être oxydées par voie électrochimique directe. Plusieurs auteurs [Bockris et al., 1990; Comninellis, 1992] ont étudié les mécanismes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Par exemple, l'oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes :

1^{re} étape : Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M



2^{eme} étape : Oxydation de produits organiques R par les radicaux OH^o



où M représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et RO le produit organique oxydé.

Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries.

b. Oxydation anodique indirecte

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures, par

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

réduction de l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO, HBrO, IOH, I_3^- ou H_2O_2 . Il a été montré que ces oxydants bactéricides, notamment HClO, permettent également d'oxyder un grand nombre de molécules organiques (phénol, acides humiques, ...etc.) et inorganiques (H_2S , CN^- , Cr(VI), ...etc.) contenues dans les eaux usées.

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 industriel des techniques électrolytiques et ce, comparativement aux procédés conventionnels (chimique ou biologique). Plusieurs systèmes électrolytiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement d'effluents contaminés par divers polluants organiques (phénol, acides humiques, acides fulviques, ...etc.) et inorganiques (métaux lourds, phosphates, sulfures, fluorures, ...etc.). En revanche, très peu de procédés électrochimiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement des eaux usées municipales ou industrielles.

III.1.5. Traitement biologique

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].

a. 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]. Concernant le phénol, une voie métabolique typique est celle de l'hydroxylation du cycle aromatique permettant d'obtenir un dérivé du catéchol,

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

puis le cycle est ouvert par une ortho ou un méta oxydation, comme illustrée par la figure III.2. [Namane, 2006].

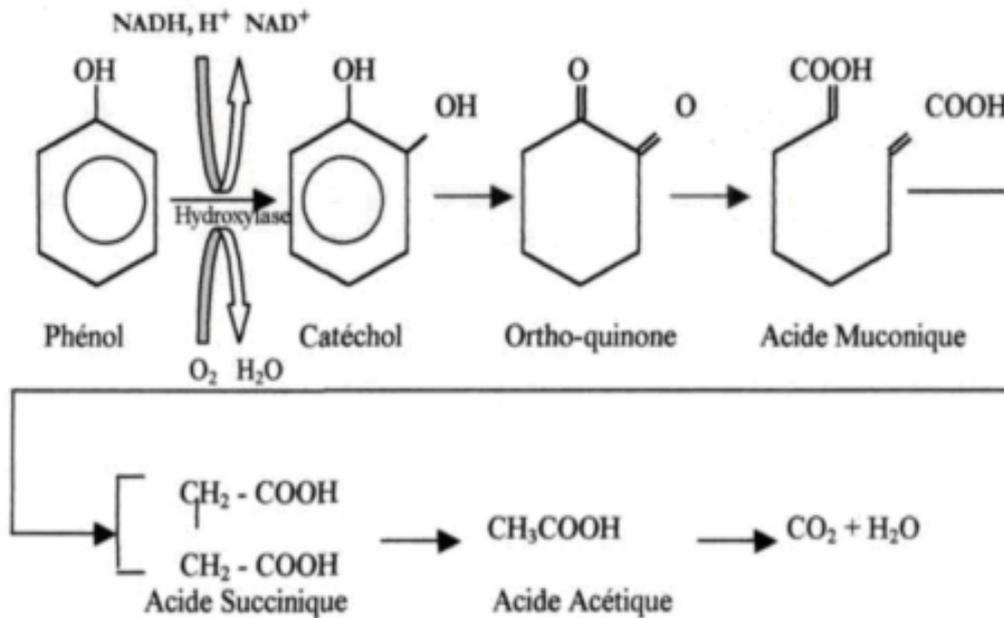


Figure III.2. : Mécanisme de la biodégradation aérobie des phénols

b. 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 engendre le plus souvent du méthane [Boudesocque, 2007].

III.2. 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].

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

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

III.2.1.Extraction liquide-liquide

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 pétrolière et pétrochimique de l'utiliser. Dans les années 60, l'extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium... contenus dans des solutions aqueuses [Teixeira, 2004].

L'extraction joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération 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.2.2. Séparation par membranes

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.

