

L'eau de Javel : sa chimie et son action biochimique*

par Guy DURLIAT
Département de biochimie
ENS de Cachan - 61, avenue du Président Wilson - 94235 Cachan Cedex
Jean-Louis VIGNES
Département de chimie
ENS de Cachan et CECM-CNRS - 94000 Vitry-sur-Seine
avec la contribution de Jean-Noël JOFFIN
Lycée P. Eluard - 93000 Saint-Denis

L'eau de Javel est un produit chimique d'utilisation courante, présent dans près de 95 % des foyers français, qui trouve logiquement sa place dans les programmes de chimie et en particulier dans ceux des classes de Sciences Médico-Sociales. Elle est aussi, par ses diverses propriétés chimiques, un produit très riche pour l'enseignement de nombreux concepts de base tels que : le déplacement des équilibres acido-basiques, la solubilité d'un gaz dans une solution, l'oxydoréduction, la dismutation, la cinétique, la catalyse... Ces concepts physico-chimiques permettent de comprendre les problèmes pratiques importants rencontrés lors de l'utilisation de l'eau de Javel : sa stabilité au cours du temps et les précautions à prendre lors de son emploi.

L'eau de Javel, préparée depuis plus de deux siècles, reste l'un des produits désinfectants les plus efficaces contre les contaminations bactériennes et virales, en particulier celle du SIDA. Par ailleurs, dans le corps humain, son implication dans la cascade d'intermédiaires réactifs produits par les phagocytes pour détruire les agents pathogènes (micro-organismes, parasites...) et défendre l'organisme a été démontrée récemment.

* Cet article a été publié, sous une autre forme, dans un dossier «Eaux de Javel» de «l'Opéron», XXI n° 2, Bulletin de l'UPBM (Union des Professeurs de Physiologie, Biochimie et Microbiologie).

1. LA FABRICATION DE L'EAU DE JAVEL

1.1. Historique

C'est dans les années 1770 que le suédois Scheele découvre un gaz verdâtre par action de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde de manganèse. Quarante ans plus tard les travaux de Gay-Lussac en France et de Davy en Angleterre montrent qu'il s'agit d'une nouvelle molécule : le dichlore (du grec chloros : vert). L'observation par Berthollet dans les années 1790 des propriétés décolorantes de ce gaz le conduit à préconiser son emploi en solution (c'est-à-dire sous forme d'eau de chlore) pour le blanchiment des textiles en remplacement de l'étendage sur pré, trop long et trop dépendant des conditions climatiques. Mais l'eau de chlore qui libère facilement du dichlore toxique est d'un emploi délicat et sa concentration en chlore est limitée par la solubilité réduite du dichlore dans l'eau (2,2 litres de dichlore par litre de solution à 25°C, sous 1 bar, soit 101,3 kPa).

Pour remédier à ces inconvénients, le dichlore a d'abord été dissous dans une solution alcaline d'hydroxyde de potassium. Cette solution de «chlorure décolorant», contenant des ions hypochlorites, reçut le nom d'eau de Javel. Cette réaction chimique - l'hydroxyde de sodium, meilleur marché, remplaçant l'hydroxyde de potassium - reste à la base de la fabrication industrielle des extraits et eaux de Javel. Un procédé électrochimique peut être adopté pour des utilisations locales particulières.

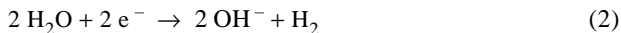
1.2. L'obtention du dichlore et de l'hydroxyde de sodium

Le dichlore et l'hydroxyde de sodium sont, à l'heure actuelle, essentiellement produits par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

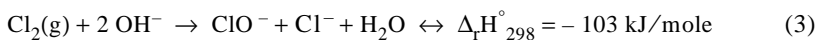
A l'anode, du dichlore est produit selon la demi-réaction d'oxydation suivante :



A la cathode, on assiste à la réduction de l'eau avec production d'ions hydroxydes :



La production de dichlore et de soude nécessite la séparation des deux produits dès leur formation car sinon, il y aurait, en solution, formation d'ions hypochlorites donc d'eau de Javel, selon la réaction :



De plus, à l'état gazeux, le mélange des deux gaz, Cl_2 et H_2 est explosif.

L'électrolyse du chlorure de sodium, en solution, est utilisée à grande échelle pour produire du dichlore et de la soude en utilisant des membranes ou des diaphragmes séparant les compartiments anodique et cathodique ou des cellules à cathode de mercure qui évitent, dans un premier temps, la réduction de l'eau et donc la formation d'hydroxydes.

L'eau de Javel n'est que rarement produite directement par électrolyse. L'électrolyse sans séparateurs et avec un brassage vigoureux de l'électrolyte pour que les ions hydroxydes produits à la cathode réagissent avec le dichlore formé à l'anode n'est utilisée que pour des productions sur site d'eau de Javel de faible titre (< 1 % de chlore actif). C'est le cas d'usines de dessalement d'eau de mer au Moyen-Orient ou de centrales nucléaires qui emploient l'eau de mer comme réfrigérant (par exemple à Gravelines, dans le Nord de la France) : l'eau de Javel évite le développement d'algues et de mollusques dans les canalisations.

1.3. L'obtention de l'eau de Javel

Industriellement, l'eau de Javel est essentiellement obtenue en dissolvant, selon la réaction (3), du dichlore gazeux provenant d'une électrolyse (voir ci-dessus), dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse. Chimiquement, cette réaction est une dismutation du chlore en ion chlorure (nombre d'oxydation - I) et en ion hypochlorite (nombre d'oxydation + I). Les eaux de Javel sont donc des solutions aqueuses contenant les ions suivants : ClO^- , Na^+ et Cl^- , ainsi que des ions OH^- en excès (voir le paragraphe 3.1.1.).

Deux contraintes s'imposent aux installations industrielles :

- la réaction de dissolution du dichlore dans la solution de soude étant fortement exothermique et les ions hypochlorites instables à la chaleur (voir le paragraphe 3.1.2.), le milieu doit être refroidi et maintenu à une température ne dépassant pas 30-40°C ;
- les solutions d'hypochlorites sont corrosives et surtout, elles sont décomposées en présence de faibles quantités d'ions métalliques (voir le paragraphe 3.1.4.) : les cuves et canalisations sont en polychlorure de vinyle (PVC), les pompes sont en titane.

