



Analyse des sous-produits de chloration dans une filière de biodénitrification sur substrat ligno-cellulosique naturel (Analysis of by-products of chlorination in a biodenitrifying line on a natural lignocellulose substrate)

R., Fdil^{1,*}, J. Morvan², E. K. Lhadi³, A. Mouzdahir¹

¹Laboratoire de Chimie Bioorganique, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20. EL Jadida-Maroc.

²E.N.S.C.R. Avenue du Général Leclerc 35700 RENNES-Beaulieu-France.

³Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20. EL Jadida-Morocco.

Received 11 June 2011, Revised 30 Apr 2012, Accepted 30 Apr 2012.

*Auteur correspondant, Email : fdilrabia@yahoo.fr , Tel. +212 661 487 959, Fax. +212 523 342 187

Abstract

The highest levels of nitrates in wells are generally found in areas where agricultural activities are more intense. Thus, in areas of coastal cultures of Doukkala (Province of El Jadida, Morocco) nitrate concentrations of groundwater intended for human consumption exceeds the permissible level for drinking water and sometimes reach levels of 100 to 400 mg / L. The nitrate removal of this water can be achieved either by biological treatment or by physical-chemical treatment. For this purpose, a heterotrophic biodenitrifying / chlorination line has been developed at the Laboratory. However, this conventional line is insufficient to meet the requirements of the World Health Organization (WHO). The addition of an aeration followed by filtration on granular activated carbon-sand has reduced these recurring problems. Moreover, analyzes carried out previously on the phenolic extracts from the substrate, groundwater and treated water (denitrified, aerated and filtered) revealed the presence of phenolic compounds with high chlorine consumption. Some of them are derivatives of lignin constituent of natural substrate. The others are micro-pollutants from the effluent to be treated or formed in the reactor.

The aim of this work is to identify the by-products of interaction between chlorine (used for disinfecting denitrified and filtered water) and the organic matter present in denitrified and filtered water. For this purpose two chlorination tests were conducted in parallel. The first test was conducted on commercial phenolic compounds previously identified in the substrate and / or may be present in treated water: p-cresol, 4-ethylphenol, 4-tert-butylphenol, 2,4-di-tert-butyl phenol ; 3,5-di-tert-butylphenol; 2,6-di-tert-butylphenol and 2,4,6-tri-tert-butylphenol. The second test was conducted on denitrified filtered water after chlorine disinfection. The chlorination by-products were extracted with dichloromethane and analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC / MS).

For commercial phenolic compounds, the by-products of chlorination identified are chlorophenols, oxygenated and / or chlorinated benzene derivatives and aliphatic oxygenated compounds.

For treated water, chlorinated aliphatic hydrocarbons such as 1-chloro-hexadecane and 1-chloro-octadecane have been identified.

Keywords: heterotrophic biodenitrification; chlorination; 4-ethylphenol, chlorophenol, 1-chlorohexadecane; GC / MS.

Résumé

Les teneurs les plus élevées en nitrates dans les puits se retrouvent généralement dans les régions où les activités agricoles sont plus intenses. Ainsi, dans les zones de cultures du littoral des Doukkala (Province

d'El-Jadida, Maroc) les concentrations en nitrates des eaux souterraines destinées à la consommation humaine dépassent le seuil admissible de potabilité et atteignent parfois des teneurs de 100 à 400 mg/L. L'élimination des nitrates de ces eaux peut être réalisée soit par des traitements biologiques, soit par des traitements physico-chimiques. A cet effet, une filière de dénitrification hétérotrophe/chloration a été mise au point au laboratoire. Cependant, cette filière conventionnelle est insuffisante pour satisfaire aux exigences de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). L'ajout d'une aération suivie d'une filtration sur charbon actif en grains-sable a permis de réduire ces problèmes récurrents. Par ailleurs, les analyses effectuées antérieurement sur les extraits phénoliques provenant du substrat, des eaux souterraines et des eaux traitées (dénitrifiées, aérées et filtrées) ont révélé la présence de composés phénoliques de forte consommation en chlore. Certains d'entre eux sont des dérivés de la lignine constitutive du substrat naturel. Les autres sont des micropolluants provenant de l'effluent à traiter ou formés dans le réacteur.

L'objectif de ce travail est d'identifier les sous-produits d'interaction entre le chlore (utilisé pour la désinfection des eaux dénitrifiées et filtrées) et la matière organique présente dans les eaux dénitrifiées et filtrées. A cet effet deux essais de chloration ont été menés en parallèle. Le premier essai a été effectué sur des composés phénoliques commerciaux identifiés précédemment dans le substrat et/ou éventuellement présents dans les eaux traitées : p-crésol ; 4-éthylphénol ; 4-tert-butylphénol ; 2,4-di-tert-butyl phénol ; 3,5-di-tert-butylphénol ; 2,6-di-tert-butylphénol et 2, 4, 6-tri-tert-butylphénol. Le second essai a été mené sur les eaux dénitrifiées filtrées après désinfection par le chlore. Les sous-produits de chloration ont été extraits par le dichlorométhane puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG / SM).

Pour les composés phénoliques commerciaux, les sous-produits de chloration identifiés sont des chlorophénols, des dérivés de benzène oxygénés et/ou chlorés et des composés aliphatiques oxygénés.

Pour les eaux traitées, des hydrocarbures aliphatiques chlorés notamment le 1-chloro-hexadécane et le 1-chloro-octadécane ont été identifiés.

Mots clés : Dénitrification hétérotrophe ; chloration; 4-éthylphénol ; chlorophénols ; 1-chlorohexadécane ; couplage CG/SM.

1. Introduction

La présence de concentrations élevées en nitrates dans l'eau représente un danger potentiel aussi bien pour la santé humaine (méthémoglobinémie, cancer) que pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques (eutrophisation) [1-4]. Aussi, l'augmentation régulière de la teneur en nitrates des eaux superficielles et souterraines [5] et l'application des critères de l'Organisation Mondiale de la Santé [6] préconisant une valeur guide de 50 mg/L en nitrates, ont contribué à la mise en place d'une politique de gestion des ressources basée sur des mesures préventives et curatives [7-10].

