



ACTION DE L'HYPOCHLORITE DE SODIUM SUR LA CONSOMMATION EN CHLORE DE L'ACIDE GALLIQUE DANS DES EAUX NATURELLES

ACTION OF SODIUM HYPOCHLORITE ON CHLORINE CONSUMPTION OF GALLIC ACID IN NATURAL WATERS

ACHOUR S., BENTAHAR H.D., KHELILI H.

Laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS)
Faculté des Sciences et de Technologie, Université de Biskra.

RESUME

L'objectif de la présente étude est de mettre en évidence la réactivité d'un acide organique aromatique (acide gallique) dissous dans des eaux naturellement minéralisées vis-à-vis du chlore.

Les essais expérimentaux ont mis en évidence des potentiels de consommation appréciables en présence de l'hypochlorite de sodium. La réactivité de ces eaux est accrue par une compétition des réactions chlore/matières organique. L'évolution de la consommation de chlore en fonction du temps et l'évolution de l'absorbance en U.V a permis de distinguer deux étapes, une étape rapide et une étape lente. Les cinétiques observées sont conditionnées par la composition organique et minérale des eaux testées. Les mécanismes de chloration peuvent correspondre aussi bien à des réactions de substitution électrophile que d'oxydation.

Mots clés : Acide gallique, aromaticité, chloration, mécanismes, eau naturelle.

ABSTRACT

The objective of this study is to highlight the reactivity of an aromatic organic acid (gallic acid) dissolved in naturally mineralized water in the presence of chlorine.

The experimental tests have revealed significant consumption potentials when sodium hypochlorite is added. The reactivity of these waters is increased by a competition of chlorine reactions with humic organic matter. The evolution of chlorine consumption versus time and the evolution of absorbance UV have identified two steps, a quick step and a slowest step. The observed kinetics are conditioned by the organic and inorganic composition of the tested waters. chlorination mechanisms may correspond to both electrophilic substitution reactions as oxidation.

Keywords: Gallic acid, aromaticity, chlorination, mechanisms, natural water.

INTRODUCTION

La désinfection des eaux naturelles est nécessaire pour l'élimination des microorganismes pathogènes, de parasites ou toute autre substance constituant un danger potentiel pour la santé des personnes. C'est le moyen de fournir une eau bactériologiquement potable, tout en maintenant dans l'eau un pouvoir désinfectant suffisamment élevé pour éviter les reviviscences bactériennes dans les réseaux de distribution (Legube, 1996). La désinfection constitue souvent le principal objectif de l'application des procédés d'oxydation dans les filières de traitement des eaux de consommation (Degremont, 2005).

La chloration apparaît comme le procédé le moins coûteux et le plus répandu à travers le monde (Degremont, 2005), et notamment en Algérie où il constitue le seul moyen de désinfection (Achour et Chabbi, 2014).

Le chlore est l'un des plus importants oxydants utilisés pour la désinfection chimique de l'eau potable parce qu'il est efficace. Toutefois, à côté de son action biocide, le chlore réagit également avec la matière organique présente dans l'eau. Celle-ci peut consommer fortement le chlore introduit limitant ainsi son rôle désinfectant et pouvant conduire par cette réactivité à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques (Le Curieux et al., 1998 ; Morris et al, 1992. Mouly et al, 2008)., en particulier les trihalométhanes (Norwood et al., 1987 ; Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour et al,2009).

A ce niveau, il est très intéressant d'identifier les composés organiques présents dans les eaux naturelles et d'étudier leur comportement vis-à-vis des oxydants, notamment le chlore.

Parmi les composés organiques susceptibles de réagir avec les réactifs oxydants, les substances humiques constituent la majeure partie de la charge organique

des eaux de surface (Thurman, 1985) et sont considérés comme les principaux précurseurs de la formation de composés organohalogénés (Legube et al, 1990).