1.4. Les définitions de la concentration d'une eau de Javel

*Le degré chlorométrique (*chl.)*

Il donne le pouvoir oxydant d'un litre d'eau de Javel, à 20°C, exprimé en litres de dichlore gazeux sous 1 bar (101,3 kPa) 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. Un litre d'eau de Javel de dilution courante, 12°chl., peut, en

milieu acide, libérer douze litres de dichlore gazeux ou, en milieu basique, possède sensiblement la même action décolorante que douze litres de dichlore. Cette valeur est à comparer avec la solubilité limitée du dichlore dans l'eau (paragraphe 1.1.).

Le pourcentage de chlore actif

Au niveau européen, a été retenue cette définition, anglo-saxonne, du titre d'une eau de Javel. Il rend compte, comme le degré chlorométrique, de la quantité totale de dichlore utilisé lors de sa fabrication. Toutefois, le pourcentage de chlore actif, pour une même qualité d'eau de Javel dépend de sa masse volumique qui elle-même varie avec le mode de préparation. En effet, la solution préparée par dilution d'eau de Javel à 25 % de chlore actif est moins dense (une partie des ions Na^+ et Cl^- a été retirée) qu'une eau de Javel préparée directement.

Par ailleurs, 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^- (voir réaction 3). L'expression chlore actif est donc, malgré son utilisation généralisée en Europe, impropre.

Les concentrations obtenues industriellement sont généralement de 12,5 à 13 % de chlore actif et ces solutions sont dénommées extraits. Le terme extrait est réservé aux solutions titrant au moins 10,7 % de chlore actif, les solutions de titre inférieur étant appelées eaux de Javel. La concentration des extraits peut atteindre 25 % de chlore actif : dans ce cas le chlorure de sodium contenu précipite en partie et est retiré de la solution. L'hypochlorite de sodium se présente toujours sous forme d'une solution, bien que le sel hydraté ait été isolé, mais c'est un solide instable qui ne peut être commercialisé sous cette forme.

Le tableau 1 donne pour une eau de Javel et pour un extrait les correspondances entre les définitions.

	Extrait de Javel	Eau de Javel
Degré chlorométrique	48	12
Pourcentage de chlore actif	12,51 à 12,97	3,61 à 3,65
Chlore actif	152,16 g/L	38,04 g/L
Densité moyenne	1,216 à 1,173	1,054 à 1,043
pH	12,5	11,5

Tableau 1 : Correspondance entre degré chlorométrique et pourcentage de chlore actif.

1.5. Productions

La production mondiale annuelle de solutions d'hypochlorites, exprimée en chlore contenu, est évaluée à plus de 600 000 tonnes soit de 1 à 2 % de la consommation de dichlore.

La France a produit, en 1993, 267 000 tonnes d'extrait à 12,5 % de chlore actif ce qui représente une consommation de 40 000 tonnes de dichlore. Chaque jour, l'équivalent d'un million de berlingots d'extrait est utilisé. L'usage est à 50 % domestique comme agent blanchissant et désinfectant.

2. LES AUTRES COMPOSÉS CONTENANT L'ION HYPOCHLORITE

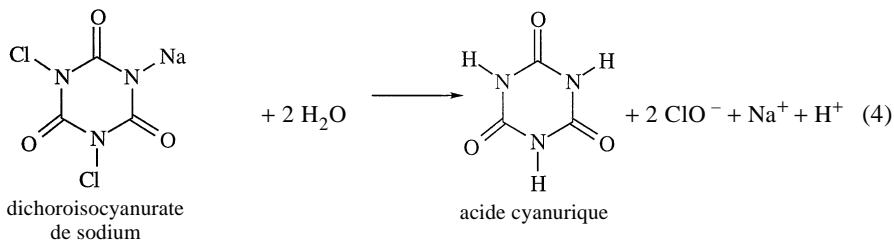
En France, les ions hypochlorites proviennent essentiellement de l'eau de Javel. Il n'en est pas de même dans d'autres pays dans lesquels les composés suivants, sous forme solide, sont plus utilisés.

– Le chlorure de chaux, mélange d'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ et d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est utilisé en Allemagne. L'hypochlorite de calcium anhydre, ou hydraté avec $2 \text{H}_2\text{O}$, est également employé. En France l'hypochlorite de calcium est l'un des produits employés dans le traitement des eaux de piscine.

– Le «phosphate trisodique chloré», sel double de phosphate de sodium et d'hypochlorite de sodium $[\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}]_4$, NaClO est utilisé aux États-Unis comme agent de nettoyage ménager et industriel. Dans ce pays, les traditions de lavage du linge font que la lessive est effectuée à basses températures. A ces températures, les agents de blanchiment utilisés en Europe, les perborates, ne sont pas efficaces en absence d'activateurs mis au point ces dernières années. En conséquence, contrairement à l'Europe, les lessives américaines contiennent des hypochlorites, mais les progrès réalisés, à basse température, par les lessives européennes font que leur utilisation se développe aux États-Unis.

– Des composés organiques appartenant à la famille des chloramines : les acides di et tri-chloro-isocyanuriques (ce dernier est le «trichlor» des Américains) et leurs sels de

sodium. Ils libèrent lentement l'acide hypochloreux ou l'anion hypochlorite au contact de l'eau. La réaction de l'eau avec le dichloroisocyanurate de sodium est la suivante :



L'acide cyanurique formé, qui ne possède pas la toxicité de l'acide cyanhydrique, présente l'avantage d'être un filtre aux UV et ainsi d'augmenter la stabilité des ions hypochlorites libérés (voir paragraphe 3.1.4.).

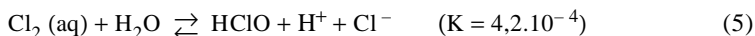
Ces composés sont utilisés comme additifs aux lessives des lave-vaisselle, comme désinfectants des plaies ou des sols et couramment, en France, pour traiter l'eau des piscines privées (paragraphe 4.1.2.). Les pastilles effervescentes, pour usage ménager, de marque «Javel solid», qui viennent d'apparaître sur le marché français contiennent 73 % de dichloroisocyanurate de sodium.

3. QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES HYPOCHLORITES

3.1. Stabilité de l'eau de Javel

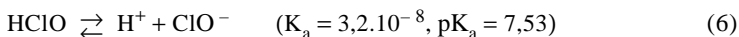
3.1.1. Influence du pH

Nous avons vu que l'eau de Javel est obtenue par dissolution de dichlore dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium selon la réaction (3). Cette réaction est le résultat du déplacement de l'équilibre de dissolution du dichlore dans l'eau représenté par l'équation suivante :



A l'équilibre on a l'eau de chlore.

HClO étant un acide faible, il est dissocié selon l'équilibre :



Par ajout d'ions OH^- , les ions H^+ sont neutralisés, les équilibres sont déplacés vers la droite. Les concentrations en HClO puis en ClO^- augmentent jusqu'à déplacer totalement les équilibres 5 et 6 : on obtient la réaction 3 de formation de l'eau de Javel.

Par ajout d'ions H^+ , les deux équilibres sont déplacés vers la gauche, les concentrations en ClO^- puis en HClO diminuent. La concentration en chlore de la solution augmente et sa limite de solubilité peut être atteinte, du dichlore se dégage. Un litre d'eau de Javel du commerce peut ainsi libérer, à 25°C , près de 12 L de chlore gazeux. Ce dégagement toxique peut se produire, dans la vie courante, lorsqu'un produit désinfectant (à base d'eau de Javel) est mis en présence d'un produit détartrant (acide). Cette réaction est par ailleurs l'un des modes de préparation du dichlore au laboratoire.

Sur la figure 1 sont reportées les concentrations relatives en Cl_2 , HClO et ClO^- en fonction du pH.

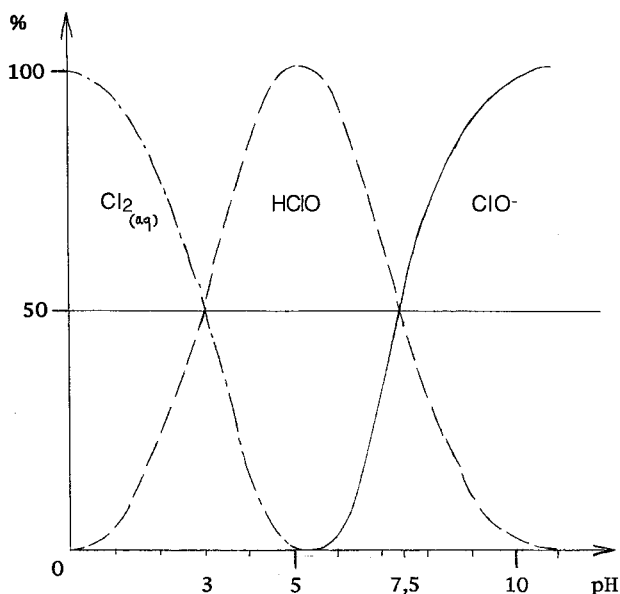


Figure 1 : Rôle du pH sur la nature et la concentration des espèces chimiques présentes dans une eau de Javel.

Effet du dioxyde de carbone de l'air

Les pK_a de CO_2 , en solution aqueuse, sont de 6,35 et 10,3. S'il y a un excès d'ions OH^- dans l'eau de Javel, le CO_2 de l'air se dissout en donnant des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- selon le pH. Tant que le pH reste supérieur à environ 8,5, l'évolution de la concentration en ions ClO^- est limitée et $HClO$ reste à une concentration faible. Si le pH diminue, ClO^- se transforme en $HClO$.

Dans l'eau de Javel les ions OH^- sont laissés en excès pour limiter l'action du CO_2 de l'air sur le pH et ainsi stabiliser l'espèce ClO^- .

Pour les extraits, la quantité de soude en excès est de 5 à 12 g.L⁻¹ et donc le pH de l'eau de Javel est basique : de 11,5 à 12,5.

3.1.2. Influence de la température

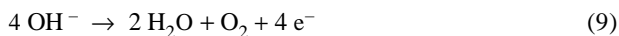
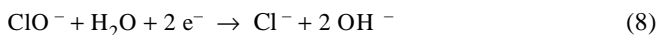
Une élévation de température au-dessus de 40°C se traduit par une dismutation du chlore des ions hypochlorites en ions chlorures et chlorates selon la réaction :



En conséquence, l'eau de Javel doit être conservée à l'abri de la chaleur et utilisée à froid.

3.1.3. Réduction de l'ion hypochlorite par l'eau

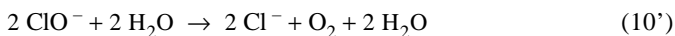
L'ion hypochlorite contenu dans l'eau de Javel est fortement oxydant et, en particulier, il est susceptible d'oxyder l'eau (figure 2) en donnant un dégagement de dioxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu, en milieu basique, sont les suivants :



L'équation globale est :



Bien que dans ce bilan l'eau n'apparaisse pas, elle est indispensable à la réaction et on pourrait écrire :



Toutefois, la réduction de l'ion hypochlorite par l'eau est lente mais 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 (voir ci-dessous et sur les courbes de la figure 3).

