



CHLORATION DE LA MATIERE HUMIQUE AQUATIQUE ET IMPACT DE LA PRESENCE DES IONS AMMONIUM

CHLORINATION OF AQUATIC HUMIC MATTER AND IMPACT OF THE PRESENCE OF AMMONIUM IONS

ACHOUR S., BENALIA M.C., HELLAL A.

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface -LARHYSS
Faculté des Sciences et de la Technologie - Université de Biskra –
B.P. 145 R.P, 07000, Algérie

samia.achour@larhyss.net

RESUME

L'objectif de cette étude est d'examiner la réactivité de la matière organique de type humique vis-à-vis du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium. Les substances humiques sont dissoutes dans des eaux de différentes origines (eau distillée, eau de forage Sidi Khelil et eau du barrage Ain Dalia). L'effet de l'ammoniac est particulièrement examiné au cours de ces réactions.

Les essais expérimentaux ont porté sur la détermination des potentiels de consommation en chlore, l'influence du taux de chloration, ainsi que l'influence de la concentration initiale en ammoniac.

Les résultats obtenus montrent que la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de l'ammoniac, est très importante aussi bien en distillée qu'en en eaux minéralisées et quelle que soit la variation des différents paramètres. Pour des taux variables en chlore introduit, une courbe caractéristique du break point est obtenue, celui-ci étant plus prononcé dans le cas de l'eau distillée et de l'eau de forage minéralisée.

L'intervention des ions ammonium dans la réaction de chloration, et plus particulièrement la valeur du rapport chlore/ ammoniac, peut influencer d'une part la nature et d'autre part la quantité des sous-produits formés (Chloramines et composés organohalogénés).

Mots-clés : Ammonium ; Substances humiques ; eaux minéralisées ; réactions de chloration.

ABSTRACT

The objective of this study is to examine the reactivity of the humic type organic material in the presence of chlorine as sodium hypochlorite. Humic substances are dissolved in water from different origins (distilled water, drilling Sidi Khellil and Ain Dalia Dam). The effect of ammonia is especially considered in these reactions.

The experimental tests focused on the determination of chlorine consumption potentials, the influence of the chlorination rate, as well as the influence of the initial ammonia concentration.

The results obtained show that the reactivity of chlorine with respect to humic substances, in the presence of ammonia, is very important both in distilled and in mineralized waters and whatever changes in various parameters.

For variable rates of introduced chlorine, a breakpoint characteristic curve is obtained, the latter being more pronounced in the case of distilled water and mineralized drilling water.

The involvement of ammonium ions in the chlorination reaction, and more particularly the value of the chlorine / ammonia ratio, can influence both the nature and the quantity of by-products formed (chloramines and organohalogen compounds).

Keywords: Ammonium ; humic substances ; mineralized water ; chlorination reactions.

INTRODUCTION

La chloration systématique des eaux reste l'un des procédés les plus utilisés pour traiter et protéger les eaux destinées à la consommation humaine. L'intérêt de l'utilisation du chlore réside dans sa réactivité chimique en plus de son rôle biocide et désinfectant dans l'eau (Achour, 2012).

En effet, dès son introduction dans l'eau, le chlore, sous forme de gaz moléculaire (Cl_2) ou sous forme d'hypochlorite de sodium liquide (NaClO), donne lieu à de nombreuses réactions (Doré, 1989). La réaction d'hydrolyse

donne de l'acide hypochloreux (HClO) qui se dissocie rapidement en ion hypochlorite. Parallèlement ou successivement, le chlore actif libre, constitué d'acide hypochloreux et d'hypochlorite, est consommé par la demande en chlore de l'eau due à l'ensemble des composés dissous réducteurs (minéraux et organiques) et l'inactivation des microorganismes pathogènes (Achour et Chabbi, 2014 ; USEPA, 2011).

En présence d'ions ammonium, le chlore libre produit le chlore actif combiné ou chloramines. La courbe de chloration ou courbe du point de rupture ou « break point » traduit les diverses réactions avec l'ammoniaque de l'eau. La courbe relative à la chloration d'une eau naturelle peut être complexe et peut faire apparaître une zone supplémentaire correspondant à une consommation instantanée du chlore ajouté par des éléments très réducteurs de l'eau et notamment la matière organique (Doré, 1989 ; Achour et Chabbi, 2014).