Les substances humiques incluent dans leur structure des sites aliphatiques et aromatiques. Les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30 % du carbone organique (Thurman, 1985). Ils sont représentés par des noyaux aromatiques simples (substitués par des chaînes alkyles et des groupements carboxyles, cétones et hydroxyles) et des structures polycycliques (polyaromatiques et composés de type furane et pyridine) (Liao et al, 1982 ; Schulten et al., 1987). Le caractère aromatique des matières humiques est reconnu par de nombreux auteurs comme responsable de la forte réactivité de ces composés avec les oxydants tels que le chlore et l'ozone (Doré, 1989 ; Legube et al, 1990). Leurs propriétés chimiques sont également directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels acides, notamment les hydroxyles et les carboxyles (Croué, 1987 ; Thurman, 1985).

L'objectif de notre travail est donc d'examiner la réactivité d'un acide organique aromatique simple tel que l'acide gallique vis-à-vis du chlore et d'observer l'influence des substituants hydroxylés et/ou carboxylés sur les consommations en chlore.

L'acide gallique est classé dans les acides-phénols (ou acides phénoliques) puisqu'il comporte à la fois une fonction carboxylique et des hydroxyles phénoliques (Mc Graw et al, 1992 ; Yim, 2013).

Dans ce contexte, les molécules modèles, telles que l'acide gallique, à substituants hydroxyles (OH) et carboxyles (COOH) semblent intéressantes pour examiner l'action du chlore dans un milieu aqueux.

Afin d'observer l'incidence de la composante minérale des eaux sur la réactivité de l'acide gallique, le composé testé sera dissous dans diverses eaux naturelles algériennes.

MATERIEL ET METHODES

Tous les essais expérimentaux ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

Préparation des solutions et dosages

Solution de chlore

Durant nos essais de chloration, les solutions en chlore sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) concentrée que l'on dilue dans l'eau distillée et dont la teneur en chlore actif est dosée avant chaque série d'essais.

Avant toute utilisation, le pH de la solution en chlore est ajusté à une valeur comprise entre 7,5 et 8 par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. La teneur en chlore actif en g/l est régulièrement vérifiée par la méthode iodométrique (Rodier, 2005) à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 et N/1000 pour les faibles concentrations en chlore.

Solutions d'acide gallique

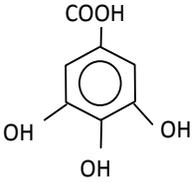
Les solutions du composé organique considéré (acide gallique) sont préparées à partir du produit commercial pur à 99% (Aldrich), par dilution dans l'eau distillée et dans les eaux de forages et l'eau de barrage.

Pour chaque milieu de dilution, nous avons préparé une solution mère de 100 mg/l du composé organique testé ainsi que des solutions plus diluées lors des essais en solutions synthétiques.

Les milieux aqueux minéralisés sont des eaux souterraines exemptes initialement de matière organique (eaux de forage Droh et forage Camping-Biskra) et une eau de barrage (barrage Babar, Khenchela). Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces eaux ont été déterminées au laboratoire LARHYSS suivant les méthodes standards d'analyse (Rodier, 2005).

Le tableau 1 récapitule les principales caractéristiques de l'acide ainsi que des eaux de dilution minéralisées.

Tableau 1 : Principales caractéristiques de l'acide gallique et des eaux minéralisées de dilution

	Eaux de dilution		
	Eau Droh (Biskra)	Eau Camping (Biskra)	Eau barrage Babar (Khenchela)
			
<u>Acide gallique</u>			
Masse molaire = 170.12			
$pK_1=4,0$; $pK_2 = 8,7$			
$pK_3=11,4$; $pK_4 = 13,1$			
Paramètres			
pH	7,20	7,02	7,78
Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)	1460	5600	1195
TH ($^{\circ}\text{F}$)	48,9	104	48,5
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	15,5	16	19,2
Cl^- (mg/l)	85,62	1141,38	112,24
SO_4^{2-} (mg/l)	890	965	490
NH_4^+ (mg/l)	0,16	0,21	0,03
MO	Abs UV $\lambda = 254 \text{ nm}$		0,074
	SH (mg/l)		3,52

Suivi de l'absorbance UV

L'évolution de l'aromaticité de la structure chimique du composé organique (Acide Gallique) est suivie par la mesure de l'absorbance en ultra-violet dans les différents milieux de dilution. Ces mesures sont réalisées par un spectrophotomètre de type OPTIZEN 2120 UV/Visible a une longueur d'onde $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Description des essais de chloration

Nos essais sont réalisés sur des solutions synthétiques dopées par l'acide gallique ($C_0 = 5\text{mg/l}$) pour déterminer les demandes en chlore de cet acide organique testé et le suivi des cinétiques de la réaction chlore/acide gallique dans des eaux minéralisées (deux eaux de forage de minéralisations différentes et l'eau du barrage Babar).