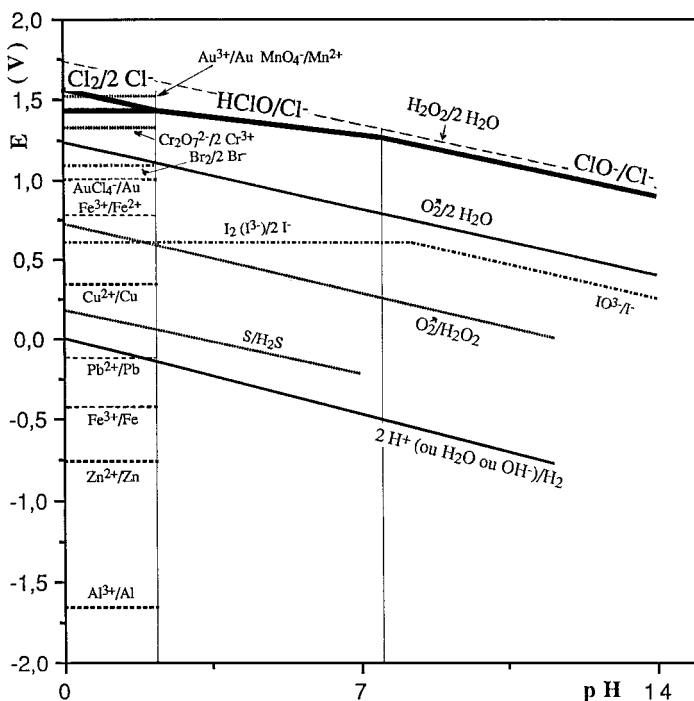


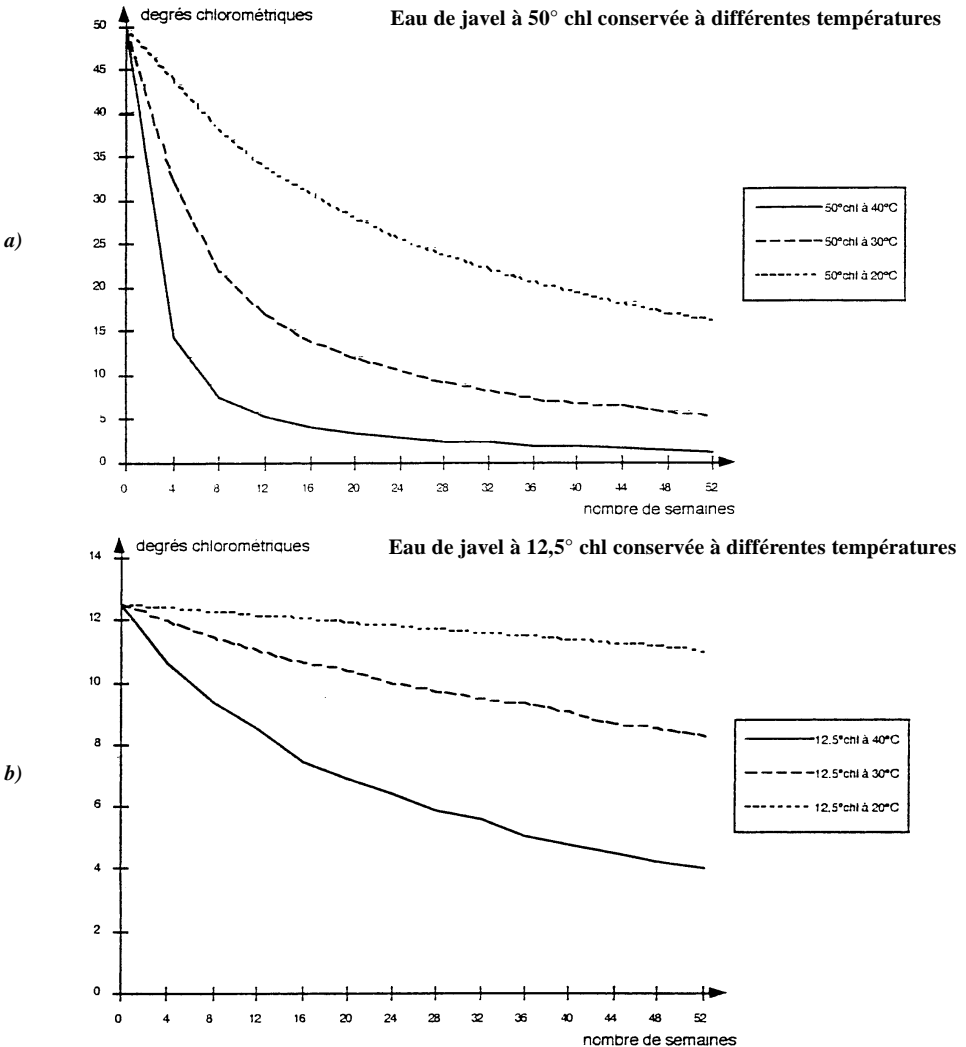
Figure 2 : Diagramme potentiel-pH d'une solution aqueuse de chlore et de divers autres couples rédox.

Influence de la température et de la concentration

Comme pour toutes les réactions chimiques, une élévation de température se traduit par une augmentation de la vitesse de réaction (figures 3a et 3b). En conséquence, il est préférable de conserver l'eau de Javel à l'abri de la chaleur. De plus, nous avons vu (paragraphe 3.1.2.) qu'une autre réaction, avec disparition des ions ClO^- , a lieu au-dessus de 40°C .

Si on s'intéresse à la réaction d'oxydation de l'eau par l'ion hypochlorite, la quantité d'eau est en excès important par rapport à celle des ions hypochlorites : les rapports molaires $\text{H}_2\text{O}/\text{ClO}^-$ variant entre environ 52 pour un extrait à 48°chl . et

environ 208 pour une eau de Javel à 12°chl. Seulement une partie de l'eau participera à la réaction. En revanche, tous les ions hypochlorites sont susceptibles d'être réduits. En conséquence, la vitesse de réaction variera avec la concentration en ClO^- : elle augmentera avec la concentration, la loi de variation dépendant de l'ordre de la réaction. Les résultats expérimentaux reportés sur la figure 3c montrent que la conservation de l'eau de Javel diluée est meilleure que celle des extraits.