La forte demande en chlore de certaines eaux de surface et l'éventuelle toxicité des produits formés incite les traiteurs d'eau à s'intéresser de plus en plus aux réactions spécifiques du chlore avec certaines classes de substances organiques (Achour, 2012). Actuellement, il est bien admis que la matière organique naturelle et notamment les substances humiques (SH) présentes dans toutes les eaux de surface, constituent les précurseurs majoritaires de sous-produits de la désinfection potentiellement mutagènes et cancérigènes (Richardson et al, 2007).

En présence d'azote ammoniacal, la chloration d'eaux riches en matières organiques mènera impérativement à des réactions compétitives chlore/ammoniaque et chlore/matière organique (Abarnou, 1981 ; Martin, 1979 ; Achour, 2012).

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est d'étudier la réactivité de la matière organique sous forme de substances humiques dissoutes dans des eaux de différentes origines vis-à-vis du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium. L'effet de l'ammoniaque sera particulièrement examiné au cours de ces réactions.

L'étude s'intéressera à la réactivité du mélange (substances humiques et ammoniaque) à l'égard du chlore dans l'eau souterraine de Sidi Khelil et l'eau de Barrage d'Ain Dalia. Les résultats obtenus dans ces eaux naturelles pourront être comparés à ceux obtenus en eau distillée. Le suivi des consommations en chlore sera réalisé en tenant compte de différents paramètres réactionnels.

MATERIEL ET METHODES

Tous les essais ont été réalisés au niveau du laboratoire LARHYSS (Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface) de l'université de Biskra.

Solutions et réactifs

Solutions de substances humiques

En eau distillée (conductivité de 4 à 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH entre 4,8 et 6,04), les solutions mères synthétiques de substances humiques sont préparées en milieu tamponné (tampons phosphates de pH = 7). Tout comme en eau distillée, les solutions mères de SH sont préparées à une concentration de 100mg/l par dissolution dans l'eau de forage de Sidi Khelil (région de Biskra) et l'eau de barrage d'Ain Dalia (Wilaya de Souk Ahras).

Les substances humiques utilisées sont sous forme d'humate de sodium et sont d'origine commerciale (Jansen chimica).

Solution de chlore

Les solutions de chlore utilisées sont préparées à une concentration allant de 1/10 ou 1/100 d'eau de javel NaClO concentrée (28 à 30°). Avant chaque essai son titre est vérifié par la méthode iodométrique 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 (Rodier et al, 2009).

Solution d'ammoniaque

La solution mère de l'ammoniaque NH_4^+ a une concentration de 100 mg/l, elle est préparée à partir de chlorure d'ammonium NH_4Cl . A partir de celle-ci, des solutions sont ensuite préparées à des concentrations plus faibles.

Méthodes de dosage

Dosage du chlore résiduel

Le chlore résiduel est déterminé par la méthode iodométrique par ajout d'acide acétique et iodure de potassium KI. Le chlore résiduel est calculé par :

$$\text{Cl}_2 \text{ résiduel (mg/l)} = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \cdot 35,5 \cdot 10^3$$

N_1 : Normalité de thiosulfate de sodium en équivalents gramme par litre.

V_1 : Volume de thiosulfate de sodium versé en ml.

V_2 : Volume de la prise d'essai.

Mesure de l'absorbance UV

Les mesures de l'absorbance en Ultra-violet ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre (OPTIZEN 2120 UV/Visible) avec un trajet optique de 1 cm (cuve en quartz), la longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$.

Les teneurs initiales en substances humiques sont évaluées grâce à une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substance humique pour l'eau de barrage d'Ain Dalia, par la méthode des ajouts dosés (Achour et Guergazi, 2002 ; Achour, 2012).

Mesure des paramètres physico-chimiques des eaux de dilution des SH

Les méthodes analytiques utilisées sont décrites par Rodier et al (2009) ou les catalogues des appareillages utilisés.

Description des essais de chloration des solutions de SH

La chloration des substances humiques (5 mg/l), dans l'eau distillée à pH = 7 ainsi que dans les eaux de Sidi Khelil et Ain Dalia, se fait par ajout de microquantités d'eau de javel diluée au 1/10. Le chlore consommé est déterminé par la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie.

Les potentiels de consommation en chlore ou demandes en chlore et exprimés par PCCl_2 (mg chlore consommé/l et mg chlore consommé/mg de composé organique) sont déterminés pour une dose de chlore introduit de 10 mg/l après un temps de contact égal à 24 heures.