Les mêmes déterminations seront réalisées pour l'acide gallique dissous dans l'eau distillée ($\text{pH} = 7$) et serviront de référence.

Les consommations en chlore sont déduites de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré.

RESULTATS ET DISCUSSION

Détermination des demandes en chlore de l'acide gallique dans différentes eaux

La demande en chlore (PCl_2) représente la consommation maximale en chlore ou encore potentiel de consommation en chlore de l'acide dissous dans différents milieux de dilution. Dans ce cas, le temps de chloration est fixé à 24 heures dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit globalement achevée. La concentration du chlore introduit est de 20mg/l. Il est possible aussi d'exprimer les potentiels de consommation en chlore par un rapport molaire (rCl_2) exprimé par le rapport :

rCl_2 = Nombre de moles de chlore consommé/Concentration molaire du composé afin de faciliter la comparaison des potentiels de consommation en chlore de différents composés organiques.

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau 2 montrent que la quasi-totalité du chlore introduit est consommée lorsque la concentration de l'acide gallique est de 5 mg/l. Ceci indique clairement que le composé testé (acide gallique) présente des potentiels de consommation en chlore élevés et pourra ainsi être caractérisé par une forte réactivité vis-à-vis du chlore quelque soit le milieu de dilution et le degré de minéralisation (eau distillée, eaux souterraines et eau superficielle). Cependant, les demandes en chlore, après 24 heures de chloration, semblent globalement plus élevées dans les eaux minéralisées (eaux de forage et eau de barrage) que dans l'eau distillée.

Tableau 2 : Demandes en chlore de l'acide gallique dans différentes eaux

$C_0 = 5\text{mg/l}$; Dose $Cl_2 = 20\text{mg/l}$; $t = 24\text{h}$
 rCl_2 : (moles de Cl_2 /moles de composé organique)

Composé Organique	Demandes en chlore							
	Eau distillée pH = 7 Cond = 11 $\mu\text{S/cm}$		Eau Droh pH = 7.20 Cond = 1460 $\mu\text{S/cm}$		Eau Camping Biskra pH = 7.02 Cond = 5600 $\mu\text{S/cm}$		Eau Barrage Babar pH = 7,78 Cond = 1195 $\mu\text{S/cm}$	
Acide gallique $\lambda = 254\text{ nm}$	mg Cl_2 /l	rCl_2	mg Cl_2 /l	rCl_2	mg Cl_2 /l	rCl_2	mg Cl_2 /l	rCl_2
	19,29	8,90	19,98	9,58	19,82	9,50	19,96	9,57

Ces résultats montrent des valeurs de rCl_2 appréciables confirmant le fait que la structure aromatique du composé testé induit une réactivité importante en présence du chlore de même que des composés cités en bibliographie tels que le phénol, le résorcinol ou l'aniline (Merlet, 1986 ; Doré, 1989 ; Achour, 2001).

En effet, à $pH = 7$ ou voisin de la neutralité, le chlore est en majorité sous la forme d'acide hypochloreux $HOCl$ et il peut libérer une entité électrophile $Cl^{\delta+}$, très réactive vis-à-vis des sites nucléophiles des cycles aromatiques (Doré, 1989).

Ainsi, en eau distillée, les travaux précédents (De Laat et al, 1982 ; Doré, 1989 ; Achour et Guergazi, 2002) montrent des potentiels de consommation de l'ordre de 7 à 10 moles de chlore consommé selon le composé. Le comportement de l'acide gallique en eau distillée semble ainsi assez proche de celui des composés phénoliques (phénol, résorcinol, phloroglucinol,...).