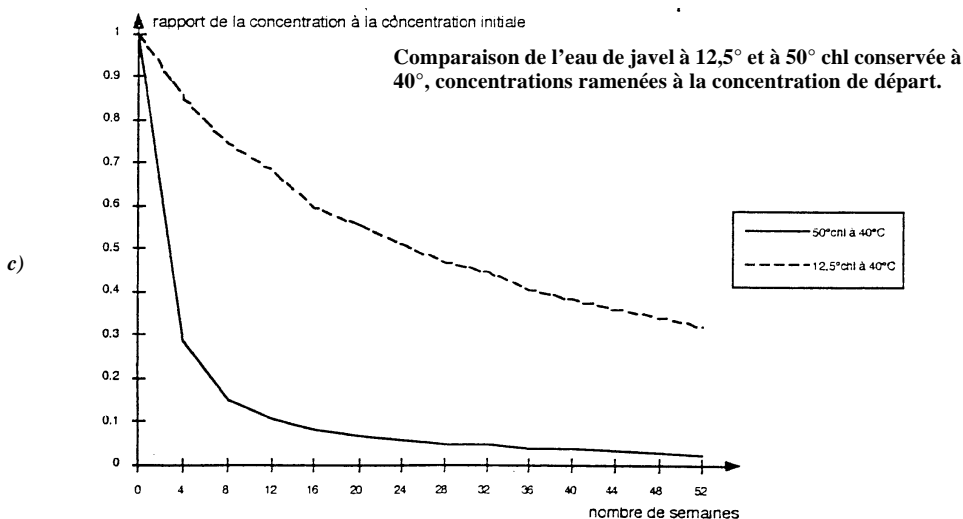


Figure 3 : Stabilité au cours du temps, à diverses températures, d'eau et d'extrait de Javel.

Rôle de divers catalyseurs

L'oxydation de l'eau par l'ion hypochlorite peut être accélérée par divers catalyseurs : les ions métalliques (du fer, cuivre, cobalt, nickel, plomb...) et la lumière (surtout les rayonnements UV). On peut le montrer facilement au laboratoire (des expériences sont décrites dans ce numéro du B.U.P.). Pour cette raison, l'eau de Javel doit être conservée dans des récipients opaques et non métalliques, en polyéthylène ou PVC.

L'ajout de stabilisants tels que les chromate ou dichromate de potassium agissant comme filtres UV (dans les anciens conditionnements en bouteilles de verre) n'est plus effectué en France depuis 1976.

3.2. Propriétés oxydantes de l'eau de Javel

Le diagramme potentiel-pH reporté sur la figure 2 montre que, quel que soit le pH, les espèces chimiques présentes dans l'eau de Javel en fonction du pH - Cl_2 , HClO , ClO^- - sont très oxydantes : nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'eau était oxydée. L'eau de Javel sera d'autant plus oxydante que son pH sera faible,

le caractère oxydant à pH 14 restant élevé : $E^\circ = 0,88 \text{ V}$. De nombreux composés chimiques sont oxydés :

- en dehors des métaux nobles, tous les métaux sont oxydés du moins tant qu'une couche passive ne protège pas leur surface,
- SO_2 , H_2S , les ions sulfites et thiosulfates,
- le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est oxydé en dioxygène avec des réactions totales à tout pH,
- les ions ferreux sont oxydés en ions ferriques (voir l'expérience décrite dans ce numéro du B.U.P.),
- les ions halogénures, sauf les ions fluorures,
- l'ammoniac NH_3 est oxydé principalement en diazote N_2 très peu soluble,
- les ions cyanures CN^- , en milieu alcalin, sont oxydés en ions cyanates CNO^- non toxiques,
- de nombreux composés organiques sont oxydés, ce qui explique l'action décolorante et, au moins en partie, l'action désinfectante des eaux de Javel (voir chapitre 4).

3.3. Conséquences des propriétés de l'eau de Javel : les précautions à prendre lors de son utilisation

Nous avons examiné les précautions à prendre pour conserver l'eau de javel : température peu élevée, durée d'utilisation réduite. Il nous semble important d'insister sur deux risques qui peuvent se présenter lors de l'emploi de l'eau de Javel.

- **Le contact avec la peau et les muqueuses** : le pH basique de l'eau de Javel, compris entre 11,5 et 12,5 et donc son action caustique sur la peau et dans les yeux impose un rinçage immédiat et abondant. Quant aux allergies de contact, elles sont devenues rares depuis l'élimination du dichromate.
- **La production de dichlore** lors d'une diminution du pH de l'eau de Javel. Cette baisse de pH peut, dans la vie courante, se produire lorsque l'eau de Javel est en contact avec des acides (détartrants ménagers pour WC).

4. QUELQUES ASPECTS DE L'ACTION DÉSINFECTANTE ET ANTISEPTIQUE DES HYPOCHLORITES

On attribue, en grande partie, le pouvoir bactéricide d'un réactif à son pouvoir oxydant. Or il n'y a pas, en solution aqueuse, de corrélation entre les deux : les ions iodates, oxydants forts, ne sont pas bactéricides alors que le bleu de méthylène, oxydant

faible, l'est. En fait, le pouvoir oxydant ne suffit pas, il faut aussi que le réactif puisse traverser les membranes biologiques pour agir.

Les membranes cellulaires des animaux, végétaux et micro-organismes sont constituées d'une double couche de lipides, en particulier de phospholipides en deux feuillets tête-bêche, qui, par son caractère apolaire, isole l'entité cellulaire du milieu aqueux environnant.

La perméabilité de ces membranes est la clé des échanges indispensables entre les milieux intra et extra cellulaires. Pour les molécules apolaires, elle repose sur la simple diffusion à travers cette barrière lipidique. Pour les molécules polaires ou chargées, l'échange n'est possible que par l'intervention de systèmes protéiques spécialisés enchâssés dans la membrane : des transporteurs ou des canaux chélatants.

Les échanges par diffusion sont modélisables : à l'aide de doubles couches lipidiques artificielles, on montre que la perméabilité est fonction du gradient de concentration, de la masse moléculaire et du coefficient de partage huile/eau du corps considéré.

Un des paramètres du pouvoir bactéricide est donc le coefficient de transfert d'un composé apolaire entre le milieu aqueux et la membrane lipidique. Un autre paramètre à prendre en compte est la charge d'un composé polaire ou chargé car la surface exposée par les micro-organismes et les virus porte des charges électriques négatives en densité plus ou moins importante qui s'opposent à l'approche des anions. On comprend donc que, dans le cas de l'eau de Javel, l'acide hypochloreux HClO (acide faible très peu dissocié donc soluble dans les membranes) soit de l'ordre de cent fois plus bactéricide que l'ion hypochlorite. Le pouvoir désinfectant d'une eau de Javel dépendra donc de son pH, le pH optimum étant situé vers 5 - 6, pH difficilement utilisable, car à ces valeurs, la stabilité de l'eau de Javel est réduite et les risques de dégagement de dichlore importants.