L'influence du taux de chloration est examinée en réalisant des essais de Break Point pour les eaux dopées par les SH en présence d'ammoniaque (Concentration totale=1mg/l). Le chlore résiduel est mesuré après 30 minutes.

L'incidence de la concentration initiale en ammoniaque est aussi examinée par rapport à la consommation en chlore pour chaque eau.

RESULTATS ET DISCUSSION

Qualité physico-chimique des eaux testées

Les analyses que nous avons réalisées et qui concernent les eaux de dilution des SH ont abouti aux résultats présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principaux paramètres physico-chimiques des eaux naturelles testées

Paramètre	Eau de barrage Ain Dalia	Eau de forage Sidi Khelil
pH	7,80	7,26
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	621	1586
TH ($^{\circ}\text{F}$)	58	56
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	10,7	13,5
Cl ⁻ (mg/l)	53,4	110,4
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	120	185
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,09	0,06
NO ₃ ⁻ (mg/l)	5,87	4,91
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,07	0,06
Fe ²⁺ (mg/l)	0,03	0,04
Mn ²⁺ (mg/l)	0,4	0,2
SH (mg/l)	3,27	-
Abs UV $\lambda = 254 \text{ nm}$	0,077	-
Oxyd au KMnO ₄ (mg/l)	3,9	-

Les résultats obtenus montrent que l'eau de forage et l'eau de barrage considérées présentent des valeurs de la conductivité indiquant une minéralisation totale non négligeable, supérieure à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour l'eau souterraine de Sidi Khelil. La différence entre la dureté totale (TH) et l'alcalinité (TAC) indique aussi une dureté permanente assez élevée. On note aussi la présence, en teneurs assez proches, d'éléments pouvant réagir avec le chlore tels que l'ammoniaque, les nitrites, le fer et le manganèse.

L'eau de barrage présente une charge organique, mesurée par l'oxydabilité au permanganate, plutôt moyenne et correspond à une partie sous forme humique, substances organiques aromatiques qui peuvent aussi consommer le chlore.

Potentiels de consommation en chlore

Les potentiels de consommation en chlore des substances humiques (5mg/l) en présence de l'ammoniaque des deux eaux testées (eau de barrage et eau de forage), ont été déterminés en appliquant une dose du chlore introduit de 10

mg/l, soit un taux de chloration $m = 2$. Le temps de réaction est fixé à 24 heures, dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit achevée. La concentration de l'ammoniaque a été ramenée à 1 mg/l dans chacune des eaux testées.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 en mgCl_2/l et en $\text{mgCl}_2/\text{mg SH}$ et sont comparés aux résultats en eau distillée en présence et en absence d'ammoniaque.

Tableau 2 : Potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence de l'ammoniaque dans différentes eaux $m = 2$; $[\text{NH}_4^+] = 1\text{mg/l}$; Temps = 24heures

Milieu de dilution des SH	PCCl_2 (mgCl_2/l)	PCCl_2 ($\text{mgCl}_2/\text{mg SH}$)	% Variation UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)
Eau de forage Sidi Khelil ; pH=7,26 ; Cond=1586 $\mu\text{S/cm}$	8,15	1,631	10,0
Eau de barrage Ain Dalia pH=7,8 ; Cond=621 $\mu\text{S/cm}$	9,63	1,926	39,82
Eau distillée + NH_4^+ pH = 7 ; Cond =7 $\mu\text{S/cm}$	9,80	1,960	17,82
Eau distillée (sans NH_4^+) pH=7 ; Cond=7 $\mu\text{S/ccm}$	5,56	1,125	25,82

En solution, la réactivité du chlore avec ces polluants chimiques (matière organique ou ammoniacale) dépend de sa spéciation et donc du pH de l'eau. Pour nos essais, le pH est égal à 7 (eau distillée) ou très voisin de 7 pour les eaux naturelles. La forme majoritaire est l'acide hypochloreux HOCl. Du point de vue réactionnel, HOCl présente un fort pouvoir oxydant ($E^\circ = 1,494 \text{ V}$) et sa structure moléculaire est caractérisée par la polarisation de la liaison $\text{Cl}^{\delta+}-\text{OH}^{\delta-}$ (Doré, 1989 ; Soufan, 2011).

Dans le cas de composés aromatiques tels que les substances humiques, le mode d'action du chlore sera essentiellement des réactions de substitution électrophile sur les sites nucléophiles des SH (Doré, 1989 ; Croué, 1987).

En absence d'ammoniaque dans l'eau distillée, la réactivité des SH peut s'expliquer par la structure chimique de ces substances et par la présence de nombreux groupements phénoliques substituant les structures aromatiques du noyau des SH et réagissant avec le chlore (Croué, 1987 ; Norwood et al, 1987).

D'autres fonctions chimiques peuvent également substituer les cycles aromatiques des SH et, étant de réactivités différentes, ils peuvent aboutir à des

produits de chloration eux-mêmes réactifs vis-à-vis du chlore (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Achour, 2012).

Après 24 heures, les résultats montrent que 55% du chlore est consommé par les SH en eau distillée en absence d'ammoniaque. La quasi-totalité du chlore est par contre consommé lorsque l'ammoniaque est présent en même temps que les SH, soit 98%. Le rapport massique chlore consommé/SH augmente donc d'une manière significative et devient très voisin de 2.

Ces résultats mettent clairement en évidence la forte réactivité de l'ammoniaque à l'égard du chlore, même en présence de substances organique fortement consommatrices en chlore telles que les substances humiques.

Le chlore, bien qu'utilisé prioritairement pour la désinfection des eaux, aura une action oxydante dans l'eau sur de nombreux composés minéraux dont l'ammoniaque. Rappelons que l'ammoniaque est une base faible qui est souvent retrouvée dans les eaux de surface, les eaux souterraines ainsi que dans les eaux usées. L'ammoniaque est en équilibre entre sa forme moléculaire (NH_3) et ionique (ion ammonium NH_4^+) (Martin, 1979).

Il faut préciser que dans l'eau, en milieu neutre, l'ammoniaque sera majoritairement sous forme d'ions ammonium NH_4^+ . Même si l'azote ammoniacal est généralement présent à de faibles concentrations, le chlore réagit rapidement et l'oxyde pour donner de l'azote N_2 avec en première étape la formation de chloramines (Merlet, 1986).

Le tableau 2 montre que la consommation en chlore par le mélange (substances humiques + ammoniaque) diminue lorsque la minéralisation totale des eaux, représentée par le paramètre conductivité, augmente.

Notons que des travaux précédents sur la chloration des SH en eaux minéralisées, mais à faible teneurs en azote ammoniacal, pouvaient aboutir à des consommations en chlore plus élevées qu'en eau distillée (Achour et Guergazi, 2002 ; Achour, 2012)

Toutefois, ces mêmes travaux ont pu montrer que la minéralisation totale n'était pas le seul paramètre à prendre en compte. Il faut aussi considérer l'influence du taux d'azote ammoniacal dans ces eaux et notamment le rapport azote ammoniacal/chlore introduit.

De plus, la composition de la matrice minérale de l'eau et surtout les proportions relatives en éléments promoteurs et inhibiteurs de la consommation en chlore peuvent compliquer le schéma des réactions du chlore avec l'ammoniaque et notamment la formation de la monochloramine (Achour et

Guergazi, 2002 ; Cimetière, 2009). Tout comme les sulfates ou les chlorures (Achour et Guergazi, 2002), les nitrites joueraient le rôle d'un agent inhibiteur de la chloration (Hellal et Achour, 2016).

Par ailleurs, on note une diminution de l'absorbance UV après 24 heures de chloration, en présence ou en absence d'ammoniaque. Toutefois, l'abattement UV en présence d'ammoniaque semble légèrement plus faible que pour les SH seules.

Dans le cas de l'eau de forage minéralisée, l'absorbance UV augmente dès les premières minutes indiquant la formation de composés chlorés absorbant plus à 254 nm. Ce qui indiquerait des réactions de substitution sur les cycles aromatiques. Par contre, il y'a une diminution assez nette de l'aromaticité dans le cas de l'eau de barrage ; ce qui correspondrait à la formation de composés organiques aliphatiques par dégradation des cycles aromatiques des SH. Ceci impliquerait que l'eau de barrage, bien qu'ayant une teneur en ammoniaque non négligeable, peut donner lieu au cours de sa chloration à la formation de composés du type trihalométhanés potentiellement toxiques.

En conséquence, le chlore injecté entre rapidement en réaction avec l'azote ammoniacal mais la présence de composés organiques réducteurs réactifs rend possible la consommation simultanée de chlore en particulier pour des doses assez élevées en chlore.

Influence du taux de chloration

Les résultats de l'évolution du chlore résiduel en fonction de la variation des doses de chlore introduit sont présentés pour un temps de contact de 30 minutes sur la figure 1. Les SH (5mg/l) sont dissoutes dans chacune des 3 eaux testées (Eau distillée, eau de forage Sidi Khelil et Eau du barrage Ain Dalia), en présence d'ammoniaque.