De même, l'acide gallique apparaît plus réactif vis-à-vis du chlore que d'autres structures acides aromatiques telles que l'acide pyromellitique et l'acide salicylique. En effet, ces derniers ont présenté une réactivité intermédiaire entre celle des composés fortement consommateurs de chlore tels que les acides aromatiques hydroxylés et les composés très peu réactifs tels que les composés aliphatiques (Khelili et Achour, 2015).

En fait, la réactivité du cycle benzénique pourra être augmentée ou diminuée selon la nature des groupements chimiques substituant le cycle. Ainsi, le groupement hydroxyle OH est connu comme étant fortement activant alors que le groupement carboxyle $COOH$ est beaucoup moins activant (Merlet, 1986). Ceci expliquerait les différences de réactivité observées entre les composés organiques et qui diffèrent par la nature ($COOH$ et/ou OH), le nombre (2 à 4 substituants) et la position des groupements substituants (ortho, para, méta).

La différence de réactivité entre les acides organiques peut s'expliquer aussi par les valeurs des pK des différentes fonctions acides (OH et $COOH$) qui varient dans une large gamme. A $pH = 7$ ou voisin de 7, les fonctions $COOH$ sont dissociées alors que les fonctions OH ne le sont pas, ce qui confère aux composés une ionisation variable de la structure du composé et donc une réactivité différente en présence du chlore.

Tous ces acides organiques polysubstitués et possédant à la fois des fonctions OH et $COOH$ peuvent permettre de mieux comprendre la réactivité du matériel humique aquatique au cours des étapes de traitement d'oxydation et notamment la chloration (Thurman, 1985 ; Croué, 1989 ; Achour et Guergazi, 2002).

Par ailleurs, la force ionique du milieu de dilution peut également influencer la réactivité des composés organiques vis-à-vis du chlore. Ceci a déjà été observé avec des composés organiques (phénols, acides aminés,...) dissous dans des eaux de minéralisation variable (Achour et Guergazi, 2002 ; Guergazi et Achour, 2013). De même, pour des composés tels que l'acide salicylique et l'acide pyromellitique les potentiels de consommation en eaux minéralisées dépassent assez nettement les valeurs des potentiels en eau distillée (Khelili et Achour, 2015).

Cependant, dans le cas de l'acide gallique, le calcul des écarts(E%) entre les potentiels de consommation en eau distillée et ceux en eaux minéralisées aboutit à des valeurs assez faibles, de l'ordre de 7%. Ceci permet de supposer que l'augmentation de la minéralisation totale a une faible influence sur la réactivité de l'acide gallique après 24 heures de temps de contact. La structure chimique et la présence de trois fonctions hydroxyles contiguës pourraient expliquer les faibles variations des potentiels pour une minéralisation totale croissante des eaux de dilution.

De plus, la conductivité ou la minéralisation totale ne sont pas les seuls paramètres qui influencent la réactivité en présence du chlore mais aussi certains éléments minéraux spécifiques tels que les chlorures et les sulfates qui peuvent avoir un effet inhibiteur de la chloration (Achour et Guergazi, 2002) lorsqu'ils sont à très forte concentration comme c'est le cas dans l'eau de forage fortement minéralisée de Biskra.

Dans le cas de l'eau de barrage Babar, la réaction de chloration peut s'avérer plus complexe qu'en eaux de forage du fait de la présence supplémentaire de matières organiques aromatiques telles que les substances humiques mais aussi d'autres constituants qui peuvent influencer les réactions (microorganismes, turbidité, minéralisation spécifique) par des phénomènes favorisant ou inhibant la chloration (complexation, effets synergiques,...).

Cinétiques de consommations du chlore de l'acide gallique dans différentes eaux.

La consommation en chlore est suivie en fonction du temps de contact pour 5 mg/l d'acide gallique et pour une dose de chlore de 20mg/l dans différentes eaux de dilution (Eau distillée à pH =7, eaux souterraines de moyenne et forte minéralisation de Biskra et l'eau du barrage Babar).

