

## Sous-produits de réaction formés lors de la filtration sur charbon actif de composés phénoliques en présence d'ions chlorite

GAC filtration of solutions containing phenolic compounds and chlorite : Identification of organic and inorganic byproducts

N. KARPEL VEL LEITNER\*<sup>1</sup>, J. DE LAAT<sup>1</sup>, H. SUTY<sup>2</sup> et M. DORE<sup>1</sup>

Reçu le 2 septembre 1994, accepté le 6 mars 1995\*.

### SUMMARY

The use of chlorine dioxide for the chemical preoxidation of potable water with high oxidant demand requires that the major inorganic byproduct, chlorite, in the treatment system be removed, owing to the potential toxicity of this oxychlorine species. Granular Activated Carbon (GAC) filtration, in converting chlorite ions into chloride, appears to be an interesting approach, but very few data are available concerning possible interactions in the presence of organic matter. The present research was designed to examine the influence of phenolic compounds on the efficiency of activated carbon in removing chlorite and to study the reactions between chlorite, activated carbon and organic molecules. Laboratory experiments have been carried out with relatively high substrate concentrations in order to identify the resulting byproducts.

#### Materials and Methods.

Filtrations of solutions containing chlorite and a phenolic compound (phenol or para nitrophenol;  $[\text{Organic Compound}]_{\text{inf}} = 200 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{ClO}_2^-]_{\text{inf}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 7.2); were performed using 1-cm i.d. glass columns packed with 3.0 g of GAC CECA 40 (Flow rate: 3.7 m.h<sup>-1</sup>). Inorganic species were analyzed by HPLC, with an anion column and a conductimetric detector for chloride and chlorate, and with a C-18 column and a UV detector for chlorite. Phenol and para nitrophenol were also analyzed by HPLC, in the reverse mode. At the conclusion of the filtrations, the Total Organic Halogen (TOX) adsorbed on the carbon was determined after combustion of the carbon and measurement of the liberated halides with a microcoulometer (Dohrmann DX20). In order to identify organic reaction byproducts, carbon samples were Soxhlet extracted with methylene chloride and half of the extracts were methylated with diazomethane. Identification of the organic products was then carried out by gas chromatography / mass spectrometry with a DB5 capillary column and a quadrupolar hyperbolic filter system CPV/MS.

1. Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances URA 1468, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.
2. ELF ATOCHEM, 95 rue Danton, 92303 Levallois Perret Cedex.

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 24 janvier 1996.

### Results and Discussion.

Effects of phenol and p nitrophenol on removal of chlorite by GAC. The effluent curves from columns that received solutions containing both chlorite and an organic solute (columns A and B; *fig. 1*) showed that the presence of phenol or p nitrophenol in the influent decreases the capacity of GAC to remove chlorite.

Effect of chlorite on removal of phenol and p nitrophenol. An increase in the cumulative removal of the organic solute was observed for columns A and B compared with columns that received solutions of the phenolic compound only (*fig. 2; table II*). p benzoquinone was found in the effluent of column A fed with a chlorite phenol solution (*fig. 3*).

Formation of organic byproducts by reactions between chlorite and phenol or p nitrophenol in the presence of GAC. TOX analyses showed that interactions between chlorite, GAC, and phenol or p nitrophenol led to the production of organohalogenated compounds. These data clearly demonstrate that halogenation reactions take place in the GAC bed and that a fraction of the total amount of phenol or p nitrophenol removed can be due to chemical reactions. GC/MS analyses of GAC extracts of columns A and B (*tables IV and V*) indicated that the phenol chlorite GAC reactions yield a variety of organic byproducts that are produced by hydroxylation and carboxylation of the aromatic ring, by oxidation to quinones, by chlorine substitution, and by dehydroxylation and dimerization reactions. Fewer products could be identified in the reaction between p nitrophenol, chlorite, and GAC. Since chlorite is unreactive with phenol and p nitrophenol in neutral aqueous solution, the formation of these organic byproducts can be attributed to reactions between phenol or p nitrophenol present in the GAC pore solution or adsorbed on GAC and the chemical species ( $Cl^{\circ}$ ,  $ClO^{\circ}$ ,  $ClO_2$ ,  $HOCl$  ( $ClO^-$ ), surface free radicals, ...) generated from the reaction of chlorite and carbon. Thus, aromatic acids could come from radical processes between adsorbed molecules and carbon surface functional groups oxidized by chlorite. The formation of dimers can also be explained by a free-radical mechanism. The reactions between  $Cl^{\circ}$ ,  $ClO^{\circ}$  radicals, or radicals present on the GAC surface, with organic compounds produce organic radicals via H atom abstraction or one electron transfer. Organic radicals such as phenoxy radicals or other aromatic radicals can then undergo dimerization by carbon-oxygen or carbon-carbon coupling. The formation of organochlorinated compounds can be explained by the reaction of chlorine ( $HOCl$ ,  $ClO^-$ ) and chlorine radicals with organic molecules present in the solution. However, further investigation is needed in order to evaluate if such compounds can be formed on GAC filters and then desorbed in the effluent in the case of drinking waters pretreated with chlorine dioxide.

**Key-words :** chlorite, activated carbon, phenol, para-nitrophenol, byproducts, mechanism, radicals.

### RÉSUMÉ

L'étude des interactions entre les ions chlorite, un charbon actif en grains (CAG CECA 40) et des composés phénoliques (phénol et para-nitrophénol) a été réalisée à partir d'expériences de filtration sur mini-colonnes de CAG de solutions aqueuses de chlorite et du composé organique en mélange ( $[ClO_2^-]_{inf} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$ ;  $[Composé\ Organique]_{inf} = 200 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ ; 3 g de CAG ; Vitesse de filtration :  $3,7 \text{ m.h}^{-1}$ ). Les résultats obtenus ont permis de montrer que la présence de chlorite conduit à une augmentation des capacités du CAG vis-à-vis de l'élimination du phénol et du para-nitrophénol. Cette augmentation résulte de réactions chimiques entre le composé organique et les sous-produits de décomposition des ions chlorite par le charbon actif. Les analyses par couplage CG/SM des extraits issus des charbons actifs à la fin des filtrations ont permis de mettre en évidence la présence de nombreux composés adsorbés sur le charbon actif. Les composés

identifiés résultent de réactions d'oxydation, de deshydroxylation, de carboxylation, d'halogénéation, d'hydroxylation et de dimérisation. L'action des ions chlorite sur le charbon actif peut conduire à la formation de radicaux à la surface du charbon actif ou en solution capables de réagir avec les composés organiques pour former les sous-produits observés.