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

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. Séparation par ultrafiltration

L'ultrafiltration est utilisée pour l'élimination des différents polluants organiques, inorganiques, les métaux lourds toxiques et le phénol à partir d'une solution aqueuse en utilisant une membrane microporeuse. Selon ce principe, les monomères de tensioactifs sont introduits dans le milieu puis, les polluants dissous sous forme ionique ont tendance à se solubiliser à l'intérieur des micelles. Ces micelles, contenant les contaminants solubilisés, sont ensuite retirées par ultrafiltration [Witek, 2006].

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].

b. 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 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 largement utilisées [Krea et al., 2004 ; Kujawski et al., 2004a; Gupta et al., 2003; Ghosh et al., 2006]. L'utilisation d'une membrane PEBA (Poly Ether 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 du phénol variant entre

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

0,017 et 0,26 kg.m⁻².h⁻¹ et pour des concentrations de phénol comprises entre 3,102 et 8,103mg.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.2.3. Adsorption

Au cours de l'adsorption, des interactions entre des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) et une surface solide (adsorbants) ont lieu. Ces interactions permettent la fixation de l'adsorbat sur la surface solide.

a. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [El Azzouzi, 1999 ; Rachidi, 1994; Mechrafi, 2002].

b. Type d'adsorption

b.1. Adsorption chimique (Chimisorption)

C'est un phénomène irréversible du à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol.

b.2. Adsorption physique (Physisorption)

C'est un phénomène réversible et rapide du à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée. Ces forces sont d'origine

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

électrostatique de type "Van Der Waals". L'énergie mise en jeu, dans ce cas, est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal.mol⁻¹. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation ; en effet Puri et al. [1980] l'ont bien montré lors de l'adsorption du phénol et du paranitrophénol (C₆H₄OH-NO₂) sur charbon actif.

Le tableau III.1 met en évidence les paramètres distinctifs des deux modes d'adsorption.

Tableau III.1. : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal.mole ⁻¹	20 à 100 Kcal.mole ⁻¹
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus au moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

c. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Différents paramètres influent sur l'évolution du phénomène d'adsorption. La nature de l'adsorbant, la nature de l'adsorbât, la surface spécifique, les facteurs physiques (la température, le temps de contact ainsi que le pH) ont une influence importante sur le phénomène d'adsorption.

c.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [Guignard, 1992].

c.2. Spécificité de l'adsorption

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres, au contraire, présentent des spécificités assez marquées.

- **Nature du solide**

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constitue de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé).

Parmi les adsorbants utilisés en pratique, citons, en premier lieu, les différentes espèces de charbons, adsorbants spécialement préparés à partir de charbon de bois, d'os, etc. Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores. Ainsi, 1g de bon charbon adsorbant (charbon actif ou activé) à une surface poreuse interne de 400 à 900m².

En plus de la surface totale des pores, la nature de la porosité, c'est à dire la proportion des pores de telles ou telles dimensions, joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption.

En plus des charbons actifs, on utilise comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le silica-gel, l'alumine, le kaolin et certains Alumino-silicates. Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

800 m². g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

- **Nature du soluté**

Puisque les forces de Van der Waals sont responsables de l'adsorption, on peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. C'est effectivement le cas avec une oléfine par exemple. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons.

De même, les composés saturés sont faiblement adsorbés. L'ordre habituel d'adsorbabilité sur l'alumine est : acides et bases > alcools, thiols > aldéhydes, cétone > dérivés halogènes, esters > hydrocarbures non saturés > hydrocarbures saturés.

Pour les composés aromatiques, l'ordre d'adsorbabilité sur l'alumine pour les groupements fonctionnels suivants est : COOH > CONH₂ > OH > NH₂ > NH-CO-CH₃ > CO₂-CH₃ > N(CH₃)₂ > O-CH₂-C₆H₅ > NO₂ > OCH₃ > H.

Puisque l'enchaînement par liaison hydrogène avec l'adsorbant joue un rôle important dans l'augmentation des possibilités d'adsorption, on peut supposer qu'un enchaînement interne par liaison hydrogène, dans un composé chimique, diminue les possibilités d'adsorption.

Le charbon est particulièrement efficace pour adsorber les composés ayant des noyaux aromatiques. Au contraire, les composés aliphatiques sont généralement très faiblement retenus par celui-ci. Aussi, il est différent de la plupart des autres adsorbants et cette différence vient probablement du fait qu'il ne possède pas de groupements polaires ou de groupement pouvant participer à un enchaînement par liaison hydrogène. Seule la polarisabilité du composé est importante puisque les composés aromatiques sont généralement beaucoup plus polarisables que les composés aliphatiques [Bougdah, 2007].

