### **EAU DE JAVEL 1996**

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : en général, par réaction directe entre le <u>dichlore</u> et la <u>soude</u> eux mêmes produits par électrolyse de <u>NaCl</u> :

$$Cl_2 + 2 (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + ClO^-) + (Na^+ + Cl^-) + H_2O \Delta_r H^{\circ}_{298} = -103 \text{ kJ/mole.}$$

La réaction est fortement exothermique et la température ne doit pas dépasser 40°C afin de limiter la dismutation des ions hypochlorites en ions <u>chlorates</u> et chlorures. En conséquence, le milieu réactionnel est énergiquement refroidi. Les installations sont en <u>PVC</u> (cuves, canalisations) et en <u>titane</u> (pompes, échangeurs thermiques). On obtient des concentrations de 12,5 à 25 % de chlore actif (dans ce dernier cas, NaCl précipite en partie et doit être éliminé).

- Sur des sites industriels d'utilisation de l'eau de Javel, des unités de production, en général de petite taille, fonctionnent. L'eau de Javel est obtenue directement par électrolyse de NaCl en solution, dans des cellules ne comportant pas de séparation entre les compartiments anodiques et cathodiques. L'eau de Javel produite est, en général, de faible concentration (< 1 % de chlore actif).
- De l'eau de Javel diluée (0,1 à 0,3 % de chlore actif) est également préparée par électrolyse d'<u>eau</u> <u>de mer</u>. Cette production est effectuée dans des <u>centrales nucléaires</u> utilisant dans leur circuit de refroidissement de l'eau de mer (Graveline en France) et dans les usines de dessalement d'eau de mer. La production est de 60 t/jour au Koweït, 48 t/jour en Arabie Saoudite.
- De l'eau de Javel est également obtenue comme sous produit de l'électrolyse de NaCl lors de la production de Cl<sub>2</sub> et NaOH. A la sortie des cuves d'électrolyse, les solutions appauvries en NaCl contiennent du dichlore dissous. Avant d'être recyclées, ces solutions sont déchlorées, le dichlore produit traité par NaOH donne de l'eau de Javel.

# Définitions du titre d'une eau de Javel :

<u>Le degré chlorométrique</u> (°Chl) : donne le pouvoir oxydant d'un litre d'eau de Javel, à 20°C, exprimé en litres de dichlore gazeux sous 1 bar et à 0°C. Il correspond au dichlore gazeux utilisé pour fabriquer l'eau de Javel. Cette définition est utilisée essentiellement dans les pays francophones.

<u>Le % de chlore actif</u>: au niveau européen, a été retenue cette définition, anglo-saxonne, du titre d'une eau de Javel. Il rend compte de la quantité totale de dichlore utilisé lors de la fabrication de l'eau de Javel. Toutefois, le % de chlore actif, pour une même qualité d'eau de Javel, dépend de la masse volumique de l'eau de Javel qui elle même varie avec le mode de préparation de l'eau de Javel. En effet, l'eau de Javel préparée par dilution d'eau de Javel à 100°Chl est moins dense (une partie des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> a été retirée) qu'une eau de Javel préparée directement.

L'expression chlore actif désigne le chlore de l'hypochlorite, de nombre d'oxydation +I, qui est effectivement actif, mais aussi le chlore, de nombre d'oxydation -I, inactif comme oxydant, présent sous forme d'ions Cl<sup>-</sup>. L'expression chlore actif est donc, malgré son utilisation généralisée en Europe, impropre. Les chimistes emploieraient plutôt l'expression "chlore disponible".

0(	Chl	% de Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> actif	Densité	pН
		actif		moyenne	

Extrait de Javel	48	12,51 à 12,97	152,16 g/l	1,216 à 1,173	12,5
Eau de Javel	12	3,61 à 3,65	38,04 g/l	1,054 à 1,043	11,5