**Mots clés :** chlorite, charbon actif, phénol, para-nitrophénol, sous-produits, mécanisme, radicaux.

## INTRODUCTION

Le bioxyde de chlore est utilisé dans un grand nombre d'installations de production d'eau potable au niveau de la préoxydation chimique des eaux en raison de ses bonnes propriétés algicides et oxydantes ou au niveau de la désinfection finale en raison de son bon pouvoir désinfectant et rémanent. Par ailleurs, l'action du bioxyde de chlore sur la matière organique conduit à des productions beaucoup moins importantes de composés organochlorés que le chlore et diminue d'une manière significative le potentiel de formation de trihalométhanes et autres composés organohalogénés au cours d'une post-chloration (BEN AMOR *et al.*, 1988). Cependant, la formation d'ions chlorite ( $\approx 0,6$  à  $0,7$  mg/mg  $\text{ClO}_2$  consommé) et de traces de chlorates en tant que sous-produits de réaction du bioxyde de chlore, peut limiter le développement de la préoxydation chimique au bioxyde de chlore en raison de la toxicité potentielle de ces sous-produits. Bien que la toxicité de ces anions ne soit pas encore très bien démontrée, l'Organisation Mondiale de la Santé a recommandé une concentration maximale en chlorite de  $0,2$  mg/l dans les eaux de distribution.

Au sein de la filière de traitement, les ions chlorite libérés au cours d'une préoxydation chimique au bioxyde de chlore peuvent être rapidement oxydés en chlorate lors d'une ozonation ou réduits en chlorure lors d'un traitement au charbon actif en poudre ou en grains (RICHARD et BRENER, 1981 ; KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1994a ; VOUDRIAS *et al.*, 1983 ; OEHLE et SCHÜTTLE, 1986 ; DENIS *et al.*, 1986 ; KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1992a et b ; GONCE et VOUDRIAS, 1994). Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré que l'action du charbon actif sur les ions chlorite en absence de matière organique, conduit à la formation de chlorure, de chlorate et d'oxygène comme produits finaux de réaction. Les productions relatives de chlorure et de chlorate dépendent de la concentration initiale en chlorite, du pH, de la nature, de la granulométrie et de la dose de charbon actif (KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1992b). En se basant sur les données bibliographiques concernant les interactions entre le charbon actif et les espèces oxychlorées, la décomposition de l'ion chlorite par le charbon actif résulterait d'un mécanisme réactionnel complexe initié par les sites radicalaires présents à la surface du matériau ou par certains groupements fonctionnels oxygénés. Ainsi, la décomposition des ions chlorite par les radicaux présents à la surface du charbon actif

pourrait conduire à la formation de radicaux  $\text{ClO}^{\bullet}$  qui peuvent ensuite se décomposer en chlore puis en chlorure ou en radicaux  $\text{Cl}^{\bullet}$  par réaction avec le solvant ou avec le charbon actif. Lorsque les concentrations en espèces réactives sont suffisamment importantes, les radicaux  $\text{ClO}^{\bullet}$  peuvent initier des réactions secondaires qui conduisent à la formation de composés intermédiaires ( $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ , ...), de chlorure et de chlorate en tant que produits finaux. Ces réactions secondaires qui se traduisent en particulier par la formation de chlorate sont favorisées lorsque des concentrations importantes en  $\text{ClO}_2^-$  sont mises en contact avec de faibles doses de charbon actif. Parallèlement à ces réactions, la réduction des ions chlorite par certains sites du charbon actif pourrait conduire à la libération de chlore dans le milieu réactionnel. Le chlore ainsi libéré peut être réduit en chlorure par le charbon actif (SUIDAN *et al.*, 1980) ou réagir en phase liquide sur les ions chlorite pour donner des ions chlorure et chlorate avec une cinétique lente (KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1991).

En présence de matière organique préadsorbée sur le charbon actif, les résultats obtenus au laboratoire ont montré que les capacités du charbon actif vis-à-vis de la décomposition des ions chlorite est diminuée et que l'élimination ne conduit pas à la formation d'ions chlorate (KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1992b). Un prétraitement du charbon actif par une solution de chlorite (KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1994b) diminue également les capacités d'élimination de molécules modèles (phénol et paranitrophénol).

La présence de charbon actif peut initier des réactions entre les ions chlorite et des composés organiques non réactifs en milieu aqueux. Une étude réalisée en laboratoire par VOUDRIAS *et al.* (1983) a montré qu'en présence de chlorite l'ajout de charbon actif à une solution d'acide vanillique, composé non réactif vis-à-vis du chlorite en solution aqueuse, conduit à des réactions de décarboxylation, d'hydroxylation, de déméthylation et de carboxylation. Des réactions similaires ont été observées par Mc CREARY *et al.* (1982) lors de l'étude des interactions entre le chlore, des acides aromatiques et le charbon actif. Afin de mieux comprendre les interactions entre les ions chlorite, les composés organiques et le charbon actif, nous avons étudié l'influence de molécules modèles (phénol et paranitrophénol) sur la décomposition des ions chlorite par le charbon actif, l'influence des chlorites sur l'élimination de ces molécules et identifié des sous-produits organiques de réaction adsorbés sur le charbon actif en grains.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Charbons actifs et solutions

Cette étude a été réalisée avec le charbon actif en grains CECA 40 largement employé au niveau des unités de production d'eau potable. Toutes les expériences ont été réalisées avec la fraction granulométrique 0,4-0,5 mm obtenue après broyage et tamisage du charbon actif en grains. Cette fraction

avant utilisation a été lavée à l'eau ultra-pure, séchée à l'étuve à 100 -105 °C pendant une semaine puis stockée dans un flacon hermétique.

Les solutions de chlorite ( $50 \text{ mg.l}^{-1}$ ), phénol et paranitrophénol ( $200 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ ) ont été préparées dans l'eau ultrapure tamponnée non stérile (tampon phosphates,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  :  $134,8 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  :  $189,7 \text{ mg.l}^{-1}$  ; force ionique :  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 7,2$ ) à partir de produits de qualité analytique.

### Expériences en colonnes . . .

Les expériences ont été réalisées à l'aide de mini-colonnes en verre borosilicaté (section :  $0,95 \text{ cm}^2$ , hauteur 20 cm) enveloppées de feuilles d'aluminium et maintenues à température constante (20 °C) grâce à une recirculation d'eau thermostatée dans une enveloppe externe (KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1992b). Ces mini-colonnes dans lesquelles ont été introduit 3,0 g de charbon actif en grains ont été alimentées à un débit de  $360 \pm 20 \text{ ml.h}^{-1}$  grâce à des pompes péristaltiques Gilson Minipuls 2. Ces débits correspondent à des vitesses de filtration de  $3,7 \text{ m.h}^{-1}$  et à des temps de contact en colonne vide de 58 s.

Les solutions d'alimentation ont été préparées toutes les 48 h. Les courbes d'épuisement (ou de percée) des colonnes de charbon actif en grains ont été obtenues à partir d'analyses effectuées sur des échantillons prélevés à la sortie des filtres par un collecteur de fractions Gilson FC220 (échantillons moyens correspondant à 2 h de filtration).