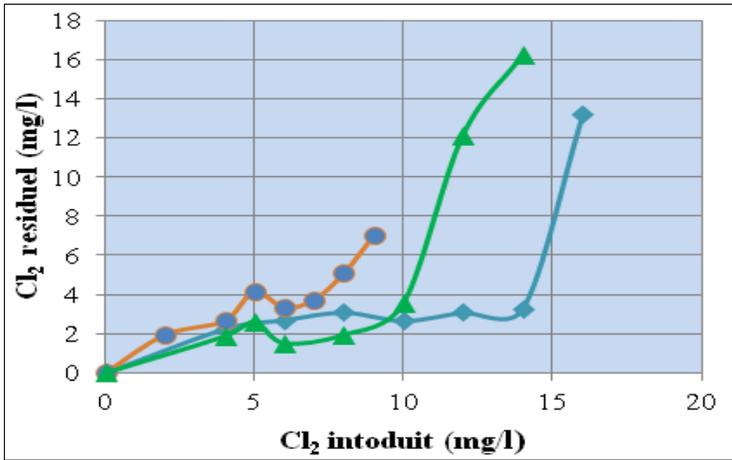


Figure 1 : Influence de la variation des doses de chlore introduit sur l'évolution du chlore résiduel pour différentes eaux en présence de SH et l'ammoniaque.

[SH] = 5mg/l ; [NH₄⁺] = 1mg/l ; Temps= 30 mins

▲ Eau de forage Sidi Khelil ; ◆ Eau de barrage Ain Dalia ; ● Eau distillée

Au vu des courbes obtenues, nous pouvons constater que les courbes de break-point obtenues après 30 minutes présentent pour chaque eau un point de rupture mais qui est plus prononcé dans le cas de l'eau distillée et de l'eau de forage minéralisée. La formation des chloramines et notamment de la monochloramine peut se faire dès les plus faibles taux de chloration indiquant que la compétition avec la réaction chlore/S_H est faible. Par contre, dans l'eau de barrage où la composition minérale et organique est plus complexe, le break-point est moins apparent et l'apparition du chlore libre ne semble avoir lieu que pour des taux de chloration importants.

Influence de la concentration initiale en ammoniaque

Cette dernière étape de l'étude expérimentale a consisté à examiner l'influence de l'ajout de teneurs variables en ammoniaque dans les eaux minéralisées (eau de forage Sidi Khelil et eau du barrage d'Ain Dalia) et l'eau distillée dopées par des SH.

La figure 2 présente les résultats obtenus pour chacune des deux eaux naturelles et permet la comparaison avec l'eau distillée dopée par le mélange SH+NH₄⁺.

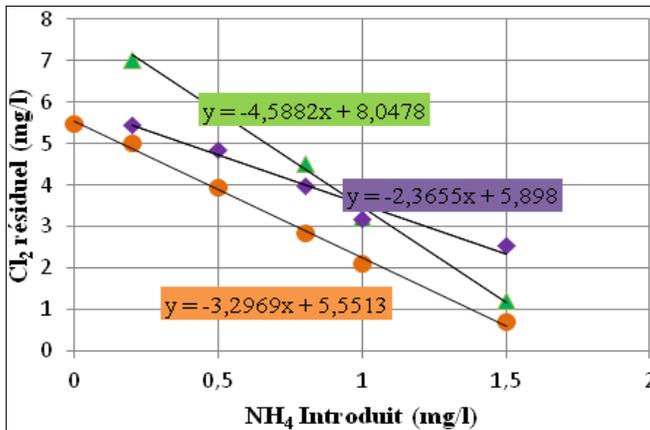


Figure 2 : Evolution du chlore résiduel en fonction de la variation des teneurs en ammoniac pour différentes eaux

[SH] = 5mg/l ; Temps= 1h

▲ Eau de forage Sidi Khelil ; ◆ Eau de barrage Ain Dalia ; ● Eau distillée

Après 1 heure de temps de chloration, il est possible de constater que le chlore résiduel diminue linéairement avec la concentration initiale en ammoniac. Ceci met en évidence l'importance de la réactivité de l'ammoniac dans une eau quelle que soit sa composition minérale et organique. D'autre part, le rapport azote ammoniacal/chlore introduit semble primordial dans le déroulement des réactions de chloration qui sont nombreuses dans des milieux minéralisés comme ceux étudiés.