**Conditionnement** : à 3,6 ou 12,5 % de chlore actif dans des emballages en <u>PVC</u> ou <u>polyéthylène</u>.

#### PROPRIETES:

**Composition** : elle est fonction du pH, selon les équilibres chimiques suivants (voir, en fin de chapitre, le graphe donnant la composition d'une eau de Javel en fonction du pH) :

$$HClO$$
; +  $H++Cl^- <===> Cl_2 + H_2O$   
 $HClO <===> H++ClO^-$ 

### Stabilité:

- A pH < 5 les équilibres ci-dessus sont déplacés avec libération de <u>Cl2</u>, d'où la nécessité de ne pas employer l'eau de Javel en présence de produits acides et en particulier en présence de détartrants. La réaction de l'eau de Javel avec un acide (<u>HCl</u> par exemple) est une méthode de préparation de Cl<sub>2</sub> au laboratoire.
- L'ion hypochlorite se dismute avec une élévation de température en donnant des ions <u>chlorates</u> selon la réaction : 3 ClO<sup>-</sup> —> 2 Cl<sup>-</sup> + ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>.
- La dissolution du <u>dioxyde de carbone</u>; de l'<u>air</u> (HClO a un pK<sub>A</sub> = 7,5, celui de CO<sub>2</sub> en solution aqueuse est de 6,4), en diminuant le pH de l'eau de Javel, peut entraîner un déplacement des équilibres chimiques dans le sens de la décomposition de l'eau de Javel. Pour cette raison, un excès d'ions  $OH^-$  (de 5 à 12 g/L exprimé en NaOH) est laissé pour neutraliser  $CO_2$  de l'air;. En conséquence, le pH d'une eau de Javel est basique (11,5 < pH < 12,5).
- L'ion hypochlorite, en solution dans l'eau, est fortement oxydant et il est, en particulier, susceptible d'oxyder l'eau. La réaction globale est la suivante :  $ClO^- \longrightarrow 1/2 O_2 + Cl$ -. Cette réaction est lente, c'est elle qui impose une limite de durée d'utilisation à l'eau de Javel : un an pour l'eau de javel diluée, trois mois pour les extraits. Cette décomposition peut être accélérée par divers catalyseurs tels que :
  - les ions métalliques,
  - la lumière et en particulier les rayonnements UV d'où la conservation de l'eau de Javel dans des récipients opaques non métalliques. L'ajout de dichromate de sodium destiné à colorer et à stabiliser l'eau de Javel vis-à-vis des UV n'est plus effectué, en France, depuis 1976.

**Propriétés oxydantes** : l'eau de Javel est d'autant plus oxydante que son pH est faible, mais même à pH 14 son pouvoir oxydant reste élevé (E° = 0,88 V). Elle peut ainsi oxyder de nombreux composés toxiques en composés inoffensifs tels que par exemple : <u>SO2</u>, <u>H2S</u>, <u>NH3</u>, CN<sup>-</sup>... Son action décolorante et désinfectante est, en partie, due à sa capacité d'oxyder de nombreux composés organiques.

**Propriétés désinfectantes** : elles sont dues au pouvoir bactéricide de l'acide hypochloreux qui diffuse à travers la paroi des cellules des bactéries en détruisant des protéines membranaires. Par

ailleurs, HClO agit sur le métabolisme de synthèse des bactéries. HClO, non chargé, est près de 100 fois plus bactéricide que l'ion hypochlorite. Dans le cas des virus, HClO agirait par attaque des liaisons amidées des protéines.

**PRODUCTION** : elle est estimée, dans le monde à plus de 600 000 t/an exprimées en Cl<sub>2</sub> contenu et en Europe, en 1995, à 290 000 t de Cl<sub>2</sub> contenu.

**SITUATION FRANCAISE** : production, en 1995, de 267 000 t à 12,5 % de chlore actif, soit 40 000 t de Cl<sub>2</sub> contenu. Chaque jour ouvré, utilisation d'environ 1 million de berlingots d'eau de Javel concentrée.

Producteurs d'hypochlorite de sodium : <u>Elf Atochem</u> (Jarrie (38), capacité : 31 000 t/an), <u>Rhône-Poulenc</u>, <u>Solvay</u>, Produits Chimiques de Loos, Produits Chimiques d'Harbonnières (25 000 t/an), <u>Albemarle PPC</u> (44 000 t/an).

Conditionneurs d'eau de Javel : n°1, Cotelle, filiale de <u>Colgate-Palmolive</u> dans son usine de Rillieux-la-Pape (69), 109 000 t en 1995, 268 personnes, marque : La Croix.

**UTILISATIONS**: à 50 % à usage domestique pour son action en désinfection (HClO est bactéricide, fongicide, virucide et sporicide) et son pouvoir blanchissant.