Deux séries d'expériences, l'une avec le phénol (A), l'autre avec le paranitrophénol (B), ont été effectuées dans le but d'examiner les interactions chlorite, charbon actif et composé organique. Les colonnes A et B ont reçu comme influent une solution contenant un mélange de chlorite ( $50 \text{ mg.l}^{-1}$ ) et de composé organique ( $200 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$  ; phénol : colonne A ; para-nitrophénol : colonne B). En solution aqueuse, les ions chlorite ne réagissent pas avec le phénol et le para-nitrophénol.

Trois expériences témoin ont également été réalisées. Une première colonne a été alimentée par une solution d'ions chlorite ( $50 \text{ mg.l}^{-1}$ ), une seconde par une solution de phénol et une troisième par une solution de paranitrophénol ( $200 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ ).

### Méthodes analytiques

Les ions chlorite ont été dosés par chromatographie liquide haute pression avec une détection UV à 260 nm. La séparation est effectuée sur une colonne Spherisorb RP18 ( $5 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $4,6 \text{ mm i.d.} \times 250 \text{ mm}$ ) éluée par une phase mobile méthanol/eau (15/85) contenant  $0,4 \text{ g.l}^{-1}$  d'hydrogénophosphate d'ammonium et  $0,7 \text{ ml.l}^{-1}$  de n-octylamine et dont le pH est ramené à 6,8 par de l'acide phosphorique concentré.

Les ions chlorate et chlorure sont analysés par chromatographie ionique avec une détection conductimétrique. La séparation est réalisée sur une colonne anionique Waters IC Pak™ ( $10 \text{ } \mu\text{m}$ , 50 mm) protégée par une préco-

lonne Millipore Guard-Pak™. La phase mobile est composée d'un mélange eau/acétonitrile (88/12) et de 160 mg.l<sup>-1</sup> de gluconate de sodium, 180 mg.l<sup>-1</sup> d'acide borique, 160 mg.l<sup>-1</sup> de triphosphate de sodium hydraté, 66 mg.l<sup>-1</sup> de tétraborate de sodium et 2,5 ml.l<sup>-1</sup> de glycérol.

Dans ces conditions les limites de détection pour les ions chlorite, chlorate et chlorure sont respectivement de 0,05 ; 0,5 et 0,2 mg.l<sup>-1</sup>.

Le phénol et le paranitrophénol sont dosés par chromatographie liquide haute pression à l'aide d'une colonne Nucléosil C18 (5 µm, 250 mm) éluée par une phase mobile eau/méthanol (en proportions 60/40 pour le phénol et 75/25 acidifiée à pH 4 pour le paranitrophénol) avec une détection UV à 275 nm et 315 nm respectivement.

Composés organohalogénés totaux (XOT). Le dosage des composés organohalogénés totaux (paramètre XOT), adsorbés sur le charbon actif en grains après filtration de solutions de chlorite (en absence ou en présence de matière organique), a été effectué à l'aide d'un analyseur DOHRMANN DX 20A équipé d'un détecteur microcoulométrique MCI. Avant analyse, les colonnes de charbon actif en grains ont été rincées à l'eau ultrapure afin d'éliminer les traces de chlorure, de chlorite et de chlorate. Le charbon actif a été ensuite séché à l'étuve à 45-50 °C durant une semaine. Des échantillons de 5 à 40 mg de charbon actif en grains ont été pyrolysés à 850 °C. Les ions chlorure libérés sont dosés par microcoulométrie et les teneurs en composés organochlorés exprimées en µg Cl/g d'adsorbant.

Procédure d'extraction – Analyses CG/SM. A l'issue des expériences de filtration, le charbon actif a été retiré de la colonne après ajout de 2 ml de méthanol puis introduit dans des ballons de 100 ml avec 20 ml de dichlorométhane. Après un temps de contact de 48 h les échantillons ont été extraits au soxhlet pendant 24 h avec 60 ml de dichlorométhane. Les extraits, séchés au sulfate de sodium anhydre, ont été concentrés à l'évaporateur rotatif puis sous courant d'azote purifié sur cartouche de charbon actif en grains jusqu'à un volume de 10 ml puis divisés en deux fractions dont une a été méthylée au diazométhane. Les extraits méthylés et non méthylés ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne DB5 (30 m x 0,25 mm) avec une programmation de température (de 40 °C (5 min) à 240 °C avec un gradient de température de 5 °C/min). La détection a été réalisée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme ou d'un spectromètre de masse quadripolaire pour l'identification des sous-produits.

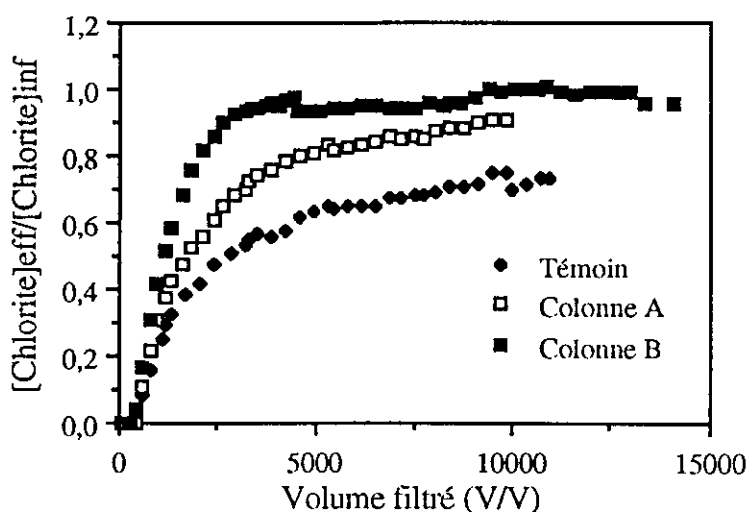
## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Effet du phénol et du para-nitrophénol sur l'élimination des ions chlorite

La figure 1 montre l'évolution de la concentration en ions chlorite dans l'effluent de la colonne A et B (exprimée par le rapport

$[\text{ClO}_2^-]_{\text{effluent}}/[\text{ClO}_2^-]_{\text{influent}}$  ;  $[\text{ClO}_2^-]_{\text{influent}} = 50 \text{ mg.l}^{-1} = 740 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ) par comparaison avec la fuite en chlorite observée à la sortie de la colonne témoin alimentée par une solution de chlorite en absence de composé organique. Il convient de noter que la concentration en ions chlorate observée à la sortie des colonnes A et B est plus faible que celle observée dans l'effluent de la colonne témoin (non représenté).

Le tableau 1 représente la quantité cumulée de chlorite éliminé par le charbon actif ainsi que les productions de chlorure et chlorate (exprimé en mmole de composé par gramme-de CAG) calculées à partir des concentrations en chlorite, chlorure et chlorate dans l'influent et dans l'effluent de chaque colonne. Les résultats obtenus indiquent que la présence de composé organique diminue les capacités du CAG vis-à-vis de l'élimination des ions chlorite.