Compte tenu des valeurs des pentes des droites obtenues, il est possible de supposer que les teneurs croissantes en ammoniac auront moins d'incidence sur la consommation globale dans un milieu aussi complexe qu'une eau de surface. La présence d'une matrice organique hétérogène comprenant des substances humiques et non humiques peut mener à des réactions hautement compétitives avec celles de la formation des chloramines et leur dégradation.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, l'objectif était d'observer l'influence de la qualité physico-chimique d'eaux naturelles (eau de forage Sidi Khelil et eau du barrage Ain Dalia) sur les réactions de consommation en chlore par le mélange de substances humiques et d'ammoniac.

Les potentiels de consommation en chlore après 24 heures sont apparus inférieurs à ceux observés en eau distillée. La composition de la matrice minérale de l'eau et surtout les proportions relatives en éléments promoteurs et inhibiteurs de la consommation en chlore peuvent compliquer le schéma des réactions du chlore avec l'ammoniaque et les substances humiques et limiter leurs réactivités respectives.

En faisant varier les taux de chlore introduit, le chlore résiduel a évolué selon des courbes de break point mais qui était plus prononcé dans le cas de l'eau distillée et de l'eau de forage minéralisée. La formation des chloramines et notamment de la monochloramine peut se faire dès les plus faibles taux de chloration indiquant que la compétition avec la réaction chlore/S_H est faible. Par contre, dans l'eau de barrage l'apparition du chlore libre ne semble avoir lieu que pour des taux de chloration importants.

L'ajout de teneurs variables en ammoniaque dans les eaux testées a montré une évolution linéaire du chlore résiduel. Le rapport azote ammoniacal/chlore introduit peut être considéré comme déterminant dans le déroulement des réactions de chloration, qui sont nombreuses dans des milieux aqueux minéralisés, ainsi que la nature et la quantité des sous-produits formés (chloramines et composés organohalogénés).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABARNOU A. (1981).Aspects chimiques de la chloration de l'eau de mer, Rapport de l'Institut Scientifique des pêches marines, Nantes, France, 92 p.
- ACHOUR S., CHABBI F. (2014). Disinfection of drinking water-Constraints and optimization perspectives in Algeria, *Larhyss Journal*, N°19, pp.193-212.
- ACHOUR S. (2012). Chloration des eaux de surface algériennes-Incidence sur la qualité physico-chimique des eaux, Ed. Presses Académiques Francophones, Sarrebruck, Allemagne, 137p.
- ACHOUR S., GUERGAZI S. (2002).Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol.15, N°3, pp. 649-668.
- CIMETIERE. N., (2009). Etude de la décomposition de la monochloramine en milieu aqueux et réactivité avec des composés phénoliques, Thèse de Doctorat d'Université, Université de Poitiers, France, 165p.
- 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, 161p.

- DEGREMONT (2005). Mémento technique de l'eau, Tomes 1 et 2, 10^{ème} Ed., Ed. Eyrolles, Paris, 1718p
- DORE M. (1989), Chimie des oxydants- Traitement des eaux, Ed. Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, 505 p.
- HELLAL A., ACHOUR S. (2016). Effet des ions nitrites sur la réactivité de la tyrosine au cours de la chloration d'une eau superficielle algérienne. Larhyss Journal, N° 27, pp. 299-311.
- MARTIN G. (1979). Le problème de l'azote dans les eaux, Ed. Technique et Documentation.- Lavoisier, Paris, Chap.18, pp.231-246.
- MERLET N. (1986). Contribution à l'étude du mécanisme de formation des THM et des TOX non volatils lors de la chloration de molécules modèles. Thèse Doctorat Es-sciences physiques, Université de Poitiers, France, 139p.
- 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, Environmental Science and Technology, Vol.21, Issue 8, pp.791-798.
- RICHARDSON, S. D., PLEWA M.J., WAGNER E.D., SCHOENY R. AND DEMARINI D.M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, Mutation Research-Reviews in Mutation Research, Vol.636, Issue 1-3, pp.178-242.
- RODIER J., LEGUBE B., MERLET N., BRUNET R. (2009). L'analyse de l'eau, Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer: Analyse de l'eau, 9^{ème} édition, Dunod, Paris, 1600p.
- SOUFAN M. (2011). Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques, Thèse de Doctorat d'Université, Université de Poitiers, France, 155p.