- **En pharmacie** : les liqueurs de Labarraque et de Dakin sont à base d'eau de Javel. L'eau de Javel permet de désinfecter le matériel (seringues...) contaminé par le virus du Sida.
- Dans le traitement de l'eau potable : l'eau de Javel ou de <u>dichlore</u> en solution donneront, au pH de l'eau, un mélange de HClO et de ClO<sup>-</sup>. Ce traitement, par formation de composés organochlorés, donne à l'eau un goût désagréable. Pour le limiter, en France, la chloration est de 0,2 à 0,3 mg/L. A New York, elle varie entre 0,7 et 2 mg/L, le goût d'eau de Javel y étant considéré comme le gage d'une eau saine. La concentration maximale admissible fixée par l'OMS est de 5 mg/L. Lors du traitement il est préférable d'ajouter l'eau de Javel après élimination des matières organiques afin d'éviter la présence de composés organochlorés tels que le <u>chloroforme</u>. Les désinfectants les plus utilisés sont dans l'ordre : l'eau de Javel, l'ozone puis le <u>dioxyde de chlore</u>, l'eau de javel (ou l'hypochlorite de calcium) étant de loin les plus employés. L'ozone (O<sub>3</sub>) très efficace lors du traitement de l'eau présente l'inconvénient de ne pas rester dans l'eau distribuée et donc ne peut pas protéger d'une contamination ultérieure. Le dioxyde de chlore (ClO<sub>2</sub>) est produit in situ à partir de <u>chlorite de sodium</u>. Le tableau suivant rassemble les caractéristiques de ces divers désinfectants :

	Eau de Javel	Ozone	Dioxyde de chlore
Coefficient spécifique de létalité λ pour :	20	500	20
	1	5	1
- les bactéries	0,05	2	0,05
- les virus	0,05	0,5	0,05
- les spores de bactéries	2,02	-,-	,,,,
- les amibes			

Durée du traitement	45 min	4 min	30 min
Action sur NH3	très bonne	nulle	nulle
Elimination de Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	faible	très bonne	bonne
Absence de goût, favorable pour la couleur	peu efficace	très efficace	efficace
Absence d'organochlorés	non	oui	oui
Coût de revient relatif	1	20	10

Le coefficient  $\lambda$  se détermine par l'étude de la mortalité, en fonction du temps, de microorganismes en suspension. On a : Nt/NO =  $e^{-\lambda Ct}$  avec NO et Nt : nombres de microorganismes aux temps 0 et t,  $\lambda$  : coefficient spécifique de létalité en L.mg $^{-1}$ .min $^{-1}$ , C : concentration du désinfectant.

A des concentrations inférieures aux doses létales, l'eau de Javel inhibe le développement des bactéries ce qui permet la protection de l'eau potable lors de son transport par canalisations.

- **Industriellement**, l'eau de Javel est utilisée, en particulier, pour éviter le développement des algues et des mollusques dans les canalisations des usines de dessalement de l'eau de mer et dans les circuits de refroidissement des centrales thermiques classiques ou nucléaires utilisant l'eau de mer. Par exemple, la centrale de Graveline utilise, lorsque la température de l'eau de mer dépasse 10°C, 0,8 mg de solution d'eau de Javel par litre d'eau de mer, avec un débit d'eau de 41 m<sup>3</sup>/s par réacteur de 900 MW.

## **AUTRES COMPOSES CONTENANT DES IONS HYPOCHLORITES**

L'eau de Javel se présente en solution. Il existe des composés renfermant des ions hypochlorites se présentant sous forme solide. Il s'agit principalement :

- de l'hypochlorite de calcium : utilisé seul ou sous forme de chlorure de chaux (mélange d'hypochlorite de calcium Ca(ClO)<sub>2</sub> et d'<u>hydroxyde de calcium</u> Ca(OH)<sub>2</sub>). Utilisé principalement aux Etats-Unis pour la désinfection des eaux de piscines. Dans ce pays, l'hypochlorite de lithium est également employé, sa part est toutefois inférieure à 1 % du total des hypochlorites consommés.
- du phosphate trisodique chloré, sel double de phosphate de sodium et d'hypochlorite de sodium NaClO,(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,11H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, utilisé aux Etats-Unis comme agent de nettoiement.
- des acides di et trichloroisocyanuriques et leurs sels de sodium (appelés "trichlor" aux Etats-Unis) utilisés pour traiter les eaux de piscines. Ils libèrent lentement des ions hypochlorites au contact de l'eau et donnent de l'acide cyanurique qui absorbe les rayonnement UV et donc permet une plus grande stabilité de l'ion hypochlorite.