**Figure 1** Evolution de la concentration en ions chlorite exprimée en rapport molaire  $[\text{ClO}_2^-]_{\text{effluent}}/[\text{ClO}_2^-]_{\text{influent}}$  à la sortie des colonnes A, B et de la colonne témoin alimentées respectivement par une solution de chlorite et de phénol, de chlorite et de para-nitrophénol, de chlorite seul ( $[\text{ClO}_2^-]_{\text{influent}} = 0,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{Composé organique}]_{\text{influent}} = 200 \mu\text{mol.l}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 7,2$ )

*Effluent curves of chlorite obtained from columns A, B and the reference column that received respectively a mixture of chlorite and phenol, a mixture of chlorite and para-nitrophenol and a solution of chlorite only ( $[\text{ClO}_2^-]_{\text{influent}} = 0.74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{Organic Compound}]_{\text{influent}} = 200 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 7.2$ )*

**Tableau 1** Valeurs cumulées de chlorite éliminé, de chlorure et de chlorate formés obtenues lors des différentes expériences de filtration.

**Table 1** Cumulative values for chlorite removal and for chloride and chlorate productions.

	Colonne témoin	Colonne A	Colonne B
Volume cumulé d'eau filtrée (l)	85	78,5	137,3
Fuite en $\text{ClO}_2^-$ à la fin de la filtration ( $\mu\text{mol/l}$ )	545,0	673	719
Chlorite introduit (mmol $\text{ClO}_2^-/\text{g}$ )	20,4	19,2	34,5
Chlorite éliminé (mmol $\text{ClO}_2^-/\text{g}$ )	8,57	5,73	4,27
Chlorure formé (mmol $\text{Cl}^-/\text{g}$ )	6,33	4,35	2,9
Chlorate formé (mmol $\text{ClO}_3^-/\text{g}$ )	0,80	< 0,15	≈ 0,22

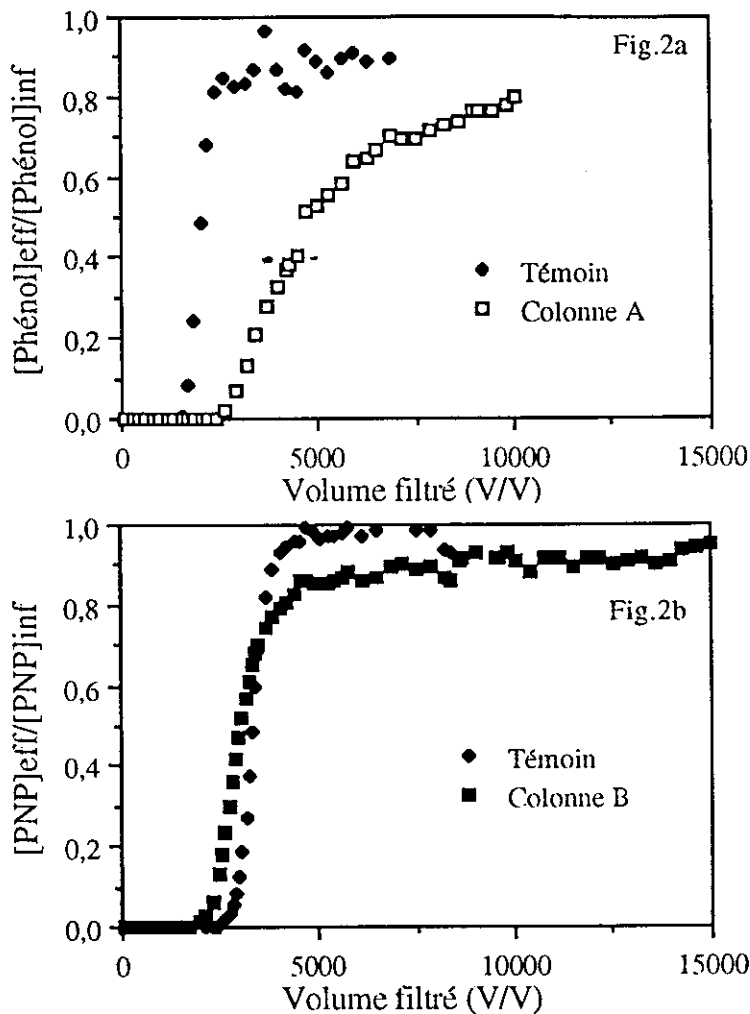
### Effet des ions chlorite sur l'élimination du phénol et du para-nitrophénol

Les figures 2a et 2b montrent respectivement les courbes de percée en phénol (Colonne A) et para-nitrophénol (Colonne B) représentées par le rapport concentration dans l'effluent/concentration dans l'influent par comparaison avec la fuite observée à la sortie des colonnes témoin alimentées uniquement par des solutions de phénol (fig. 2a) ou de para-nitrophénol (fig. 2b).

Le tableau 2 présente pour chaque colonne la quantité cumulée de phénol et de para-nitrophénol éliminé calculée à partir de la concentration en composé organique mesurée dans l'influent et dans l'effluent. En absence d'ions chlorite, les résultats obtenus à partir des colonnes témoin alimentées par le composé organique seul indiquent que les capacités d'adsorption du CAG CECA 40 dans nos conditions expérimentales sont de 1 300  $\mu\text{moles}$  de phénol / g et 1 780  $\mu\text{moles}$  de p-nitrophénol /g. Ces valeurs sont voisines de celles obtenues à partir de la détermination des isothermes de Freundlich ( $q_e = K C_e^n$ ; phénol :  $q_e = 198 C_e^{0,346}$ ; p-nitrophénol :  $q_e = 627 C_e^{0,181}$ ) pour une concentration à l'équilibre du composé organique en solution ( $C_e$ ) égale à 200  $\mu\text{mol.l}^{-1}$  ( $q_e = 1\ 240$   $\mu\text{moles}$  de phénol /g de CAG et  $q_e = 1\ 640$   $\mu\text{moles}$  de p-nitrophénol /g de CAG).

Les figures 2a et 2b et le tableau 2 montrent que la présence d'ions chlorite conduit à une augmentation de la quantité de composé organique éliminé et plus particulièrement dans le cas du phénol (fig. 2a). L'absence de carbone minéral dans l'effluent qui témoigne de l'absence d'activité biologique indique que l'élimination du phénol et du p-nitrophénol ne peut être attribuée qu'à un mécanisme d'adsorption ou de décomposition par voie chimique. Les analyses réalisées par chromatographie en phase liquide ont permis de mettre en évidence la présence de p-benzoquinone dans l'effluent de la colonne A alimentée par un mélange de phénol et de chlorite (fig. 3). La présence de chlorite peut donc conduire à des réactions d'oxydation du phénol lors de la filtration sur charbon actif.