En conclusion, on peut dire que chaque adsorbant a une aptitude particulière vis-à-vis d'un composé donné.

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

d. Principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs ($400.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1} \cdot 2 \cdot \text{g}^{-1}$), les zéolites ($150.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$), les gels de silice ($25.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$) et les alumines et les argiles activées (75.000 et $400.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$) [Krou, 2010].

- **Charbon actif**

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 500 à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec des pores de 10 à 60 \AA , une faible densité apparente et surtout deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur [Koller, 2009].

- **Gel de silice**

Le gel de silice présenté sous la forme de grains durs et poreux a une surface spécifique de 600 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$. La taille des pores varie de 20 à 50 \AA . Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement pour la déshydratation des gaz et des liquides mais également pour le fractionnement des hydrocarbures [Koller, 2009].

- **Alumines activées**

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à $500 \text{ m}^2/\text{g}$ avec des pores de 20 à 140 \AA . Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [Koller, 2009].

- **Tamis moléculaire**

Du groupe des aluminosilicates cristallisés, les tamis moléculaires appartiennent à la famille des minéraux connue sous le nom de zéolithes. Constituées essentiellement de AlO_4 et SiO_4 , les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme. [Koller, 2009]

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

- **Argiles activées**

On obtient les argiles activées à partir de bentonite, kaolinite et terre de Fuller. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [Koller, 2009].

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [Scrano, 1997 ; Perrat, 2001]. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels.

e. Mécanisme d'adsorption sur les argiles

L'environnement moléculaire perturbé de la surface argileuse, dû à la réduction du degré de coordination des ions par rapport à la structure interne des feuillets, donne lieu à une réactivité de surface avec les solutés présents dans la solution aqueuse. Cette réactivité produit une accumulation de matière à l'interface liquide-solide. Si aucune structure moléculaire tridimensionnelle (précipité de surface) ne se développe, ce processus d'accumulation est noté adsorption. Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés. Tout d'abord, il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations [Kim, 2001].

Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme d'adsorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexe de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatique, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion de la surface est de même signe et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge [Arfaoui, 2008].

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

f. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Ainsi, chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad (34)$$

Avec

Q_e : quantité adsorbée sur l'adsorbant par g d'adsorbant (mg.g^{-1}),

C_{eq} : concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (g.L^{-1} ou mole.L^{-1}),

C_0 : concentration initiale de l'espèce (g.L^{-1} ou mole.L^{-1}),

V : volume de solution introduit au départ (L),

m : masse d'adsorbant (g).

g. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

La Figure III.3 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

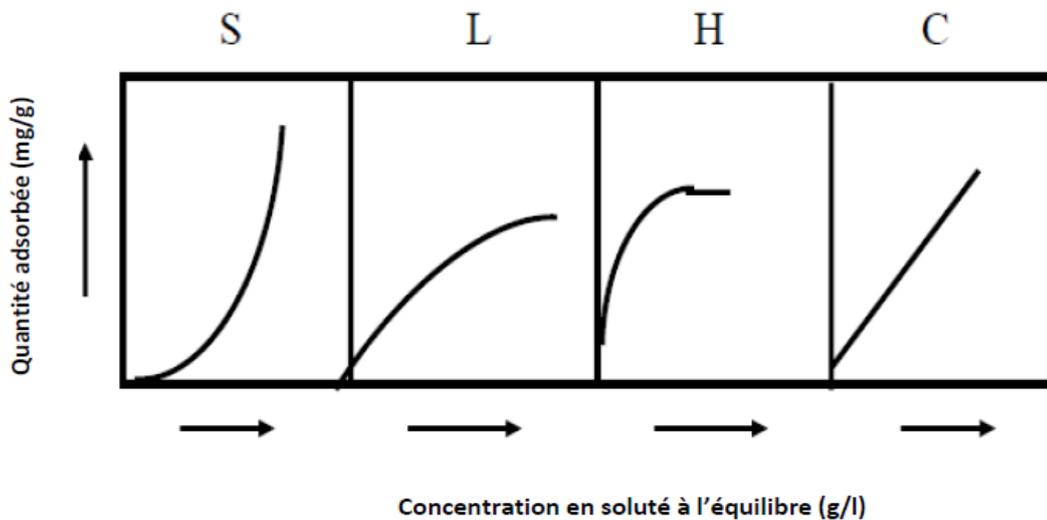


Figure III.3. : Classification des isothermes d'adsorption [Giles et al., 1960]

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [Giles et al., 1974]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté,
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente,
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface,
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels, elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [Belmouden, 2000].

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [Belmouden, 2000].

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [Belmouden, 2000].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir, etc.

h. Modélisation des Isothermes d'adsorption

• Isotherme de Freundlich [Freundlich, 1907]

En 1894, Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes caractérisés par le facteur « $1/n$ » d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = k_F \cdot C_e^n \quad (35)$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}),

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature d l'adsorbant et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln k_F + n \cdot \ln C_e \quad (36)$$

• Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [Weber et coll, 1991] :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie,
- l'adsorption se produit en monocouche,
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface,
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption),
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa et coll., 2002 ; Avom et coll., 2001]:

$$Q_e = Q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (37)$$

Avec

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

q_m : capacité d'adsorption maximale ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

C_e : concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

La linéarisation de l'équation (37) [Demirbas et coll., 2006 ; Gilles et coll., 1960]

permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de distribution $K_d = \frac{1}{b}$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (38)$$

III.3. Adsorption du phénol sur différents adsorbants

Plusieurs études ont été faites pour l'élimination du phénol en utilisant plusieurs adsorbants comme le charbon actif, zéolite, le gel de silice activé, l'alumine activée et l'argile naturelle (bentonite) ...etc.. Nous présenterons, dans ce qui suit, un bref aperçu des différents résultats obtenus

III.3.1. Charbon actif

Les recherches faites par [Maarof et Hameed, 2004] ont porté sur l'utilisation de deux sortes d'adsorbants : le NORIT actif granulaire Carbone (NAC 1240) et le NORIT charbon actif en grains D10 (NAC D10).

Ces adsorbants ont été utilisés après lavage, séchage et activation. La masse d'adsorbant a été fixée à 0.20 pour un volume de 200ml de solution.

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

Ils ont constaté que la concentration du phénol diminue fortement. En effet, après moins de 3 heures de contact près de 85% du phénol ont été éliminés dans le cas du NAC 1240 et 96% dans le cas du NAC D10. L'équilibre est atteint au bout de 24 heures. Les valeurs des constantes de Freundlich étaient plus grandes dans le cas de NAC D10 que pour le NAC 1240.

[Riaz et Abdul, 1998] ont travaillé sur un charbon actif commercial. Pour 10 mL de solution de concentration $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ avec un pH égal à 3,4, une masse de charbon actif de 0,1 g et pour un temps de contact allant de 2 à 120 minutes, ils ont observé que le processus d'adsorption est instantané et l'équilibre est atteint en quelques minutes. L'obtention rapide de l'équilibre indique la capacité élevée d'adsorption de ce charbon.

Un autre paramètre qui influe sur l'adsorption a été étudié (la quantité de charbon actif utilisé). Pour un temps de 10 minutes, une concentration en phénol de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$, ils ont fait varier la masse du charbon actif de 0,02-0,14 g. A 0,1 g de charbon actif, près de 99% de phénol ont été éliminés.

L'étude de [Saravanakumar et al., 2013] portant sur l'élimination du phénol par adsorption sur de la zéolite a montré que l'élimination du phénol était constante dans la gamme de pH allant de 3 à 6 mais elle diminuait dans la plage de pH allant de 7 à 9. Le pH optimal trouvé est gal à 5. Le temps de contact optimum était de 40 minutes. L'application des équations des isothermes de Langmuir et de Freundlich à ce type de contact a donné des coefficients de corrélation de 0,9988 et 0,9440, respectivement. Les résultats obtenus confirment une adsorption en monocouche du phénol sur la zéolite de sodium avec une capacité de sorption de 13,051 mg/L.

Des études d'adsorption du phénol sur zéolite modifiée avec FeCl_3 ont été effectuées par [Asgari et al., 2003] . Des paramètres tels que le pH, la concentration initiale et le temps de contact ont été optimisés. Ils ont observé que l'adsorption du phénol atteint un équilibre après 100 min de temps de contact. Le pH optimal est trouvé égal à 3. L'adsorption suit bien l'isotherme de Langmuir.