Les résultats des cinétiques de la consommation en chlore par l'acide gallique sont regroupés sur la figure 1 pour les différentes eaux testées.

En parallèle, le suivi de l'absorbance UV en fonction du temps de contact a abouti aux résultats de la figure 2 pour le composé organique testé dans les différents milieux de dilution.

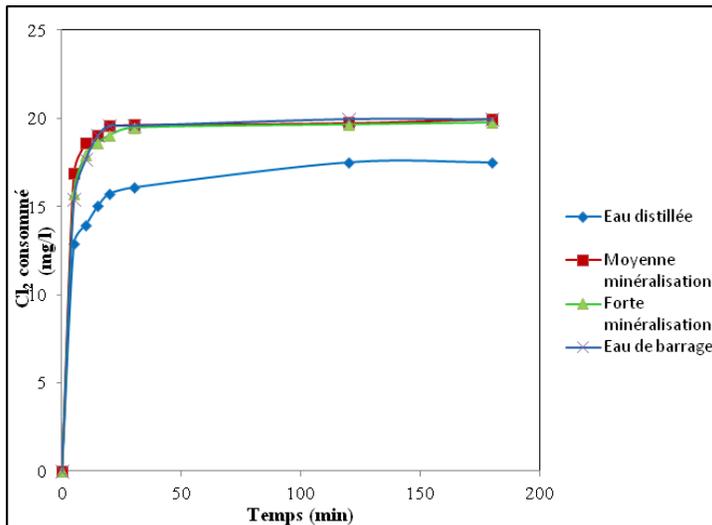


Figure 1 : Cinétiques de consommation du chlore par l'acide gallique (5mg/l) dans différents milieux de dilution

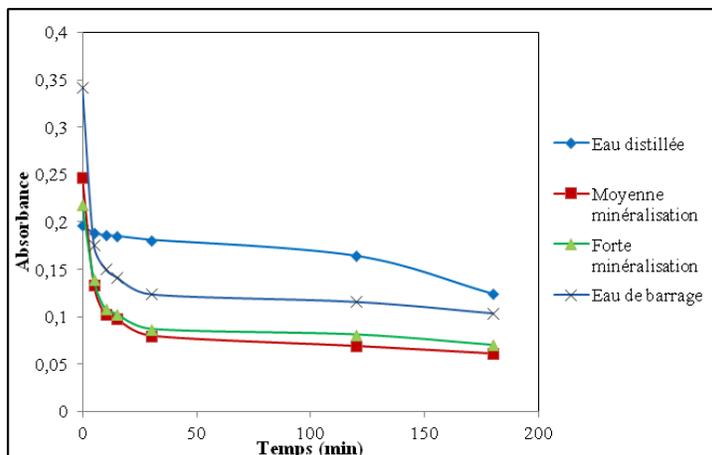


Figure 2 : Evolution de l'absorbance UV ($\lambda = 254$ nm) des solutions chlorées d'acide gallique (5 mg/l) en fonction du temps

Les résultats obtenus mettent en évidence que, quelque soit la variabilité des milieux de dilution, la réactivité de l'acide gallique est significative en présence du chlore tout au long du temps de réaction.

Les cinétiques de consommation en chlore présentent deux étapes distinctes, une étape rapide et une autre lente. La consommation est très rapide et le chlore consommée représente près de 70% du chlore introduit dès les 5 premières minutes. Au-delà de 20 minutes de temps de contact, la réaction de consommation de chlore est ralentie jusqu'à 3 heures. Au-delà de ce temps, le pourcentage de chlore consommé reste quasiment constant.

L'évolution de l'absorbance UV indique par ailleurs une dégradation progressive de l'aromaticité, notamment au cours de l'étape rapide de la réaction de chloration. Cette diminution de l'aromaticité semble plus importante dans les eaux souterraines minéralisées, exemptes initialement de matière organique. Ceci pourrait correspondre à la formation de composés organiques aliphatiques tels que les trihalométhanes et les haloacides. Toutefois, la dégradation de l'aromaticité est fortement ralentie au cours de la seconde étape de la réaction et pourrait correspondre à la formation de composés organiques non volatils.