Dans certaines régions agricoles du Maroc, en particulier dans la zone côtière du littoral des Doukkala, la situation est alarmante voire critique : les concentrations en nitrates des eaux souterraines destinées à la consommation humaine dépassent le seuil admissible de potabilité (50 mg/L) et atteignent parfois des teneurs de 100 à 400 mg/L ; ces taux sont des paramètres déclassant qui, en absence d'action préventive pour limiter les apports azotés par l'agriculture et/ou mettre en place des périmètres de protection des points de prélèvement d'eau, obligent les gestionnaires des ressources à adopter d'autres solutions dont le traitement de l'eau.

A cet effet, les études menées au Laboratoire de l'eau et de l'environnement [11-12] ont permis de développer un procédé économiquement viable, de biodénitrification hétérotrophe sur substrat ligno-cellulosique, notamment la canne de Provence : l'unité pilote est un réacteur à flux horizontal ; l'eau souterraine est dénitrifiée par passage dans un bassin fermé où se développent des conditions anoxiques ; le substrat de garniture est un mélange à 40% de tige de canne broyée, dans le mélange canne / sable ; l'effluent dénitrifié en sortie du bassin dénitrifiant est réoxygéné dans un bassin d'aération ; la biomasse éventuellement entraînée dans l'effluent est éliminée par une étape de filtration ; le milieu filtrant est constitué d'une colonne en verre garnis d'une couche de charbon actif en grains sur une couche de sable.

Les analyses fines effectuées antérieurement [13] sur les micro-polluants organiques contenus dans les eaux biodénitrifiées ont révélé la présence entre autres de composés phénoliques de forte consommation en chlore. Sur les eaux dénitrifiées brutes, les résultats obtenus ont montré la présence d'une diversité de composés phénoliques forts consommateurs de chlore. Certains d'entre eux sont des dérivés de la lignine constitutive

de la canne de Provence, les autres sont des micro-polluants d'origine anthropique de l'effluent à traiter ou formés dans le réacteur. L'aération des eaux dénitrifiées brutes semble favoriser l'élimination partielle des précurseurs, notamment à structures phénoliques, probablement par biodégradation. En effet sur l'extrait phénolique des eaux aérées, très peu de produits aromatiques ont été identifiés, les composés extraits sont pour la plupart des hydrocarbures linéaires saturés et des dérivés d'acides gras de consommation en chlore faible. Après passage sur charbon actif-sable (CAG/sable), on observe une amélioration notable de la qualité de l'eau produite et une diminution beaucoup plus importante des sites consommateurs de chlore vraisemblablement dues à la biodégradation et à l'adsorption des précurseurs de trihalométhanes (THM) sur le matériau filtrant.

Notre souci compte tenu des travaux antérieurs [12-13] est de nous assurer de la non présence, dans les eaux dénitrifiées filtrées, d'organochlorés (en dehors des THM) peu volatils particulièrement les chlorophénols qui pourraient *a priori* résulter de la réaction entre le chlore, lors de l'étape de désinfection des eaux filtrées, et les structures phénoliques éventuellement présentes dans ces eaux mais non identifiées dans le cadre des études antérieures [13]. Notre objectif est donc d'appréhender les sous-produits d'interactions entre le chlore et la matière organique présente dans les eaux biodénitrifiées filtrées. A cet effet, nous examinons dans ce travail la nature des sous-produits non volatils de désinfection obtenus dans un premier temps par chloration de composés synthétiques à base de phénols, contenus dans le substrat pour la biomasse dénitrifiante et susceptibles d'être présents dans les eaux biodénitrifiées (p-crésol ; 4-éthylphénol ; 4-tert-butylphénol ; 2,4-di-tert-butyl phénol ; 3,5-di-tert-butylphénol ; 2,6-di-tert-butylphénol et 2,4,6-tri-tert-butylphénol), puis dans un second temps, par chloration des eaux biodénitrifiées filtrées sur CAG/sable.

2. Détails expérimentaux

L'analyse de composés présents à l'état de traces (de l'ordre du nanogramme par litre) exige beaucoup de précautions dans la préparation du matériel et dans la manipulation des échantillons au laboratoire. Afin d'éviter toute contamination extérieure :

- tous les produits chimiques utilisés sont de qualité pure pour analyse ;
- tous les solvants utilisés au cours du traitement chimique des échantillons, sont de qualité pure pour analyse et sont distillés deux fois ;

Toute la verrerie utilisée lors des expériences de chloration a été soigneusement lavée au mélange sulfochromique puis rincée avec de l'eau bidistillée. Elle a été ensuite stockée dans une solution diluée d'eau de Javel (100 mg Cl_2/L) puis rincée à l'eau bidistillée juste avant utilisation. Les solutions filles d'hypochlorite de sodium ont été fraîchement préparées, avant chaque expérience, à partir d'une solution commerciale d'eau de Javel à 12° chlorométriques.

2.1. Chloration et extraction des échantillons

Les travaux antérieurs effectués au laboratoire ont porté entre autres sur la détermination de la demande en chlore des eaux dénitrifiées filtrées [12-13] et de solutions synthétiques [13] composées d'eau bidistillée tamponnée à $\text{pH} = 7,38$ contenant 5 mg/L de composé phénolique pur dissout dans 1 mL de méthanol. Les composés phénoliques (Aldrich) étudiés sont les suivants : p-crésol ; 4-éthylphénol ; 4-tert-butylphénol ; 2,4-di-tert-butyl phénol ; 3,5-di-tert-butylphénol ; 2,6-di-tert-butylphénol et 2, 4, 6-tri-tert-butylphénol. Pour cette étude, 1 litre de solution à $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L de composé phénolique et /ou d'eau dénitrifiée filtrée ont été chlorés légèrement au dessus du point critique [13-14]. Après un temps d'incubation de 24 heures, les échantillons chlorés ont subi le traitement suivant : Ils sont additionnés de sulfite de sodium à 0,2 mol/L (5 mL/ 100 mL d'échantillon) pour neutraliser le chlore résiduel éventuellement présent dans la solution [15] puis sont extraits au dichlorométhane après acidification à $\text{pH} < 2$ par H_2SO_4 à 25 %. Les extraits, séchés sur Na_2SO_4 anhydre sont ensuite concentrés puis évaporés à sec à 30°C, à l'aide d'un évaporateur rotatif [16].