III.3.2. Gel de silice

Chapitre III : Voies de dégradation du phénol

[Roostaei et al., 2004] ont effectué des études sur l'adsorption du phénol sur du gel de silice (HiSiv 3000, HiSiv 1000), de l'alumine activée, du charbon actif (Filtrisorb 400). L'isotherme d'adsorption décrite par Langmuir est celle qui correspond le mieux pour l'absorption de phénol. Ils ont observé qu'avec HiSiv 1000, le plus fort taux d'adsorption a été atteint. La régénération thermique de l'adsorbant a été réalisée à 360°C. Ils ont observé que la capacité d'adsorption n'a pas été affectée après 14 régénérations de cycles.

Le gel silice a été utilisé pour synthétiser des nanoparticules par [Khanahmadzadeh et al., 2012]. Les effets de la concentration initiale, du temps de contact, du pH et de la température ont été étudiés. Une heure le temps de contact a été jugée optimale. L'adsorption augmente avec la baisse du pH.

III.3.3.L'alumine activée

L'adsorption du phénol sur l'alumine activée été réalisée par [Sabeeh, 2011]. Cinq des dérivés du phénol (m-nitrophénol, le m-aminophénol, m-hydroxyphénol, m-cresol, m-hydroxybenzoicacidetphénol) ont été utilisés. L'absorption suit l'isotherme de Langmuir. L'augmentation de température a conduit à une réduction de l'adsorbat.

L'application du procédé électrochimique a mis en évidence que l'augmentation de la tension appliquée influe positivement sur le taux d'élimination du phénol alors que le pH augmente. L'addition de carbonate de sodium réduit la vitesse d'élimination du phénol parce que c'était un piègeur de radicaux. L'addition de Fe^{2+} pourrait favoriser la dégradation de phénol principalement par la formation d' OH° . Les particules d'alumine activée pourraient être polarisées à haute tension électrique par application de la tension pulsée.

Conclusion générale

De nombreux composés organiques toxiques peuvent être retrouvés dans les eaux potables de consommation ou dans les effluents industriels tels que le phénol, ce polluant toxique qui est responsable d'effet cancérigène et mutagène, représentant ainsi une toxicité chronique pour l'environnement mais aussi pour la santé humaine.

Les Procédés d'Oxydation Avancée, malgré leur grande efficacité, ne sont pas pour autant utilisés par les industriels. Les réactions d'oxydation ne sont souvent pas complètes et ne minéralisent donc pas les polluants. Il y a donc formation de sous-produits difficilement identifiables et qui dans certains cas, peuvent être plus toxiques que les polluants traités. En effet, la réglementation de plus en plus stricte, impose la maîtrise et la connaissance de la formation de ces sous-produits et ainsi demande aux industriels soit d'optimiser leurs procédés pour minéraliser les espèces, soit de les modifier mais ces derniers hésitent à la mise en place de tels procédés.

Le traitement physique comporte plusieurs techniques non destructives qui sont basées sur les propriétés physicochimiques ; l'adsorption est l'une des techniques la plus utilisée pour la rétention du phénol.

Il existe plusieurs types d'adsorbant mais le charbon actif reste le plus communément employé. Cependant, son prix de revient élevé limite son utilisation dans les pays en voie de développement [Benguella., 2009].

Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que les argiles considérées comme de bons adsorbants naturels ; Ces matériaux très abondants dans la nature et de prix de revient peu élevé se sont avérés être de très bons adsorbants de polluants organiques notamment. C'est dans cet esprit, que nous avons tenté d'exploiter les propriétés sorptionnelles d'une argile algérienne (la bentonite) vis à vis d'un polluant très toxique qu'est le phénol. Ce travail entre dans le cadre de notre projet de fin d'études intitulé « Adsorption du phénol sur bentonite naturelle ».

Références bibliographiques

-Adak, A, et Pal, A. "Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies." *Separation and Purification Technology* ,pp256-262, (2006).

-Adán, C., Martínez-Arias, A., Malato, S, et Bahamonde, A. "New insights on solar photocatalytic degradation of phenol over Fe-TiO₂ catalysts: Photo-complex mechanism of iron lixivates." *Applied Catalysis B: Environmental* 93(1-2): 96-105,(2009).

-Amrouche .F, Biodégradation du phénol par immobilisation de bactéries : Mémoire de magister, Ecole national polytechnique d'Alger, Algérie. (2008).

-ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for phenol. U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Public Health Service, Atlanta, GA , (1989).

-Balaji, S., Chung, S. J., Thiruvengkatachari, R, et Moon, I. S. "Mediated electrochemical oxidation process: Electro-oxidation of cerium(III) to cerium(IV) in nitric acid medium and a study on phenol degradation by cerium(IV) oxidant." *Chemical Engineering Journal* 126(1): 51-57, (2007).

-Benahmed Djilali. Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé dans l'alginate de calcium. Magister, ENP, (2006) .

-Benguella B., Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, juin 2009.

-Boaventura. Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a trickling bed reactor. *Biochemical Engineering Journal* (9) 2001 ; 211-219.

-Boudesocque. N, Contribution à l'étude de plasmas d'arc immergés applications à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux, Doctorat, l'Université de Limoges, (2007).

-Caillère.S : Minéralogie des argiles, 1ère édition, Masson, Paris, (1963).

-Chiou, C-H., Wu, C-Y, et Juang, R-S. "Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process." Chemical Engineering Journal 139(2): 322-329, (2008).

-D. Abd-El-Haleem, U. Beshay, A.O. Abdelhamid, H. Moawad, S. Zaki. Effect of mixed nitrogen sources on biodegradation of phenol by immobilized *Acinetobacter* sp. Strain W-17. African Journal of Biotechnology, (2003).

-Degremont E.G. Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux: Etude préliminaire. Thèse De Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France. (1996).

-Deichmann, W.B. et M.L. Keplinger. Phenols and phenolic compounds, dans Patty's industrial hygiene and toxicology, G.D. Clayton et F.E. Clayton, éd. John Wiley and Sons, New York, (1981).

-Didier.G, Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, 217p(1972).

-EPA, Environmental Protection Agency (EPA), Manual Report for List of Chemical Priority, USA, (2002).

-ETSC. "Seuils de toxicité aiguë-phénol." Expertise Toxicologique des Substances Chimiques, (2008).

-Fedorak.M.P et E. S. Hurdey, « aerobic treatment of phenolic coal conversion wastewater in semi continuous cultures », Wat. Res., V 20, (1986), pp. 113-122.

-Frumkin.H, Gerberding .J.L. Toxicological Profile for Phenol. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, United States Public Health Service, Atlanta, Georgia, 2008, 269 p.

-G. Gonzalez, G. Herrera, M. T. Garcia, M. Pena. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida*. *Bioresource Technology* (80) 2001 ; 137-142.

-GILBIN.R, Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité. Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan,Hérault, France). L'Université de Genève,(2001).

-Griffiths, G.J.. « Fatal acute poisoning by intradermal absorption of phenol. » (1973).

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

-Hiser, B.E. Kroppscott, R.J. McGuirk et J.S. Bus. 1994. Pharmacokinetics, metabolism and distribution of ¹⁴C-phenol in Fischer 344 rats after gavage, drinking water and inhalation exposure. Toxicology Research Laboratory, Dow Chemical Company, Midland (Michigan), (1994).

-Howard, P., R. Boethling, W. Jarvis, W. Meylan et E. Michalenko.. Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publishers, Boca Raton (Floride). (1991).

-Howard, P.H. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Volume 1. Large production and priority pollutants. Lewis Publishers, Boca Raton (Floride),(1989). 476 p.

-Hunt, W.F., Jr., R.B. Faoro, W. Freas, A.B. Hudischewskyj et A.K. Pollack. 'The Environmental Protection Agency Interim Data Base for Air Toxic Volatile Organic

Chemicals. Office of Air and Radiation', Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park (Caroline du Nord), and Systems Applications, Inc., San Rafael (Californie), 1988.

-Hwang, H., R.E. Hodson et R.F. Lee. 1986. « Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water. » Environ. Sci. Technol. (1986).

-INERIS, Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, (2005). <http://www.ineris.fr>.

-INRS. "Fiche Toxicologique." Institut National de Recherche et de Sécurité, (2008).

-IPCS , International Programme on Chemical Safety/Programme international sur la sécurité des substances chimiques). 1994a. Environmental Health Criteria 161: Phenol. Organisation mondiale de la santé, Genève. 151 p.1994.

-J. L., Bodalo A., Gomez E., Bastida J., Hidalgo A. M. and Gomez M. (2006), Immobilization of peroxidases on glass beads: An improved alternative for phenol removal. Enzyme and Microbial Technology **39**(5): 1016-1022.

-J. M. Mathieu, 2002, Phénol, Acétone, α -Méthylstyrène, Techniques de l'ingénieur, J 6490.

-Jones, P.W. 1976. « The analysis of ambient Denver air for organic vapors including carcinogenic POM compounds. » Dans : P.A. Russell (éd.), (1976).

-Juang, R-S, et Huang, W-C. "Use of membrane contactors as two-phase bioreactors for the removal of phenol in saline and acidic solutions." Journal of Membrane Science 313(1-2): 207-216, (2008).

-Kalinic, N., K. Segal, J. Hrsak et A. Sisovic. « Phenol levels in indoor air. » Volume 1. Institut pour l'hygiène de l'eau, du sol et de l'air, Berlin (Allemagne de l'Ouest), p. 235-238,(1987).

- Kamshilov, M.M. et B.A. Flerov. 1978. « Experimental research on phenol intoxication of aquatic organisms and destruction of phenol in model communities. », (1978).
- Karaokcu.A, Santé Canada, Ottawa, (1994).
- Kendall, P.R.W. 1990. The quality of drinking water in Toronto: a review of tap water, bottled water and water treated by a point-of-use device. Bureau de la protection de l'environnement, Service de la santé publique, ville de Toronto (Ontario).
- Kidak, R, et Ince, N. H. "Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol." *Journal of Hazardous Materials* 146(3): 630-635, (2007).
- Kishino, T. et K. Kobayashi. « Relation between toxicity and accumulation of chlorophenols at various pH, and their absorption mechanism in fish. »: (1995)
- Knezovich, J.P., J.M. Hirayabashi, D.J. Bishop et F.L. Harrison. « The influence of different soil types on the fate of phenol and its biodegradation products. », (1988).
- Kondaiah, K. et A.S. Murty. 1994. « Avoidance behavior test as an alternative to acute toxicity test. », (1994).
- KUJAWSKI W. RATAJCZAK P. CAPALA O. Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater, *Separation and Purification Technology* 40(2), 2004, p 123-132.
- Kusic, H., Koprivanac, N., Bozic, A. L, et Selanec, I. "Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study." *Journal of Hazardous Materials* 136(3): 632-644, (2006).
- Lazarova, Z, et Boyadzhieva, S. "Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules." *Chemical Engineering Journal* 100(1-3): 129-138, (2004).

- Lefaux R. 1968. Practical toxicology of plastics. Traduit par Scripta Technica Ltd. Édition anglaise publiée par P.P. Hopf. London Life Books Ltd.(1968).
- Lewin, J.F. et W.T. Cleary. 1982. « An accidental death caused by the absorption of phenol through the skin. », (1982).
- Liste des substances d'intérêt prioritaire, 1999 ,rapport d'évaluation pour le phénol, loi canadienne sur la protection de l'environnement, p.5.
- Loehr, R.C. et J.E. Mathews. « Loss of organic chemicals in soils: pure compound treatability studies. », (1992).
- Mackay ,W.-Y. Shiu et K.-C. Ma. 1995. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume IV. Lewis Publishers of CRC Press Inc., Boca Raton (Floride).
- Martin, J.W., F.R. Guenther, T. Nguyen, W.S. Liggett et E. Byrd.. Source of phenol emissions affecting the indoor air of an office building. Building Materials Division, National Institute of Standards and Technology (BFRL), (1994).
- Martinez.D, L. Giraldo, J.Pirajàn, Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons, Journal of Hazardous Materials,(2009).
- Matta, R., Hanna, K, et Chiron, S. "Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH." Separation and Purification Technology 61(3): 442-446, (2008).
- McLeay, D.J. « A rapid method for measuring the acute toxicity of pulp mill effluents and other toxicants to salmonid fish at ambient room temperature. », (1976).
- Melero, J. A., Calleja, G., Martinez, F., Molina, R, et Pariente, M. I. "Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet

peroxidation of phenolic aqueous solutions." *Chemical Engineering Journal* 131(1-3): 245-256, (2007).

-Mohanty, K., Das, D, et Biswas, M. N. "Treatment of phenolic wastewater in a novel multistage external loop Airlift reactor using activated carbon." *Separation and Purification Technology* 58(3): 311-319, (2008).

-MOUSSAOULS, Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, pp2, 2012.

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

-Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, M, et Fan, M. "Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal." *Chemical Engineering Journal* 129(1-3): 133-142, (2007).

-Namane .A, Adsorption-biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur charbon actif en grain, Doctorat, ENP, (2006).

-OMEE (Ontario Ministry of Environment and Energy/ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario). 1994. Windsor air quality study: TAGA 6000 survey results. Rapport préparé pour le Comité de la qualité de l'air de Windsor.

-Pardoe, R., R.T. Minami, R.M. Sato et S.L. Schlesinger. 1976. « Phenol burns. » *Burns* 3: 29-41.

-Percheron G. Dépollution carbonée et azotée d'un effluent industriel riche en sulfate: in *Sciences des aliments* ,(1997).

-PERRIN Robert et SCHARFF Jean-Pierre, *Chimie Industrielle* 2nd tirage, Masson, Paris, 1078 p. ISBN 2-225-84037-7,(1995).

-Pichard. A, Phénol. INERIS - fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques,(2005).

-PICHARD. A, BISSON. M, DIDERICH. R et al. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2nd édition, 2005.

-Reardon.K.F, D. C. Mosteller, J. Bull Rogers, N. M. Duteau, K-H. Kim. Biodegradation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures by pure and mixed bacterial culture.Environmental Health Perspectives , (2002).

-Riopel, A. Communication personnelle avec Rose Gomes, Section des substances prioritaires, Direction de l'hygiène du milieu, Santé Canada. Ministère de l'Environnement du Québec, Division des eaux de consommation, (1994).

-Rowe, E.L., R.J. Ziobro, C.J.K. Wang et C.W. Dence. « The use of an alga *Chlorella pyrenoidosa* and a duckweed *Lemna perpusilla* as test organisms for toxicity bioassays of spent bleaching liquors and their components. » Environ. Pollut. (Ser. A) 27: 289-296,(1982).

-SAIDANI. N. Modélisation de la biodégradation du phénol dans l'eau en batch par application des plans d'expériences. Mémoire Génie de l'environnement. Alger : ENP, 2009, 96 p.

-Saltzman, S. et S. Yariv « Infrared study of the sorption of phenol and p-nitrophenol by Montmorillonite. » Soil Sci. Soc. Am. Proc.(1975).

-Scott, H.D., D.C. Wolf et T.L. Lavy. « Apparent adsorption and microbial degradation of phenol by soil. », (1982).

-Scully, F.E., Jr. et J. Hoigné. « Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water. ». (1987).

- SFC. "Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux." Société Française de Chimie, 8eme Edition, (2009).
- Shiu, W.-Y., K.-C. Ma, D. Varhanickova et D. Mackay. 1994. « Chlorophenols and alkylphenols: a review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment. » *Chemosphere* 29: 1155-1224.
- Silva, A. M. T., Nouli, E., Xekoukoulotakis, N. P, et Mantzavinos, D. "Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂ -assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters." *Applied Catalysis B: Environmental* 73(1-2): 11-22, (2007).
- Sithole, B.B. et D.T. Williams« Halogenated phenols in water at forty Canadian potable water treatment facilities. » ,(1986).
- Stellman J.M, C. Dufresne, 2005, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Genève : Organisation internationale du travail, vol. 4.
- Stroscher, Trace organic compounds in the atmosphere near industrial development. Centre Kananaskis de recherche sur l'environnement, Université de Calgary, (1982).
- Tisler, T. et J. Zagorc-Koncan. 1995. « Relative sensitivity of some selected aquatic organisms to phenol. » pp717-723, (1995).
- Van Dusen, J. Ambient air quality guidelines for phenol. CAS: 108-95-2. Section de la gestion de la qualité de l'air, ministère de l'Environnement du Manitoba, (1996).
- Wang, T.C. « A study of bioeffluents in a college classroom. » *ASHRAE Trans*, (1975).
- Zeng, G-M., Xu, K., Huang, J-H., Li, X., Fang, Y-Y, et Qu, Y-H. "Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane." *Journal of Membrane Science* 310(1-2): 149-160, (2008).