Toutefois, même à pH basique, l'eau de Javel reste un désinfectant puissant. In vitro, une eau de Javel à 12°chl. diluée cent fois, détruit toutes les bactéries en trente secondes. Ainsi, l'eau de Javel, du moins en France, est le principal désinfectant utilisé. Son emploi comme antiseptique est plus limité du fait de sa basicité importante (voir ci-après le paragraphe 4.2.).

4.1. Le traitement des eaux

4.1.1. L'eau potable

Dans le cas des désinfections locales ou ponctuelles d'eaux suspectes, le traitement anti-microbien peut utiliser l'eau de Javel, malgré son pH alcalin, selon deux procédés :

- la javellisation : la quantité d'eau de Javel à ajouter est fonction de la contamination, ou, grossièrement, du taux de matières organiques. Les doses sont de 1 à 5 mg de chlore actif par litre ;
- la verdunisation préconise des doses d'eau de Javel de dix à cinquante fois plus faibles (de l'ordre de 0,1 mg de chlore actif par litre) avec une efficacité démontrée. La différence vient du protocole : dans ce procédé, l'addition de l'eau de Javel est réalisée lentement avec un brassage vigoureux et prolongé. Ces conditions favorisent la dissolution du dioxyde de carbone, ce qui abaisse le pH et favorise la forme HClO qui est plus efficace (voir paragraphe 3.1.1.). Le terme verdunisation provient de la première guerre mondiale au cours de laquelle cette technique a été utilisée à grande échelle pour désinfecter l'eau de la Meuse consommée par les «poilus» de Verdun.

Dans le cas des stations d'épuration et de distribution des eaux, le traitement anti-microbien peut être effectué par trois réactifs chimiques d'oxydation :

- l'ozone, très efficace mais qui ne reste pas dans l'eau distribuée,
- le dichlore souvent utilisé sous forme gazeuse qui se transforme, à pH proche de la neutralité, en mélange HClO-ClO⁻ (figure 1) : ainsi une solution d'hypochlorite est produite «in situ»,
- le dioxyde de chlore ClO₂ obtenu «in situ» par décomposition de chlorite de sodium.

Le tableau 2 compare l'efficacité de ces procédés, celle-ci étant définie par le coefficient spécifique de létalité - λ , exprimé en L.mg⁻¹.min⁻¹ - qui se détermine à l'aide d'une étude de la mortalité, en fonction du temps, de micro-organismes en suspension. Pour une concentration C d'oxydant, on a : $N_t/N_0 = e^{-\lambda Ct}$, avec N₀ et N_t : nombres de micro-organismes aux temps 0 et t.

Désinfectants	Ozone	Dioxyde de chlore	Dichlore
λ à 5°C pour :			
– les bactéries	500	20	20
– les virus	5	1	1
– les spores de bactéries	2	0,05	0,05
– les amibes	0,5	0,05	0,05
Durée du traitement	4 min	30 min	45 min
Action sur NH_3	Nulle	Nulle	Très bonne
Élimination de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}	Très bonne	Bonne	Faible
Absence de goût, action bénéfique sur la couleur	Très efficace	Efficace	Peu efficace
Absence d'organochlorés	Oui	Oui	Non
Coûts de revient relatifs	20	10	1

Tableau 2 : Comparaison des propriétés désinfectantes des oxydants employés dans le traitement de l'eau potable.

Le traitement par chloration pouvant donner un goût désagréable à l'eau, on mesure le taux de chlore résiduel libre pour le limiter. Le chlore résiduel libre prend en compte le chlore sous forme Cl_2 , HClO , ClO^- , à l'exclusion des ions chlorures Cl^- et du chlore combiné à divers produits organiques et à l'ammoniac. En France le taux de chlore résiduel libre est de 0,2 à 0,3 mg/L à la sortie des stations, alors qu'à New York il atteint 2 mg/L, l'odeur et le goût d'eau de Javel y étant considérés comme gages d'une eau saine.

4.1.2. La désinfection des eaux des piscines privées

Qu'on utilise l'eau de Javel, l'hypochlorite de calcium ou les dérivés chloro-isocyanuriques - l'avantage de ces derniers, on l'a vu, étant une hydrolyse lente produisant en même temps que l'oxydant un filtre UV qui le protège - la molécule active est l'acide hypochloreux, le pH d'une eau de piscine étant compris entre 7,2 et 7,6.

L'addition régulière du réactif générateur de l'hypochlorite doit maintenir le chlore libre en permanence à 1-2 mg/L. Les irritations des yeux qu'on peut ressentir sont surtout dues aux chloramines, composés organochlorés résultant de l'action de l'acide hypochloreux sur les matières organiques apportées par les baigneurs.

La désinfection par le dioxyde de chlore, très efficace, sans odeur ni irritation, demande des dispositifs de sécurité et un personnel qualifié qui la réservent aux installations importantes. Elle a l'avantage de ne pas produire de chloramines.

4.2. Les antiseptiques chlorés utilisés en pharmacie

Ils contiennent ou forment des ions hypochlorites ClO^- ou de l'acide hypochloreux HClO .

4.2.1. Les solutions à base d'eau de Javel

La liqueur de Labarraque

Elle est l'équivalent d'une eau de Javel à 0,6 % de chlore actif (2°chl.). Alcaline, sa stabilité est bonne (plusieurs mois), mais sa teneur en soude libre et en hypochlorite en font une solution irritante.

La solution de Dakin

Elle est l'équivalent d'une solution d'eau de Javel diluée à environ 0,5 % de chlore actif (1,5°chl.) mais dont la soude libre est neutralisée par des ions hydrogénocarbonates HCO_3^- . La stabilité de la solution est faible : au pH obtenu, voisin de 9,4, toute réaction acide légère (un excès d'hydrogénocarbonate par exemple...) la décompose en acide hypochloreux. Pour la stabiliser vis-à-vis de la lumière on y ajoute des traces de permanganate de potassium, lui-même antiseptique, qui la colorent en rose. On peut mettre en évidence les constituants de la solution de Dakin par spectrophotométrie (voir les expériences proposées dans ce numéro du B.U.P.). La solution de Dakin est préparée en dissolvant dans 1 L d'eau froide bouillie, 15 g d'hydrogénocarbonate de sodium, 10 mg de permanganate de potassium et de l'eau de Javel apportant 5 g de chlore actif.

4.2.2. Les générateurs d'acide hypochloreux

L'inconvénient des solutions précédentes est que le réactif oxydant (acide hypochloreux et ion hypochlorite) est apporté en une fois : il est réduit progressivement par les matières organiques. Comme on ne peut le concentrer plus (il attaquerait les tissus), il faut en renouveler les applications.

Les chloramines, au contraire, libèrent (comme on l'a vu au chapitre 2.) progressivement l'acide hypochloreux par hydrolyse des groupes $> \text{N}-\text{Cl}$ qu'elles renferment. Les chloramines de l'acide para-toluène-sulfonique sont les plus représentatives de cette famille, en particulier la monochloramine (chloramine T), soluble dans l'eau, et la dichloramine, presque insoluble dans l'eau. On les prépare en solutions plus concentrées que celles d'hypochlorites, leur action est de longue durée.

5. LES HYPOCHLORITES DANS LA DÉFENSE DE L'ORGANISME

Une agression tissulaire, piqûre ou coupure par exemple, expose l'organisme à un danger immédiat, outre la perte sanguine, d'infection. Il se défend par un ensemble de moyens à court ou plus long terme, d'abord locaux puis généraux qui composent la «réaction inflammatoire». L'une de ces armes est la mobilisation et la concentration au foyer inflammatoire des cellules sanguines chargées de neutraliser les particules étrangères. Ce sont les phagocytes «professionnels» - une classe de globules blancs - qui captent, isolent dans une vacuole puis digèrent ce «non-soi».

Ce processus appelé phagocytose est encore en pleine étude, en particulier pour son action oxydante : les toutes premières observations ont en effet montré qu'il s'accompagne d'une surconsommation locale de dioxygène importante et instantanée dénommée «l'explosion respiratoire». On sait maintenant que, par des systèmes enzymatiques qui lui sont propres, le phagocyte initie la production à partir du dioxygène d'une série d'espèces réactives, dont l'anion hypochlorite, qui attaquent les particules phagocytées. Nous en donnons quelques détails ci-dessous et un résumé sur la figure 4.

5.1. Première étape : la cascade des dérivés réduits de l'oxygène

Une oxydase (complexe protéique transporteur d'électrons) de la membrane, catalyse l'oxydation d'un coenzyme réduit, donneur d'électrons, en utilisant le dioxygène comme oxydant en mettant en jeu un couple dont la forme réduite est un radical, l'anion superoxyde :



Le radical superoxyde produit dans la vacuole déclenche une cascade de réactions non enzymatiques, dont certaines sont fortement catalysées par les ions métalliques et en particulier les ions Fe (II) et Fe (III). Ce sont :

- la dismutation de $\text{O}_2^{\cdot -}$ en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ,
- des réactions entre $\text{O}_2^{\cdot -}$ et H_2O_2 donnant l'ion OH^- et le radical hydroxyle OH^\cdot , espèce de loin la plus réactive.

L'efficacité de ces dérivés a été longtemps considérée comme étant la plus importante. Actuellement cela est remis en cause, dans les conditions physiologiques.

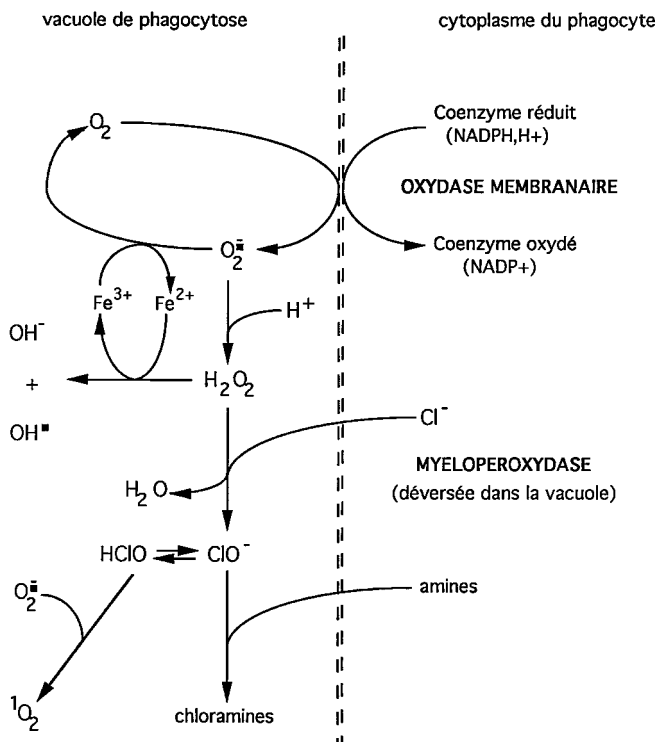
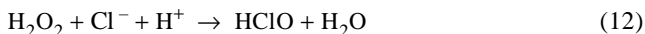


Figure 4 : Schéma de la cascade des réactions productrices d'espèces réactives lors de la phagocytose.

5.2. Deuxième étape : la production d'ions hypochlorites

La cellule phagocytaire contient dans son cytoplasme des granules qu'elle déverse dans la vacuole. Leur contenu est constitué d'enzymes de dégradation hydrolytique de macromolécules, mais surtout d'une autre oxydase, la myéloperoxydase, qui utilise le peroxyde d'hydrogène produit par le système précédent (couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$). Elle catalyse dans la vacuole l'oxydation des chlorures Cl^- en HClO (et ClO^-) selon la réaction :



La figure 2 montre que bien que les couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et HClO/Cl^- aient des potentiels très voisins, H_2O_2 peut oxyder Cl^- .

L'acide hypochloreux - espèce majoritaire au pH vacuolaire (voir la figure 1) et dont on a vu le pouvoir pénétrant des membranes - et l'ion hypochlorite, très oxydants et stables, ont un pouvoir toxique pour les cellules dont on peut juger de la puissance : en tube à essai à pH neutre, 200 nmoles d' HClO produites par le million de phagocytes de 250 μL de sang, détruisent 250 000 cellules tumorales ou inhibent la multiplication de 1,5 milliard de cellules de colibacille.

5.3. Troisième étape : production d'oxydants à longue durée de vie

En plus de leur action propre, ces produits de la myéloperoxydase sont eux mêmes à l'origine de la production locale de :

- l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ (par leur action sur l'anion superoxyde), espèce très agressive dont toutefois une production significative est contestée dans les conditions physiologiques,
- chloramines (par réaction avec des amines dérivées de la cystéine abondante dans les leucocytes). Ces organochlorés sont réputés pour leur pouvoir désinfectant de longue durée. Leur demi-vie (de l'ordre de 5 h à 37°C et 100 h à 4°C, température de conservation du sang) en font des oxydants particulièrement stables par rapport aux dérivés radicalaires de l'oxygène (quelques nanosecondes).

On voit que pour nettoyer le foyer inflammatoire, les phagocytes recrutés emploient un cocktail oxydant et désinfectant très puissant : une eau de Javel améliorée !

On comprend ainsi que l'explosion respiratoire, première ligne de défense mettant en action des systèmes spécifiques producteurs d'espèces extrêmement réactives, donc dangereuses pour l'organisme, fascine les biologistes depuis plus de trente ans et, plus récemment, intéresse les chimistes. Des maladies génétiques de ces systèmes sont connues. L'altération de l'oxydase membranaire - cas de la granulomatosse chronique - en privant l'organisme du pouvoir oxydant des leucocytes est létale. Celle de la myéloperoxydase est au contraire sans grand effet sur les capacités de lutte contre l'infection. On explique ce fait inattendu par un phénomène de compensation dans lequel le radical hydroxyle et l'oxygène singulet prendraient toute leur importance.

BIBLIOGRAPHIE***Documentation fournie par les fabricants d'eau de Javel***• Chambre syndicale nationale de l'eau de Javel

(125, boulevard Malesherbes - 75017 Paris) et 3615 JAVEL

qui met à la disposition des usagers une très abondante documentation sous forme de fiches, tableaux, fascicules... En particulier :

- Correspondance entre °chl. et % Cl ; analyses.
- Code des usages 1994 (dont la fiche de sécurité).
- Mode d'action de l'eau de Javel (M. ANSALONI).
- L'eau de Javel, produit pour les piscines.
- Le médecin et l'eau de Javel.

• Firmes : Solvay (Bruxelles) et Société de produits chimiques d'Harbonnières (80).***Ouvrages et données de chimie***

- M. BERNARD : «*Cours de chimie minérale*», Dunod.
- M. BERNARD et F. BUSNOT : «*Usuel de chimie générale et minérale*», Dunod.
- G. CHARLOT : «*Chimie analytique quantitative minérale*», Masson.
- L. HACKSPILL, J. BESSON et A. HÉROLD : «*Chimie minérale*», Presses Universitaires de France.
- J.-J. MOINE et coll. : «*Chimie minérale "b.b.m.I"*», Cedic, Nathan.
- J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et F. KAPALA : «*Données industrielles, économiques, géographiques sur les produits chimiques, métaux et matériaux*» (Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie de L'ENS de Cachan et Union des Physiciens).
- INRS : fiche toxicologique «*eaux et extraits de Javel*», n° 157 et réactions chimiques dangereuses «*acide hypochloreux et hypochlorites*» n°13.

Articles de revues de chimie• L'Actualité Chimique

- J.-P. ALAZARD et A. PICOT : «*Instabilité des dérivés oxygénés du chlore*», janvier-février 1995.
- J. ALBAN : «*Histoire de la manufacture de produits chimiques de Javel*», janvier-février 1990.
- D. DEVILLIERS et coll. : «*Mise au point sur l'activité et les réactions électrochimiques en France et au plan international*», janvier-février 1992.

- L. MONJOUR : *«Relation entre chloration de l'eau et santé»*, novembre 1994.
- A. MONTIEL : *«La désinfection des eaux par le chlore»*, novembre 1994.
- M. SCHEIDEDECKER-CHEVALLIER : *«A.M. Ampère et la découverte des halogènes»*, novembre 1994.

- Informations Chimie

- M. RUMEAU : *«La nanofiltration : principes, performances et applications»*, n° 373, novembre 1995.

- Molécules

- M. ANSALONI : *«Un produit chimique de tous les jours : l'eau de Javel»*, décembre 1983.

- Chem Matters

- R. BAXTER : *«Swimming Pools»*, avril 1994.

- Olympiades nationales de la chimie

- *«Dosage d'une eau de Javel»*, années 1985 et 1986.

- L'eau et l'industrie

- P. MUSQUERE : *«Le chlore, l'ozone et le dioxyde de chlore dans la désinfection des eaux d'alimentation : modes d'action et critères de choix»*, n° 58, octobre 1981.

Ouvrages et articles de revues de biochimie

- J.-F. BACH : *«Traité d'immunologie»*, Médecine-Sciences, Flammarion.
- W.E. PAUL : *«Fundamental Immunology»*, Raven Press.
- J. PELMONT : *«Enzymes»*, Presses Universitaires de Grenoble.
- REVUE DU PRATICIEN :
 - Antiseptiques et désinfectants, tome XXX, n° 33, juin 1980.
 - Les techniques d'antisepsie et de désinfection, tome XXX, n° 51, novembre 1980.
- D. NOUAÏLE : *«L'eau potable : vers de nouvelles stratégies»*, Biofutur, n° 63, décembre 1987.
- A.W. SEGAL and A. ABO : *«The biochemical basis of the NADPH oxidase of phagocytes»*, Trends in Biochemical Sciences, 18, février 1993.
- TRENDS IN CELL BIOLOGY : Numéro de mars 1995, vol. 5, n° 3, consacré à la phagocytose.