2.2. Analyses qualitatives des sous-produits non volatils de chloration

Les sous-produits de chloration ainsi obtenus ont été analysés en couplage CG /SM sur un appareil HP 5890 connecté à un spectromètre de masse HP 5972 et séparation sur colonne capillaire HP5 (Hewlett Packard) (30 m x 0.25 mm) ; Les conditions de séparation utilisées sont les suivantes :

- détecteur : 320°C,
- injecteur : 280°C,
- four : 60°C (2 min) \longrightarrow 270°C (15 min) à raison de 5°C min^{-1} ,
- gaz vecteur : He, débit 1 mL/min,

- volume injecté : 1 μ L.

Les conditions de couplage sont les suivantes :

- température de la source : 170°C,
- température de l'interface : 280°C.

3. Résultats et discussion

3.1. Cas de composés phénoliques purs

Les sous-produits de chloration identifiés après analyse des chromatogrammes (Fig. 1-7) sont donnés dans le tableau 1. Comme on peut le constater, il s'agit principalement de chlorophénols, de dérivés de benzène oxygénés et/ou chlorés ainsi que de composés aliphatiques oxygénés.

Selon Rook [17], les composés aromatiques ont des réactivités avec le chlore très variées suivant la nature des substituants présents sur le cycle ; sauf réactivité propre des substituants, l'attaque initiale du chlore sur les cycles aromatiques est une attaque électrophile sur les atomes de carbone de plus forte densité électronique. Cette réaction se produit d'autant plus facilement lorsque le noyau aromatique est activé par des substituants donneurs d'électrons (cas des composés phénoliques étudiés dans ce travail). Il en résulte la formation de dérivés aromatiques polychlorés qui, le plus souvent, évoluent vers la production de composés aliphatiques oxygénés et/ou chlorés.

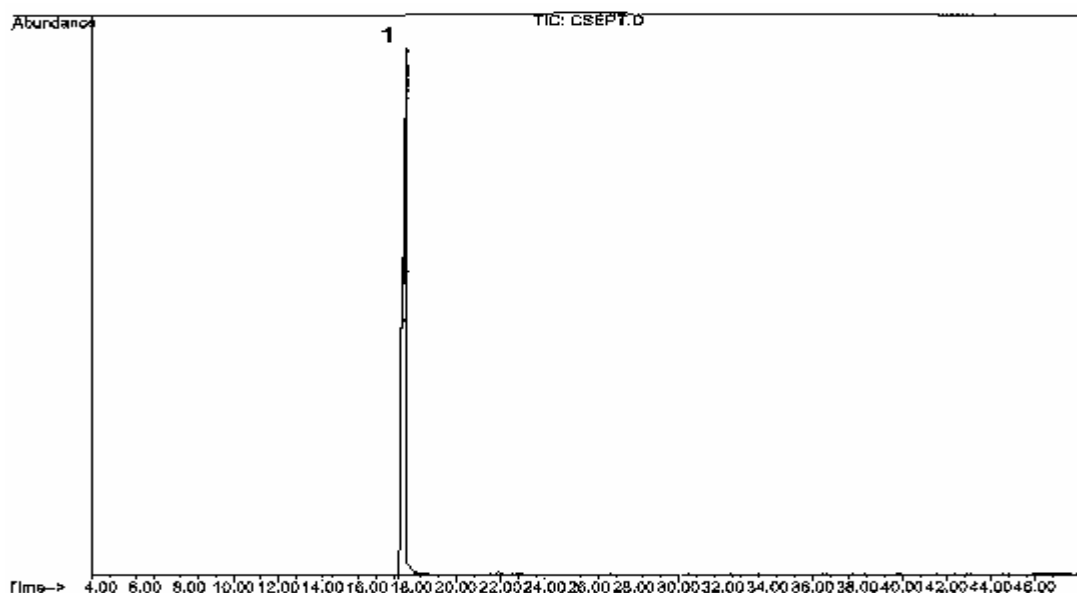


Fig. 1 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration du p-crésol

Quoique que tous les mécanismes de ces réactions ne sont pas encore connus [18] et que certains font encore l'objet de contestations (cas du résorcinol), Ces données bibliographiques permettent d'expliquer aisément les réactions de substitution électrophiles par le chlore observées en positions ortho et/ou para pour tous les composés phénoliques étudiés sauf pour le 4-tert-butylphénol qui semble échapper à cette règle. Les résultats du tableau 1, en particulier ceux concernant le 4-tert-butylphénol mais également le 2,4-di-tert-butylphénol et le 3,5- di-tert-butylphénol sont surprenants car la formation de dérivés benzéniques dichlorés notamment le 2,4-di-chloro-tert-butylphénol et le 2,4-di-chloro-éthylbenzène semble impliquer des réactions de rupture de la liaison C-O. En fait, les réactions observées avec les alcools, comportant la rupture de la liaison C-O, sont beaucoup plus difficiles, ou mêmes impossibles, avec les phénols [19] car d'une part, cette liaison (non double mais plus que simple) est renforcée par la délocalisation.

D'autre part, comme dans le cas des alcools, sa rupture nécessite la fixation préalable d'un électrophile (H^+ , etc ...) sur un doublet de l'oxygène. Cette fixation est toutefois défavorisée pour les raisons suivantes:

- le déficit sur l'oxygène (charge δ^+) diminue l'affinité d'un électrophile pour lui ;
- la fixation de cet électrophile immobiliserait l'un des doublets et diminuerait les possibilités de délocalisation ainsi que le gain de stabilité qu'elle procure.