En effet, divers travaux (De laet, 1982 ; Murphy et al, 1975) ont montré que la chloration de composés aromatiques portant des groupements fonctionnels activants (phénol, aniline) aboutirait essentiellement à des produits de substitution électrophile sur le cycle aromatique. Toutefois, l'orientation de cette substitution serait fortement dépendante du pH.

L'action du chlore sous forme de l'entité électrophile ($\text{Cl}^{\delta+}$) pourra se faire par substitution électrophile (Doré, 1989). Pour un aromatique polysubstitué tel que l'acide gallique, la présence de 3 groupements hydroxyles donneurs augmente sa réactivité vis-à-vis du chlore et détermine la position du nouveau groupement à ajouter.

Dans le cas d'une substitution électrophile sur le cycle de cet acide, l'orientation pourrait être ainsi majoritairement en ortho et en para malgré la présence d'un groupement désactivant tel que COOH sur le cycle.

Cependant, la possibilité de mécanismes d'oxydation par transfert d'électrons est parfois évoquée dans le cas de composés phénoliques réagissant avec le chlore ou le brome (Doré, 1989 ; Merlet, 1986). Pour des composés avec des fonctions hydroxyles en positions ortho ou para (Hydroquinone, catéchol, acide gallique, acide tannique), l'oxydation par le brome ou le chlore peut mener à la formation de quantités substantielles de quinones (Criquet et al, 2015).

L'influence de la minéralisation du milieu s'est traduite par des cinétiques plus rapides qu'en eau distillée. Il faut noter que le suivi des consommations en chlore en fonction du temps a montré que l'effet de la minéralisation du milieu pourrait s'exercer essentiellement durant la phase rapide de la réaction chlore/matière organique (Achour et Guergazi, 2002). La variation des écarts entre les potentiels en eau distillée et en eaux minéralisées en fonction du temps montre ainsi que ces écarts sont beaucoup plus significatifs durant les cinq premières minutes de la réaction

En eaux minéralisées, la présence d'une matrice minérale réactive (ammoniacale, fer, manganèse, bromures...) ou organique (substances humiques) dans le cas de l'eau de barrage peut aboutir à des schémas de chloration plus complexes et la formation d'intermédiaires réactionnels différents, de cinétiques variables. Compte tenu des valeurs des pK des différents groupements, l'acide testé est partiellement ionisé à pH voisin de la neutralité et la présence de certains éléments minéraux tels les sulfates ou le fer peut mener à des phénomènes de complexation matière organique/éléments minéraux.

CONCLUSION

L'objectif était d'observer la réactivité de l'acide gallique vis-à-vis du dans des milieux aqueux de différentes minéralisations sous l'angle de la consommation en chlore.

Les résultats obtenus et présentés sous la forme du rapport molaire moles de chlore consommé/Concentration molaire du composé ont clairement indiqué une forte réactivité de cet acide organique vis-à-vis du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium.

Les valeurs des consommations après 24 heures (potentiels de consommation en chlore) nous ont permis de mettre en évidence d'une part un comportement très proche de celui de composés phénoliques et de composés aromatiques substitués par des groupements activants. D'autre part, la réactivité de l'acide gallique en présence du chlore est apparue comme considérable quelque soit le milieu de dilution, aussi bien en eau distillée qu'en eaux naturelles.

Les résultats de nos essais nous ont également permis de conclure que le temps de réaction avait une influence notable sur les consommations en chlore et que la réaction de chloration comportait dans tous les cas une étape rapide de quelques minutes et une plus lente pouvant aller jusqu'à 24 heures. L'influence

de la minéralisation du milieu s'est traduite par des cinétiques plus rapides qu'en eau distillée, notamment au cours de la phase rapide.