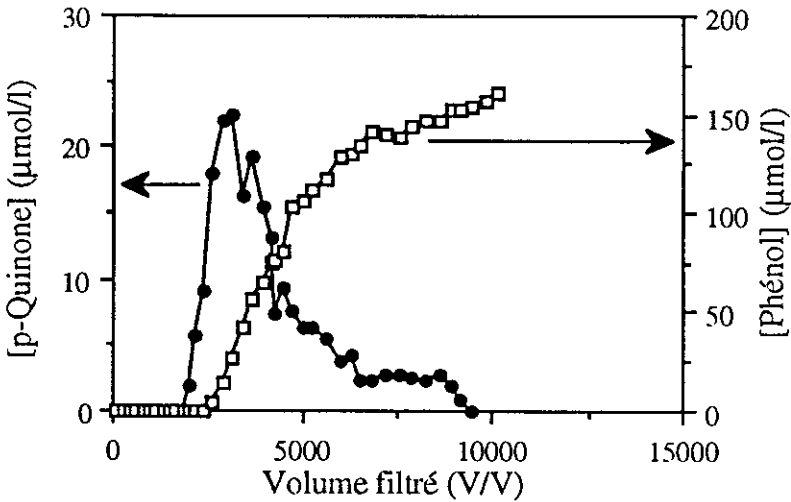
**Figure 2** Evolution de la concentration en phénol (fig. 2a) et en para-nitrophénol (fig. 2b) exprimée en rapport molaire  $[\text{Concentration}]_{\text{effluent}}/[\text{Concentration}]_{\text{influent}}$  à la sortie des colonnes A et B respectivement ( $[\text{ClO}_2^-]_{\text{influent}} = 0,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{Composé organique}]_{\text{influent}} = 200 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 7,2$ ) et à la sortie des colonnes témoins alimentées uniquement par le composé organique en solution tamponnée.

*Effluent curves of phenol (Fig.2a) and para-nitrophenol (Fig.2b) obtained from columns A and B respectively ( $[\text{ClO}_2^-]_{\text{influent}} = 0.74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{Organic Compound}]_{\text{influent}} = 200 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 7.2$ ) as compared to the reference column that received the organic compound only.*

**Tableau 2** Valeurs cumulées de phénol et de para-nitrophénol éliminé obtenues lors des différentes expériences de filtration.

**Table 2** Total amounts of phenol or para-nitrophenol removed by GAC.

	Colonne témoin Phénol	Colonne A	Colonne témoin para- Nitrophénol	Colonne B
Volume cumulé d'eau filtrée (l)	54,5	78,5	65,2	137,3
Fuite en composé organique à la fin de la filtration ( $\mu\text{mol/l}$ )	179	160	200	188,6
Composé organique introduit ( $\text{mmol/g}$ )	3,55	5,20	4,34	9,08
Composé organique éliminé ( $\text{mmol/g}$ )	1,30	3,04	1,78	2,29



**Figure 3** Evolution de la concentration en phénol et en para-benzoquinone dans l'effluent de la colonne A alimentée par une solution de chlorite et de phénol en mélange.

*Effluent curves of phenol and para-benzoquinone obtained from column A.*

### Identification des sous-produits formés par réactions entre les ions chlorite et le phénol ou le p-nitrophénol en présence de charbon actif

Dosage des composés organohalogénés totaux (XOT) adsorbés sur le charbon actif en grains. Les analyses de chlore organique dissous effectuées sur des échantillons collectés à la sortie des colonnes de charbon actif

(colonnes A et B) n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de composés organochlorés pour des temps de filtration correspondant à une fuite nulle en ions chlorite. Après l'apparition d'ions chlorite dans les effluents des colonnes les analyses de chlore organique n'ont pu être effectuées car la méthode d'analyse qui comprend une phase d'acidification des échantillons suivie d'une adsorption sur charbon actif peut conduire à la production de composés organohalogénés. Des expériences préliminaires ont en effet montré que la filtration de 100 ml d'une solution contenant un mélange de chlorite ( $50 \text{ mg.l}^{-1}$ ) et de phénol ( $200 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ ) conduit à la formation de  $28,8 \text{ } \mu\text{g eq Cl}$  à pH 7 et  $76,5 \text{ } \mu\text{g eq Cl}$  à pH 2 dans les conditions analytiques à appliquer pour le dosage du chlore organique dissous (deux fractions de 40 mg de charbon actif F 400, débit  $150 \text{ ml.h}^{-1}$ ). La concentration en composés organohalogénés totaux de l'eau ultra-pure tamponnée utilisée pour la préparation des solutions est inférieure à  $5 \text{ } \mu\text{g eq Cl / l}$  ce qui représente la limite de détection.

Afin de mettre en évidence la formation de composés organochlorés lors des interactions entre les ions chlorite, les composés organiques et le charbon actif, des analyses de composés organohalogénés totaux ont été effectuées en duplicat sur des échantillons de charbon actif en grains prélevés dans les colonnes à la fin des expériences de filtration ainsi que sur des échantillons de charbon actif vierge. Les valeurs reportées dans le tableau 3 indiquent que la teneur en XOT du charbon actif vierge est faible ( $10 \text{ } \mu\text{g eq Cl / g}$ ). Une teneur légèrement plus importante est observée sur le charbon actif après filtration de solutions de chlorite en absence de matière organique ( $400$  à  $500 \text{ } \mu\text{g eq Cl / g}$ ). Les données concernant les charbons actifs prélevés dans les colonnes ayant reçu des solutions de chlorite et de composé organique révèlent des teneurs de  $3\,700$  et  $4\,500 \text{ } \mu\text{g eq Cl / g}$  de CAG pour les colonnes A et B respectivement. Ces données démontrent que les interactions entre les ions chlorite, le charbon actif en grains et le phénol ou le para-nitrophénol conduisent à la formation de composés organohalogénés. Une fraction du phénol et du para-nitrophénol éliminé au niveau des colonnes A et B résulte donc de réactions chimiques.

**Tableau 3** Concentrations moyennes en XOT ( $\mu\text{g eq Cl / g}$ ) mesurées sur des échantillons de charbon actif prélevés dans les colonnes à la fin de la filtration.

**Table 3** Mean values for adsorbed TOX content of GAC samples.

CAG alimenté par :	XOT adsorbé sur le charbon actif en grains			
	$\mu\text{g Cl/g}$	$\mu\text{mol Cl/g}$	$\text{mol Cl/mol ClO}_2^-$ éliminé	$\text{mol Cl/mol}$ Composé organique éliminé
Eau ultrapure	$10 \pm 2$	0,28		
Solution de chlorite (50 mg/l)	480	13,5		
Chlorite + phénol	3 700	104,2	0,018	0,034
Chlorite + para-nitrophénol	4 500	126,8	0,030	0,055

Analyses CG / SM. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse des extraits méthylés et non méthylés des charbons actifs vierges ou ayant reçu des solutions de chlorite seul ont mis en évidence l'absence de composé (aucun pic décelable). Les chromatogrammes des extraits du charbon actif ayant reçu une solution de para-nitrophénol seul n'ont montré aucun pic autre que celui du para-nitrophénol. En ce qui concerne les extraits issus du charbon actif provenant de la colonne témoin alimentée uniquement par une solution de phénol, les analyses ont révélé la présence de deux composés en plus du phénol. Ces extraits n'ont pas été analysés par couplage CG/SM. Des analyses complémentaires ont néanmoins permis de vérifier d'une part la pureté du phénol utilisé pour la préparation des solutions, et d'autre part l'absence de processus de dégradation par voie biologique du phénol au sein des colonnes de charbon actif (pas de production de carbone minéral). Les composés observés sur les chromatogrammes pourraient donc provenir d'une oxydation du phénol par l'oxygène dissous à la surface du charbon actif (VIDIC *et al.*, 1990 et 1991 ; ABUZAIID et NAKHLA, 1994) pouvant conduire à la formation de dimères identifiés par ABUZAIID et NAKHLA (1994) ou résulter de réactions entre le phénol et des sites radicalaires présents à la surface du charbon actif (CHIN *et al.*, 1988 ; VOUDRIAS *et al.*, 1987).

De nombreux pics ont été observés sur les chromatogrammes des extraits des charbons actifs issus des colonnes A et B. Les analyses par couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse de ces extraits ont permis d'identifier la plupart de ces composés (*tabl. 4 et 5*). Ces composés résultent de réactions entre les ions chlorite et le phénol ou le para-nitrophénol en présence de charbon actif.

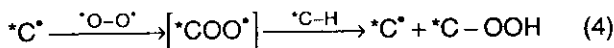
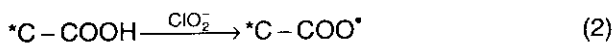
Les analyses effectuées sur les extraits des charbons actifs issus des colonnes alimentées par une solution de chlorite et de phénol confirment la présence de para-benzoquinone observé à partir des analyses en chromatographie liquide haute pression. La mise en évidence de composés chlorés : monochlorophénols, dichlorophénol, chloro-p-benzoquinone, est en accord avec les résultats de détermination du paramètre global XOT (*tabl. 3*). Les acides aromatiques identifiés, l'acide hydroxybenzoïque et chlorohydroxybenzoïque, témoignent de réactions de carboxylation. Le 2 et le 4-phénoxyphénol (*fig. 4*), le 2,2'-dihydroxybiphényl, l'acide hydroxyphénoxybenzoïque, composés résultant de réactions de dimérisation ont également été observés. D'autres dimères avec un ion moléculaire à  $m/z = 214$  et des fragments à  $m/z = 197$ , 121, et 93 (*fig. 5a*) ont été attribués à des isomères de la Bis (hydroxyphényl)méthanone dans l'extrait non méthylé. Ces composés ont été retrouvés dans l'extrait méthylé avec un ion moléculaire  $m/z = 242$  (*fig. 5b*).

Les analyses par couplage chromatographie en phase gaz-spectrométrie de masse de l'extrait issu du charbon actif de la colonne B alimentée par une solution de chlorite et de para-nitrophénol indiquent que les interactions conduisent comme pour le phénol à la formation de composés chlorés et carboxylés (*tabl. 5*).

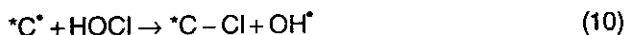
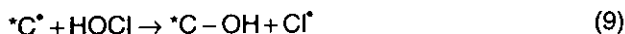
Notons que la plupart des sous-produits de réaction observés sur les charbons actifs provenant des colonnes alimentées par un mélange de chlorite et de composé organique ont également été observés (en plus faible

quantité) sur des charbons actifs qui ont été présaturés par le composé organique avant de recevoir des solutions de chlorite (KARPEL VEL LEITNER *et al.*, 1994b). Certains de ces composés sont aussi semblables à ceux trouvés dans des extraits issus de colonnes de charbons actifs préoxydés par une solution de chlorite puis alimentés par une solution de phénol ou de para-nitrophénol.

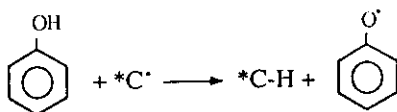
En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, la formation de ces sous-produits organiques peut être expliquée par un mécanisme radicalaire initié par l'action des ions chlorite sur les groupements fonctionnels du charbon actif (fonctions de surface et radicaux). Les ions chlorite pourraient conduire, par un mécanisme similaire à celui proposé par VOUDRIAS *et al.* (1987) pour le chlore, à la formation de différents sites radicalaires sur le charbon actif ( $^*\text{C}$ ,  $^*\text{C}-\text{COO}^*$ ,  $^*\text{CO}^*$ , ... ; réactions 1 à 5).

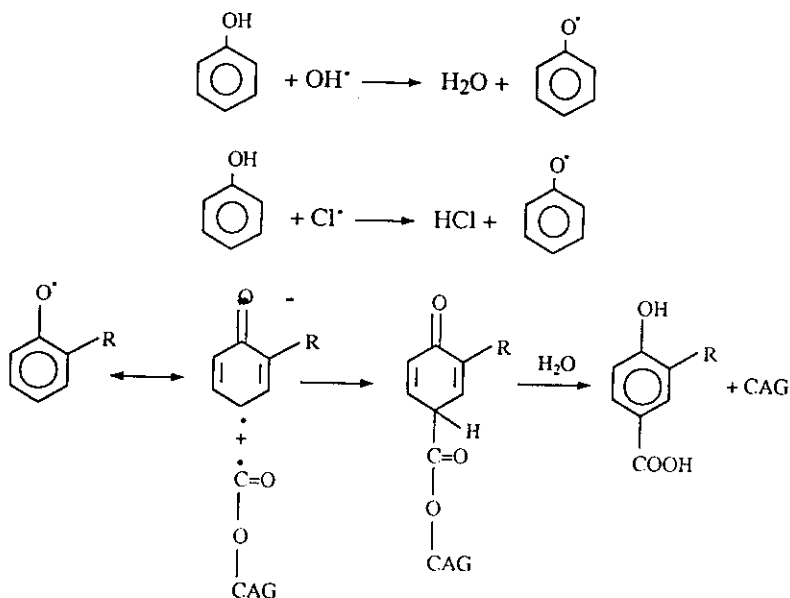


Les entités formées lors de ces réactions initiales à partir des fonctions de surface du charbon actif conduiraient ensuite à la libération d'espèces radicalaires ( $\text{Cl}^*$ ,  $\text{OH}^*$ , ... ; réactions 6 à 10).



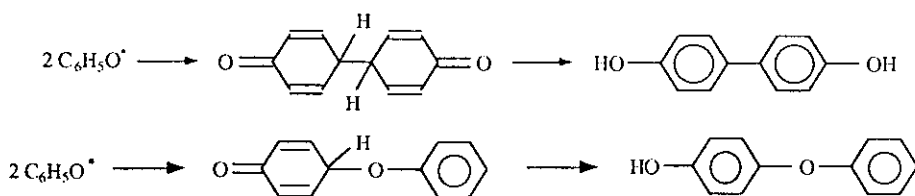
La réaction entre le phénol et ces différentes entités radicalaires génère des radicaux phénoxy capables de fixer  $\text{CO}_2$  suivant le mécanisme proposé par VOUDRIAS *et al.* (1983) lors de l'étude des interactions entre les ions chlorite, l'acide vanillique et le charbon actif :





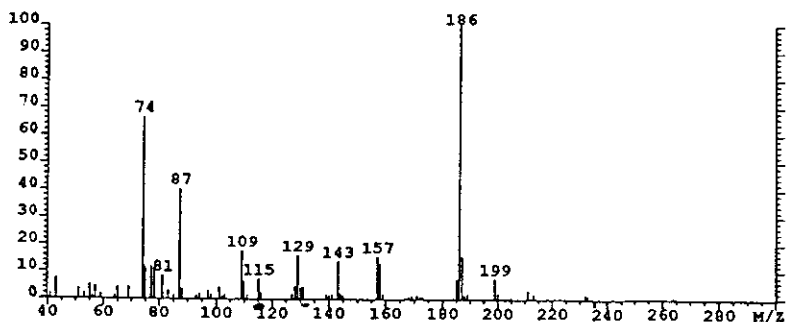
Ces réactions de carboxylation de composés phénoliques ont également été observées à partir de chlore et de bioxyde de chlore en présence de CAG (VOUDRIAS *et al.*, 1985a ; JACKSON *et al.*, 1987).

Parallèlement, la formation de phénoxyphénols identifiés au cours de cette étude peut être expliquée par la recombinaison de radicaux phénoxy en solution :



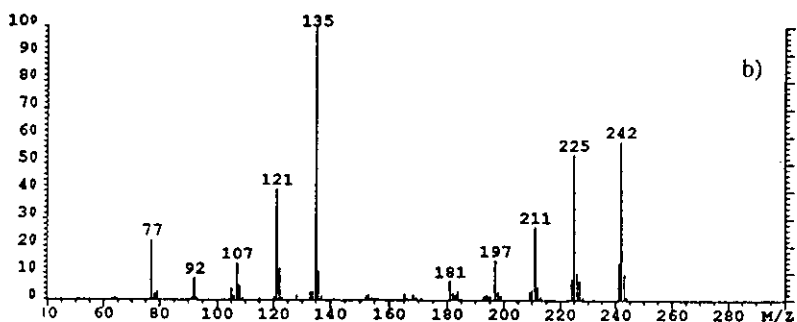
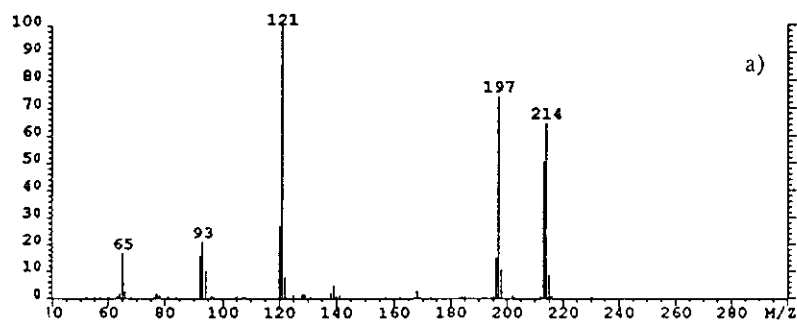
Quant à la formation de composés halogénés et hydroxylés, elle résulterait de réactions de substitution sur la molécule de phénol et de para-nitrophénol par les radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ . La réaction des radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  sur le groupement hydroxyle de la molécule de para-nitrophénol pourrait par une réaction de déhydroxylation expliquer la présence de chloronitrobenzènes observés sur le charbon actif de la colonne B.

La succession des différentes réactions présentées ci-dessus s'accompagne de la libération des acides benzoïques chlorés et hydroxylés, de dimères carboxylés et peut expliquer la formation de la bis(hydroxyphényl)méthanone et de ses isomères (tabl. 4).



**Figure 4** Spectre de masse du phénoxyphénol obtenu à partir des analyses CG/SM de l'extrait non méthylé du charbon actif de la colonne A.

*Mass spectrum of phenoxyphenol obtained from the GC/MS analyses of non-methylated extract taken from column A.*



**Figure 5** Spectres de masse de la bis (2-hydroxyphenyl) méthanone (a) et de la bis (2-méthoxyphenyl) méthanone (b) obtenus à partir des analyses CG/SM des extraits non méthylés et méthylés du charbon actif de la colonne A.

*Mass spectra of bis(2-hydroxyphenyl)methanone (a) and of bis(2-methoxyphenyl)methanone (b) obtained from the GC/MS analyses of non-methylated and  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -methylated extracts from column A.*

**Tableau 4** Composés organiques identifiés à partir des extraits du charbon actif issus de la colonne alimentée par une solution tamponnée de chlorite et de phénol en mélange (Colonne A).

**Table 4** Identified organic compounds in methylene chloride soxhlet extracts from GAC column that received a buffered solution of phenol and chlorite (Column A)

Composé	Formule	MM	Méthode d'identification (*)
1,4-Benzoquinone	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (a)	108	+++ (E)
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94	+++ (E)
2-Chlorophénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCl (a, b)	128	+++
Benzofuran	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	118	++
4-Chlorophénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCl (a, b)	128	+
Hydroxybenzaldéhyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122	++
Chloroparabenzquinone	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> (a)	142	++
2,4-Dichlorophénol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O (a, b)	162	+++ (E)
Méthyl 2-Hydroxybenzoate	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (a, b)	152	+++
Acide 2-Hydroxybenzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (a, b)	138	+++ (E)
1,4 Naphthoquinone	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	158	++
Acide Benzofuran carboxylique	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	162	+
non identifié	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	212	+
2-Phénoxyphénol	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (b)	186	++
2,2'-Dihydroxybiphényl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (a, b)	186	++
2,5-Cyclohexadiène 1,4-dione	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	200	++
2,2-hydroxyphényl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (a, b)	186	++
Phényl salicylate ou 2-Hydroxyphényl	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	214	++
4-Hydroxyphényl méthanone	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	198	+
Naphto 2,3-furan 4,9-dione	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	214	++
Bis (2-hydroxyphényl) méthanone	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	148	+
2,3-Benzofurandione	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	214	++
Acide 2-Phénoxy benzoïque ou	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	214	++
2-Hydroxyphényl 4-Hydroxyphényl méthanone	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	214	++
non identifié		390	+
Hydroxyphénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (a)	110	+
Acide 3-Hydroxybenzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	138	+
Acide 3-Chloro 4-hydroxy benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>3</sub>	172	++
Acide Dichlorohydroxy benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	206	+
Acide 2,2'-Hydroxyphénoxy benzoïque	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	230	+

(a) Composé observé lors des interactions chlore - phénol - charbon actif (VOUDRIAS *et al.*, 1985a et c) ;

(b) Composé identifié lors des interactions monochloramine - phénol - charbon actif (VOUDRIAS *et al.*, 1985b) ; (\*) Structures proposées par les banques de données, E : structure confirmée par l'injection d'un

étalon (comparaison du temps de rétention et du spectre de masse) ; +++ : structure confirmée par comparaison avec les données bibliographiques ; ++ : structure très probable d'après les données de la littérature ; + : structure très probable



**Tableau 5** Composés organiques identifiés à partir des extraits du charbon actif issus de la colonne alimentée par une solution tamponnée de chlorite et de para-nitrophénol en mélange (Colonne B)

**Table 5** Identified organic compounds in methylene chloride soxhlet extracts from GAC column that received a buffered solution of para-nitrophenol and chlorite (Column B)

Composé	Formule	MM	Méthode d'identification (*)
1-Chloro 3-nitrobenzène	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	157	+++
1-Chloro 4-nitrobenzène	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	157	+++
3-Chloro 4-nitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$	173	+++
Nitrosophénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	123	+
2-Chloro 4-nitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$	173	+++
4-Nitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	139	+++ (E)
Dichloronitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_3$	207	+
Chloronitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$	173	++
non identifié	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$	258	+
Acide Nitrobenzoïque	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	167	++
Acide Hydroxy nitrobenzoïque	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$	183	++

## CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que la filtration sur charbon actif de solutions aqueuses contenant un composé phénolique (phénol ou para-nitrophénol) et des ions chlorite conduit à la formation de nombreux sous-produits organiques (composés organochlorés, composés carboxylés, dimères, ...). La formation de ces sous-produits pourrait résulter de mécanismes réactionnels mettant en jeu des sites radicalaires présents à la surface du charbon actif et formés lors de réactions des ions chlorite sur le charbon actif. Il est probable qu'une fraction de ces composés soient désorbés progressivement au cours de la filtration et sont donc susceptibles de se retrouver dans l'effluent. Il convient cependant de noter que les concentrations mises en œuvre au cours de cette étude sont largement supérieures à celles susceptibles d'être rencontrées en pratique. Des études complémentaires permettant d'évaluer le risque de formation de tels composés dans les conditions de traitement des eaux à potabiliser préoxydées par du bioxyde de chlore ( $[\text{ClO}_2^-] \leq 1 \text{ mg.l}^{-1}$ ; [Carbone Organique Dissous] = 1 à 5  $\text{mg.l}^{-1}$ ) s'avèrent nécessaires.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABUZAID N. S., NAKHLA G. F., 1994. Dissolved oxygen effects on equilibrium and kinetics of phenolics adsorption by activated carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 216-221.
- BEN AMOR H., DE LAAT J., DORE M., Incidence de la préoxydation par  $\text{ClO}_2$  sur le potentiel de formation des composés organohalogénés, *Environ. Technol. Letters*, 1988, 9, 1105-1114.
- CHIN L. S., LARSON R. A., SNCEYINK V. L., 1988. Oxidation of phenol on granular activated carbon. In *Biohazards of drinking water treatment*, LARSON R. A. Ed. ; Lewis Publishers, Chelsea, MI, Chap. 18, pp. 235-242.
- DENIS M., MINON G., MASSCHELEIN W. J., 1986. Sur l'élimination de l'ion chlorite au moyen de charbon actif, *Journal Français d'Hydrologie*, 17 (n°2), 185-199.
- GONCE N., VOUDRIAS E. A., 1994. Removal of chlorite and chlorate ions from water using granular activated carbon. *Water Research*, 28 (n° 5), 1059-1069.
- JACKSON D.E., LARSON R.A. , SNCEYINK V.L., 1987. Reactions of chlorine and chlorine dioxide with resorcinol in aqueous solution and adsorbed on granular activated carbon. *Water Research*, 21 (n° 7), 849-857.
- KARPEL VEL LEITNER N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H., 1991. Etude cinétique de l'action du chlore sur les ions chlorite en solution aqueuse diluée. *Environ. Technol.*, 12 (n° 6), 477-487.
- KARPEL VEL LEITNER N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H., POUILLOT M., 1992a. Comparaison de divers charbons actifs vis-à-vis de l'élimination des ions chlorite, *Environ. Technol.*, 13 (n° 7), 621-633.
- KARPEL VEL LEITNER N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H., POUILLOT M., 1992b. Elimination de l'ion chlorite et du bioxyde de chlore par le charbon actif, *Water Research*, 26 (n° 8), 1053-1066.
- KARPEL VEL LEITNER N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H., POUILLOT M., 1994a. Evolution des concentrations en chlorite et en chlorate au sein des filières de potabilisation comprenant une préoxydation au dioxyde de chlore. *TSM*, 1, 27-33.
- KARPEL VEL LEITNER N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H., POUILLOT M., 1994b. Inorganic and organic byproducts of the reactions between chlorite, activated carbon and phenolic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (n° 2), 222-230.
- Mc CREARY J.J., SNCEYINK V.L., LARSON R.A., 1982. Comparison of the reaction of aqueous free chlorine with phenolic acids in solution and adsorbed on granular activated carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 339-344.
- OEHLER K.E., SCHÜTTLER A., 1986. Entfernung von chlorit durch wasser-raubereitungsverfahren, *Wasser Abwasser Forsch.*, 19 (n° 3), 98-102.
- RICHARD Y., BRENER L., 1981. Interférence dioxyde de chlore-ozone en traitement d'eau de consommation. *TSM*, 12, 627-632.
- SUIDAN M.T., KIM B.R., SNCEYINK V.L., 1980. Reduction of free and combined chlorine with granular activated carbon, in *Activated Carbon Adsorption*, Ed. by Suffet I.H. and Mc Guire M.J., Ann Arbor Science, Michigan, USA, 1, 397-424.
- VIDIC R.D., SUIDAN M.T., TRAEGER U.K., NAKHLA G.F., 1990. Adsorption isotherms: illusive capacity and role of oxygen. *Water Research*, 24 (n° 10), 1187-1195.
- VIDIC R. D., SUIDAN M. T., 1991. Role of dissolved oxygen on the adsorptive capacity of activated carbon for synthetic and natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1612-1618.
- VOUDRIAS E. A., DIELMANN L. M. J., SNOEYINK V. L., LARSON R. A., Mc CREARY J. J., CHEN A. S. C., 1983. Reactions of chlorite with activated carbon and with vanillic acid and indan adsorbed on activated carbon, *Water Research*, 17 (n° 9), 1107-1114.
- VOUDRIAS E. A., LARSON R. A., SNOEYINK V. L., 1985a. Effects of activated carbon on the reactions of free chlorine with phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 441-449.
- VOUDRIAS E. A., LARSON R. A., SNCEYINK V. L., 1985b. Effects of activated carbon on

the reactions of combined chlorine with phenols. *Water Research*, 19 (n° 7), 909-915.

VOUDRIAS E.A., LARSON R.A., SNCEYINK V.L., CHEN A.S.C., 1985c. Activated carbon: An oxidant producing hydroxylated PCBs, in *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Ed. by Jolley

R.L. et al., Lewis Publishers, Chelsea, MI, 5, pp. 1313-1328.

VOUDRIAS E. A., LARSON R. A., SNCEYINK V. L., 1987. Importance of surface free radicals in the reactivity of granular activated carbon under water treatment conditions. *Carbon*, 25 (n° 4), 503-515.

• -