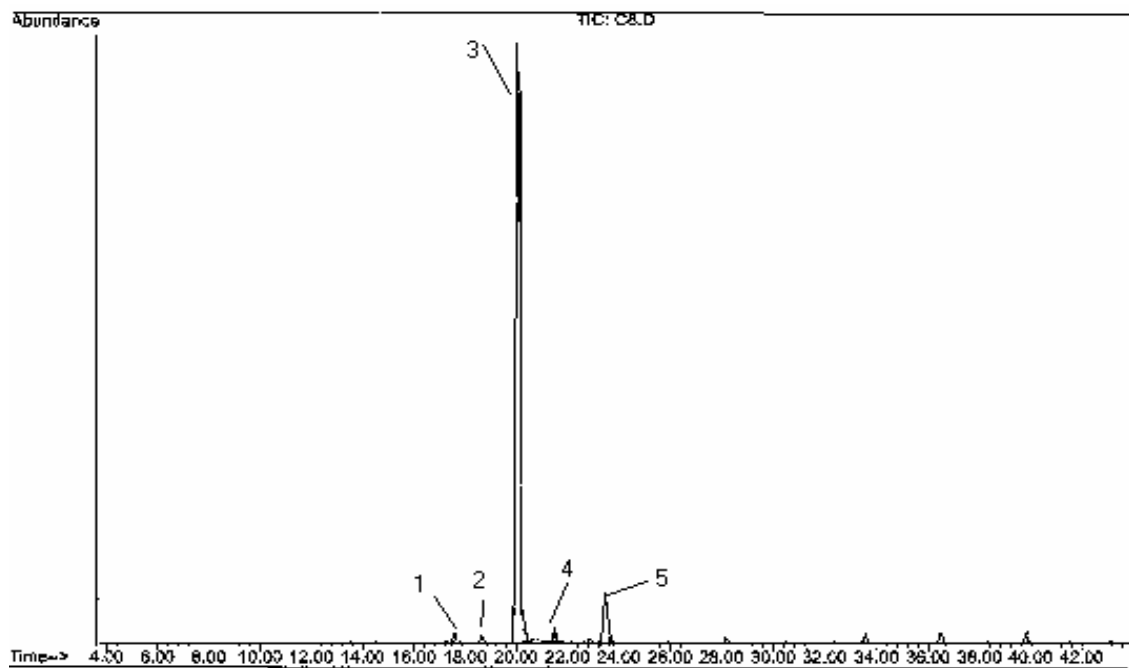


Fig. 2 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration du 4-éthylphénol

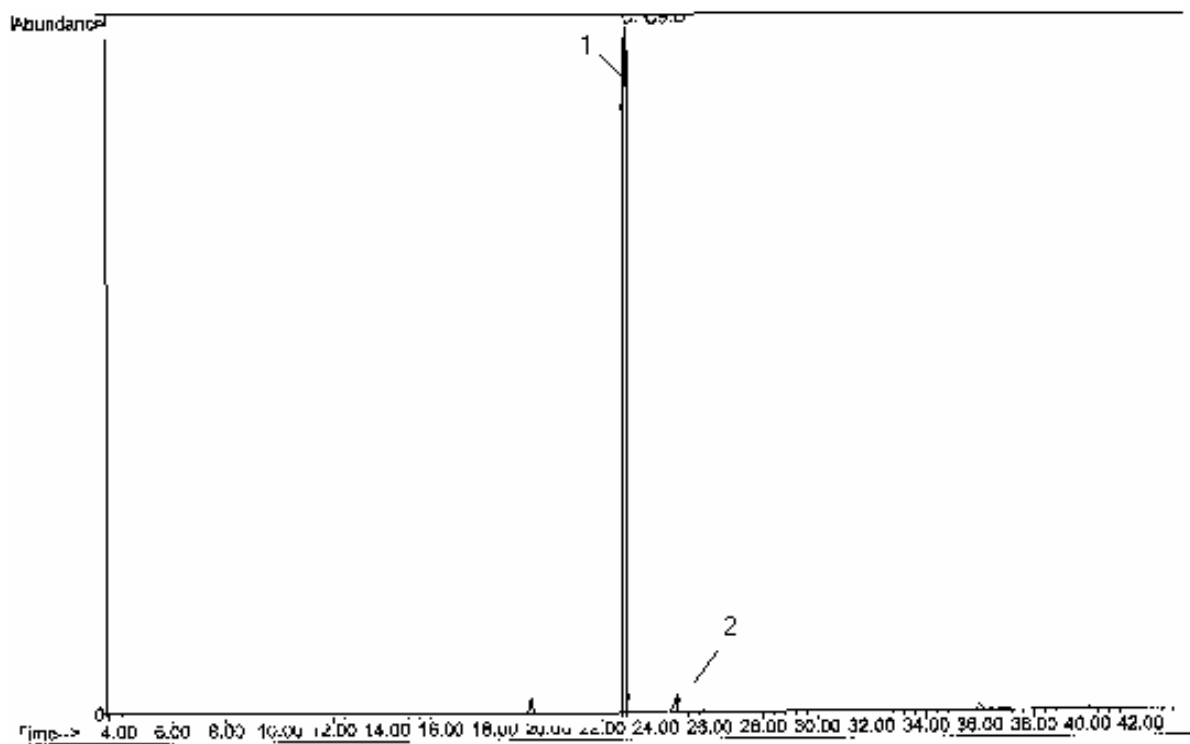


Fig. 3 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration du 4-tert-butylphénol

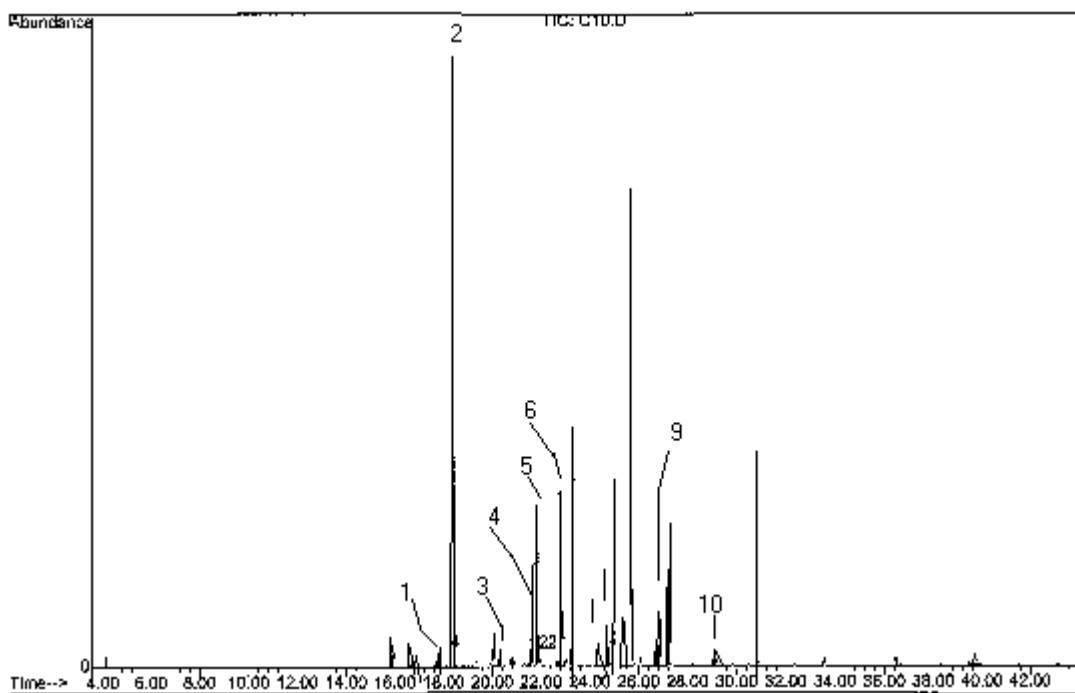


Fig. 4 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration du 2,4-di-tert-butylphénol

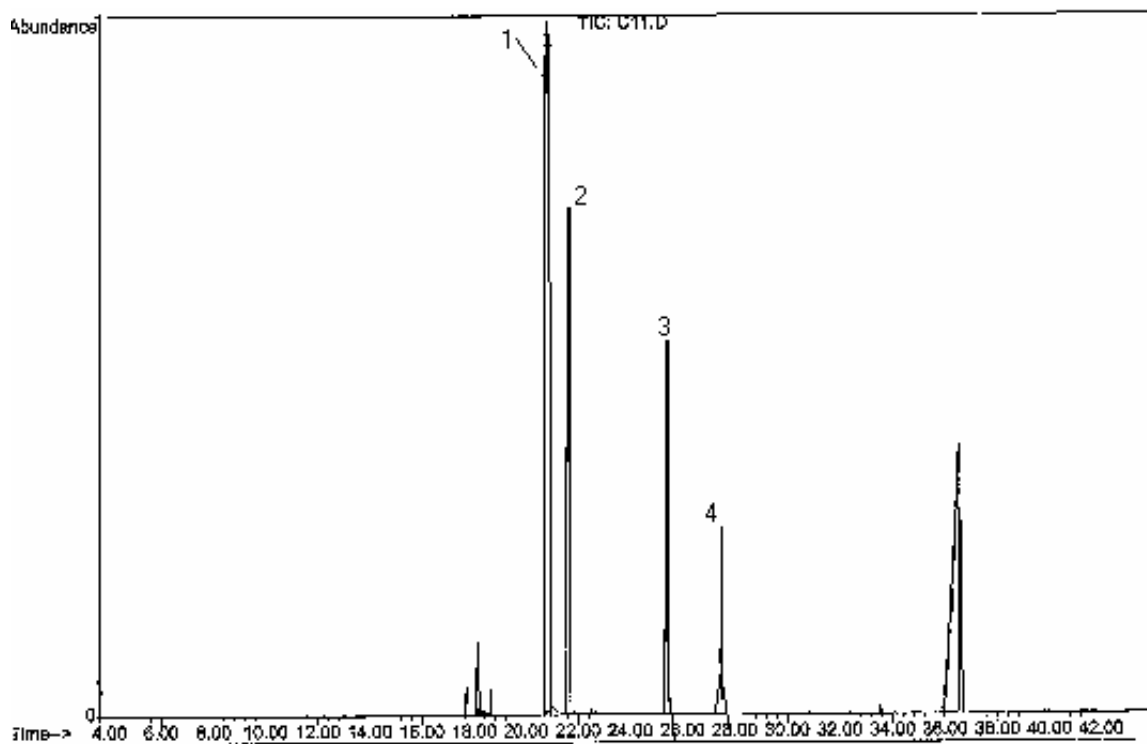


Fig. 5 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration du 2,6-di-tert-butylphénol

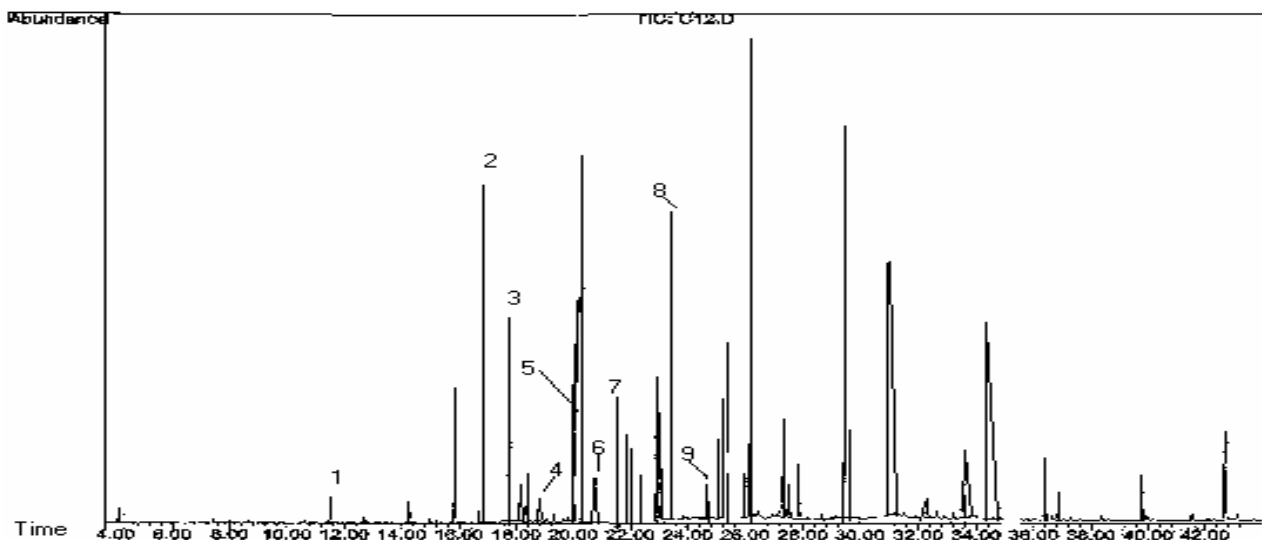


Fig. 6 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration du 3,5-di-tert-butylphénol

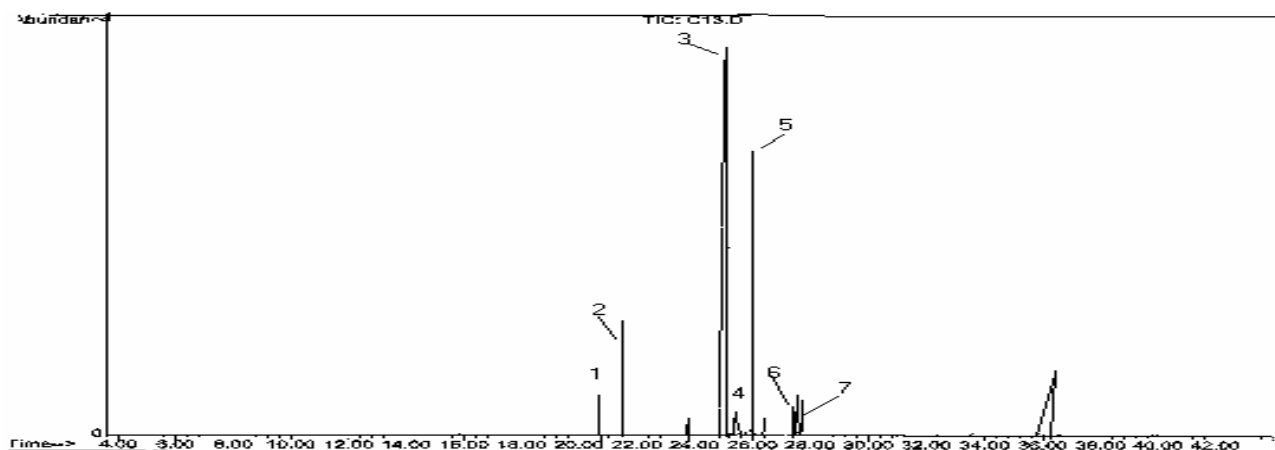


Fig. 7 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration du 2,4,6-di-tert-butylphénol

Par ailleurs, la littérature rapporte [18] que le clivage du cycle aromatique et donc la perte de l'aromaticité, résulterait dans le cas du phénol et du résorcinol, de la rupture de la liaison **O-H** du groupe hydroxyle provoquée par l'attaque électrophile d'une position substituée. Selon certains auteurs [20-21], ce type de réaction peut se produire également sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques et d'autres composés aromatiques. Les produits formés dans ces cas de figures sont des composés pseudoquinoniques dont les doubles liaisons pourront éventuellement faire l'objet d'addition. C'est ainsi que d'autres chercheurs [22] ont pu expliquer, dans le cas du phénol, la formation de chlorohydroxycyclohexénone et c'est par exemple ainsi que l'on peut expliquer la formation de 5-tert-butyl-hexa-3,5-dièn-2-one dans le cas du 2,4-di-tert-butylphénol et celle de 2,6-di-tert-butyl-2,5-cyclohexadiène-1,4-dione identifié dans le cas du 2,4,6-tri-tert-butylphénol ainsi que dans le cas des autres composés phénoliques trisubstitués (tableau 1).

Notons toutefois que des réactions de rupture de cycle pourront également se développer à la suite d'une attaque nucléophile par les ions OH^- sur les carbones déficitaires présents sur le cycle en accord avec Rook [17].

Outre ces réactions qui intéressent la plupart des cycles aromatiques activés par un substituant donneur, d'autres réactions plus spécifiques peuvent se produire comme par exemple, les réactions d'hydroxylation [23], de décarboxylation [16,24], de cyclisation interne [12], de déméthylation [25-26]. Des réactions sur les substituants comme dans le cas de l'acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique [11] peuvent s'y associer.

Tableau 1. Produits identifiés par couplage CG / SM dans les extraits chlorés des solutions de composés phénoliques purs

Composés phénoliques	N°	Formules brutes	Sous-produits de chloration
p-Crésol	1	C ₇ H ₆ Cl ₂ O	2,6-di-Chloro-4-méthylphénol
p-Ethylphénol	1	C ₇ H ₆ Cl ₂ O	2,6-di-Chloro-4-méthylphénol
	2	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	2,4,6-tri-Chlorophénol
	3	C ₇ H ₆ Cl ₂ O	3,4-di-Chlorophénylméthanol
	4	C ₈ H ₆ Cl ₂	3,5-di-Chloro-2-hydroxyacétophénone
	5	C ₈ H ₇ Cl ₃ O	1-(2,4,5-tri-Chlorophényl) éthanol
4-tert-Butyl-phénol	1	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂	2,4-di-Chloro-tert-butylbenzène
	2	C ₁₈ H ₃₀ O	2,4,6-tri-tert-Butylphénol
2, 4-di-tert-Butylphénol	1	C ₇ H ₈ O ₃	2-Méthoxyrésorcinol
	2	C ₁₀ H ₁₉ O	5-tert-Butyl-hexa-3,5-dien-2-one
	3	C ₈ H ₁₀ O ₃	3,4-di-Méthoxyphénol
	4	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,6-di-tert-Butylcyclohexa-2,5-diène-1,4-dione
	5	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	3,5-di-tert-Butyl-1,2-dihydroxybenzène
	6	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂	2,4-di-Chloro-tert-butylbenzène
	7	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyanisole
	8	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	3,4-di-Méthoxyacétophénone
	9	C ₁₅ H ₂₄ O	2,6-di-tert-Butyl-p-crésol
	10	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	2,5-di-tert-Butyl-1,4-dihydroxybenzène
2, 6-di-tert-Butylphénol	1	C ₁₄ H ₂₂ O	2,6-di-tert-Butylphénol
	2	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,6-di-tert-Butylcyclohexa-2,5-diène-1,4-dione
	3	C ₁₄ H ₂₁ ClO	4-Chloro-2,6-di-tert-butylphénol
	4	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	2,6-di-tert-Butyl-1,4-dihydroxybenzène
3, 5-di-tert-Butylphénol	1	C ₈ H ₁₂ O ₃	3-tert-Butyl-2,5-furandione
	2	C ₇ H ₈ O ₃	2-Méthoxyrésorcinol
	3	C ₇ H ₈ O ₃	2-Méthoxyrésorcinol ou isomère voisin
	4	C ₈ H ₈ Cl ₂	2,4-di-Chloro-1-éthylbenzène
	5	C ₇ H ₆ Cl ₂ O	3,4-di-Chlorophénylméthanol
	6	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole
	7	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,6-di-tert-Butylcyclohexa-2,5-diène-1,4-dione
	8	C ₁₄ H ₂₂ O	3,5-di-tert-Butylphénol
	9	C ₁₄ H ₂₁ ClO	4-Chloro-2,6-di-tert-butylphénol
2, 4, 6-tri-tert-Butylphénol	1	C ₁₄ H ₂₂ O	2,6-di-tert-Butylphénol
	2	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,6-di-tert-Butylcyclohexa-2,5-diène-1,4-dione
	3	C ₁₈ H ₃₀ O	2,4,6-tri-tert-Butylphénol
	4	C ₁₄ H ₂₁ ClO	4-Chloro-2,6-di-tert-butylphénol
	5	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	3,5-di-tert-Butyl-1,2-dihydroxybenzène
	6	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	2,6-di-tert-Butyl-1,4-dihydroxybenzène ou isomère voisin
	7	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,6-di-tert-Butylcyclohexa-2,5-diène-1,4-dione ou isomère voisin

C'est probablement à partir de mécanismes impliquant des réactions similaires que l'on peut expliquer la formation de 2-méthoxyrésorcinol (tableau 1) qui, sous toute réserve, pourrait faire appel à des réactions simultanées d'hydroxylation, d'oxydation, de décarboxylation des substituants [27] et de substitution nucléophile sur l'ion phénolate [19]. La formation de 3-tert-butyl-2,5-furandione (tableau 1) est probablement due à la rupture puis à la décarboxylation du cycle suivie d'une cyclisation interne. D'après Jaddas-Hecart [18], ces mécanismes réactionnels, en se produisant simultanément, offrent pour un même substrat, de nombreuses voies réactionnelles possibles conduisant le plus souvent à un nombre important de produits de réaction. Quoiqu'il en soit, les mécanismes vraisemblables de formation de ces deux composés ainsi que des autres produits d'oxydation identifiés au tableau 1 sont en cours d'élucidation.

3.2. Cas des eaux biodénitrifiées

Les sous-produits de chloration identifiés après analyse du chromatogramme (Fig. 8) sont donnés dans le tableau 2. Comme on peut le constater, l'identification partielle que nous avons pu réaliser à partir des spectres de masse des produits ne montre pas de composés organochlorés aromatiques. En revanche, on note

la présence d'hydrocarbures aliphatiques lourds chlorés notamment le 1-chloro-hexadécane et le 1-chloro-octadécane.

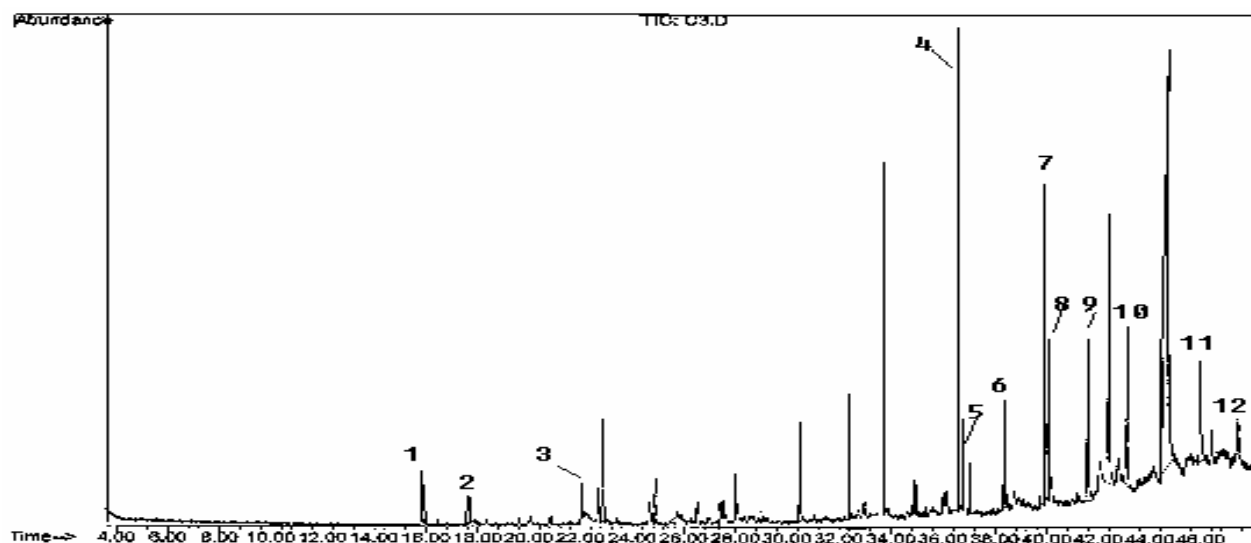


Fig. 8 : Chromatogramme reconstitué de l'analyse par CPG/SM des sous-produits de chloration des eaux dénitrifiées aérées filtrées

Ces résultats, *a priori* satisfaisants, viennent appuyer ceux de nos travaux antérieurs [13-14] quant à la nature des composés organiques identifiés dans les eaux filtrées sur CAG-sable en période de fonctionnement optimal de la filière. Ce constat est rassurant et nous permet de prédire que nous obtenons, après biodénitrification sur substrat ligno-cellulosique et post-traitement par aération couplée à la filtration sur CAG-sable, suivies d'une désinfection au chlore, une eau ne renfermant pas de produits à risques tels que les chlorophénols.

Tableau 2. Produits identifiés par couplage CG / SM dans les eaux dénitrifiées filtrées chlorées

N°	Temps de rétention	Formule brute	Sous-produits de chloration
1	15.96	C ₁₆ H ₃₃ Cl	1-Chlorohexadécane
2	17.28	C ₁₈ H ₃₇ Cl	1-Chlorooctadécane
3	22.16	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	Bis (2-éthylhexyl)phtalate
4	36.39	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Hexadécanoate de butyle
5	36.60	C ₂₂ H ₄₆	Docosane
6	38.31	C ₂₃ H ₂₈	Tricosane
7	39.77	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Octadécanoate de butyle ou octadécanoate de 2-méthylpropyle
8	39.95	C ₁₈ H ₃₈	Octadécane
9	41.52	C ₂₄ H ₅₀	Tétracosane
10	43.04	C ₂₀ H ₄₂	9-Méthylnonadécane
11	45.92	C ₃₆ H ₇₄	Tétratetracontane ou hexatriacontane
12	46.49	C ₁₈ H ₃₈	Octadécane ou isomère voisin

Conclusion

Dans ce travail, nous avons tenté d'identifier les sous-produits non volatils de réaction entre le chlore et certains composés phénoliques susceptibles de se trouver dans les eaux dénitrifiées filtrées.

Les expériences de chloration effectuées sur ces composés aromatiques ont permis de souligner le nombre élevé et la diversité des composés oxygénés et/ou chlorés particulièrement les chlorophénols, indiquant que la seule stoechiométrie au point de cassure n'est pas représentative d'une réaction simple acide hypochloreux - composé phénolique.

Les eaux dénitrifiées filtrées ont été également chlorées, dans des conditions expérimentales identiques à celles appliquées aux solutions de composés phénoliques purs. Les résultats obtenus après identification

partielle par CG / SM des sous-produits de chloration ont montré la présence d'hydrocarbures aliphatiques lourds monochlorés issus de la chloration de produits du métabolisme bactérien.

Cette recherche ne peut être considérée comme achevée. Il est évident que des analyses quantitatives et des études de toxicité devraient être réalisées. Elles permettront d'examiner une éventuelle toxicité et de nous assurer du non risque des dérivés organochlorés des eaux traitées produites après l'étape de désinfection par le chlore. Les composés phénoliques analysés dans cette étude sont de forts consommateurs en chlore mais il ne fait aucun doute qu'ils ne sont pas les seuls responsables du potentiel total de la demande en chlore des eaux traitées et que l'étude du comportement d'autres substances, non analysées dans le cadre de ce travail, présente un grand intérêt. Les informations acquises par ces études devraient permettre une meilleure gestion de la filière de traitement, particulièrement en ce qui concerne les problèmes de goûts, d'odeurs et de stabilité du chlore dans un éventuel réseau de distribution.

Références

1. Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J. et Anderson, H. *Environ Health Perspect.* 108 (2000) 675.
2. Levallois, P., Ayotte, P., Louchini, R., Desrosiers, T., Baribeau, H., Phaneuf, D., Gingras, S., Dumas, P., Zee, J. et Poirier, G. *J Expo Anal Environ Epidemiol.* 10 (2000) 188.
3. Rajapakse, J.P., Scutt J.E. *Wat. Res.* 33 (1999) 3723.
4. Fan, A. M., Steinberg, V. E. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23 (1996) 35.
5. Li, H. Parent, L.E. Karam, A. Tremblay, C. *Plant Soil.* 251 (2003) 23.
6. OMS. Nitrates et nitrites. Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 - Critères d'hygiène et documentation à l'appui. *Organisation mondiale de la Santé.* Genève (2000).
7. Glass, C., Silverstein, J. *Wat. Res.* 32 (1998) 831.
8. Glass, C., Silverstein, J. *Wat. Res.* 33 (1999) 223.
9. Torrijos, M., Fustec, E., Bouchaud, M., Capdeville, B. *T.S.M.- L'EAU* (1993) 327.
10. OMS. Directives de qualité pour l'eau de boisson. Troisième édition, volume 1, Recommandations. *Organisation Mondiale de la Santé.* Genève (2004).
11. Mountadar, M. *Thèse de Doctorat.* Université Choauib Doukkali. EL Jadida, MAROC (1995).
12. El fakihi, N. *Thèse de Doctorat.* Université Choauib Doukkali. EL Jadida, MAROC (2000).
13. Fdil, R., Lhadi, E.K., Morvan, J. *Déchets Sciences & Techniques.* 26 (2001) 27.
14. Fdil, R., Biodénitrification sur substrat lingo-cellulosique. Influence de la matière organique sur la chloration des eaux traitées. Effet sur le processus biologique, Editions universitaires européennes, (2011).
15. Rcaud, P., Rauzy, S. *T.S.M.- L'EAU*, 5 (1994) 243.
16. Conrad, D.J., Huck, P.M. *Wat. Res.* 30 (1996) 2776.
17. Rook, J. J. *Water Chlorination : Environmental Impact and Health Effects*, Eds. Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Publishers, Inc.(1980).
18. Jaddas- Hecart, A. *Thèse de Docteur de l'Université de Poitiers.* N° d'ordre : 282 (1989).
19. Arnaud, P. Cours de chimie organique. 15^e édition. BORDAS (1990).
20. De Lamare, P.B.D. *Accounts Chem. Research*, 7 (1974) 361.
21. Watson, W. D., Heeschen, J. P. *Tetrahedron letters*, 9 (1974) 695.
22. Smith, J. G., Lee, S. F. *J. Environ. Sci. Health*, 3 (1978) 61.
23. Jenkins, R. L., Haskins, J. E., Carmona, L. G., Baird, R. B. *Arch. Environ. Contam. Tox.* 7 (1978) 301.
24. Larson, R. A., Rookwell, A. L. *Environ. Sci. Technol.* 13 (1979) 325.
25. Mac Creary, J. J., Snoeyink, V. L., Larson, L.A. *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 339.
26. Sarkanen, K. V., Dence, C. W. J. *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 715.
27. Shimizu, Y., Hsu, R. Y. *Chem. Pharm. Bull.*, 23 (1975) 2179.