Les mécanismes d'action du chlore les plus probables seraient des réactions de substitution électrophile et d'oxydation menant aussi bien à la formation de composés organohalogénés volatils que de composés non volatils.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S. (2001). Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Hydrauliques, Université de Tizi-Ouzou, 231 p.
- ACHOUR S., CHABBI F. (2014). Disinfection of drinking water constraints and optimization perspectives in Algeria, Larhyss Journal, 19, 193-212.
- ACHOUR S, GUERGAZI S. (2002). Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 649-668.
- ACHOUR S., GUERGAZI S., HARRAT N. (2009). Pollution organique des eaux de barrage de l'Est algérien et effet de la chloration. « L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009 », Partie IV, Chapitre 14, Ed. UNESCO/ GEB-Environnement, Rabat, Maroc.
- ACHOUR S., MOUSSAOUI K. (1993). Effet de la chloration sur quelques types d'eaux algériennes, Tribune de l'eau, N° 564/ 4, 31-34.
- CRICQUET J., RODRIGUEZ E.M., ALLARD S., WELLAUER S., SALHI E., JOLL C.A., VON GUNTEN U.(2015). Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter extracts-Electrophilic aromatic substitution and oxidation, Wat.Res., 85, 476-486.
- CROUE J.P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.
- DEGREMONT. (2005). Mémento technique de l'eau, 10^{ème} Ed., Ed. Lavoisier, Paris, Tome 1, 575-581.
- DE LAAT J., MERLET N., DORE M. (1982). Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes, Wat. Res., 16, 1437-1450.
- DORE M. (1989). Chimie des oxydants-Traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.
- GUERGAZI S., S.ACHOUR (2013). Contribution à l'étude de la chloration des acides aminés dans différents milieux de minéralisation variable. Effet des paramètres réactionnels Journal of Hydrocarbons, Mines and Environmental Research

- (JHMER), 4, 1, 22-32.
- KHELILI H., ACHOUR S. (2015). Effet de la coagulation-floculation/post-chloration sur la réactivité de l'acide pyromellitique et l'acide salicylique en eau distillée, *LARHYSS Journal*, 23, 287-304.
- LE CURIEUX F., ERB F., MARZIN D. (1998). Identification de composés génotoxiques dans les eaux de boisson, *Rev. Sci. Eau*, 11, 103-118.
- LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P. et DORE, M. (1990). Studies of aquatic fulvic acids isolated from french surface waters. Isolation procedure, characterization, and reactivity with chlorine. *Rev.Sci.Eau*, 3,4, 399.
- LEGUBE B. (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, *Guide Technique*, Agence de l'eau Loire-Bretagne, France.
- LIAO W., CHRISTMAN R.F., JOHNSON J.D, MILLIGTON D.S., HASS JR (1982). Structural characterization of aquatic humic material, *Env. Sci.Technol*, 16, 403-410.
- MCGRAW G.W., RIALS T.G., STEYNBERG J.P., HEMINGWAY R.W. (1992). *Plant Polyphenols*, Editions Plenum Press, New York.
- MERLET N. (1986). Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, *Doctorat Es-Sciences Physiques*, Université de Poitiers, France.
- MORRIS R. D., AUDET A.M., ANGELILLO I.F. (1992). Chlorination, chlorination by-products and cancer: A meta-analysis, *Am. J. Public Health*, 82, 7, 955-963.
- MOULY D., JOULIN E., ROSIN C., BEAUDEAU P., ZEGHNOUN A., OLSZEWSKI-ORTAR A., MUNOZ J.F. (2008). Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine, *Affsa /INVS*, SaintMaurice, France.
- MURPHY K. L., ZALOUM R., FULFORD D. (1975). Effect of chlorination practice on soluble organics, *Wat. Res.*, 9, 389-396.
- NORWOOD D.L., CHRISTMAN R.F., HATCHER P.G. (1987). Structural characterization of aquatic humic material. 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid, *Environ.Sci. Tech*, 21, 791-197.
- RODIER J. (2005). *L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaire, eau de mer*, 8^{ème} édition, Ed. DUNOD., Paris.
- SCHULTEN H.R., ABBT BRAUM G., FRIMMEL F.H. (1987). Time resolved pyrolysis field ionisation mass spectrometry of humic material isolated from freshwater, *Env.Sci.Technol.*, 21, 349-357.
- THURMAN E.M. (1985). *Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters*, Ed. NIJHOFF, Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht.

YIM. K.H. (2013). Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris.