

# Généralités

## 1 Historique

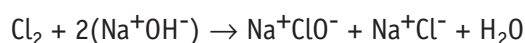
Après la découverte du chlore “esprit de sel déphlogistiqué” par **Scheele** en 1774, le chimiste français **Berthollet** a travaillé sur les solutions blanchissantes de ce gaz en 1787.

Une fabrique chimique, près de Paris, dirigée par Léonard Alban, “La compagnie Javel”, installée dans le petit village du même nom, adapta le procédé Berthollet. Cette fabrique était financée par des nobles et soutenue par le Comte d’Artois, frère de Louis XVI. C’est là qu’en 1787 fut réalisée la dissolution du chlore gazeux dans une solution de potasse permettant d’obtenir une solution concentrée stable appelée “liqueur de Javel”. En 1820, **Labarraque** remplaça la potasse par de la soude, plus économique, et obtint ainsi des solutions d’hypochlorite de sodium utilisées pour la désinfection.

L’Eau de Javel, utilisée depuis plus de 200 ans, correspond à des solutions d’hypochlorite de sodium.

## 2 Fabrication de l’hypochlorite de sodium

La fabrication de l’hypochlorite de sodium se fait selon la réaction :



Au début du 20<sup>e</sup> siècle, l’industrie du chlore et de la soude qui s’est développée rapidement a modifié les procédés traditionnels.

L’hypochlorite de sodium est fabriqué par l’absorption de chlore sur une solution de soude à plus de 18 %.

Le chlore et la soude sont obtenus par l’électrolyse de la saumure. Le chlore est ajouté ensuite sous forme gazeuse à la soude.

Dans la fabrication par le procédé standard de l’hypochlorite de sodium à **13 % de chlore actif** (50° chl.), la quantité de chlorure de sodium (NaCl) est maintenue telle quelle.

Dans le cas de la fabrication de l’hypochlorite de sodium à **24 % de chlore actif** (100° chl.), une grande partie du sel est éliminée par précipitation et filtration.

Un excès de soude est maintenu dans les solutions d’hypochlorite de sodium afin de stabiliser le pH à au moins 12 et afin de limiter la vitesse de décomposition.

## 3 Dénomination des Eaux de Javel

La commercialisation des Eaux et Concentrés de Javel en France est réglementée par le décret n° 2001-881 du 25 septembre 2001 portant application de l’article L.214-1 du code de la consommation en ce qui concerne les préparations, les Concentrés et les Eaux de Javel.

## 4 Notion de “chlore actif”, “chlore actif libre” et “chlore total”

- L’expression “chlore actif” correspond au concept scientifique de “available chlorine” (soit chlore disponible). Le chlore actif (available chlorine) correspond à l’ion  $\text{ClO}^-$  et aux gaz  $\text{HOCl}$  et  $\text{Cl}_2$  dissous dans l’eau (solution assez concentrée et alcaline).
- L’expression “chlore actif” désigne, en réalité, un pouvoir oxydant qui correspond bien au double de la quantité de chlore sous forme de  $\text{NaOCl}$  dans une solution assez concentrée et alcaline.

- L'expression "chlore actif libre" correspond au concept américain de "active chlorine". Le "chlore actif libre" correspond aux gaz HOCl et Cl<sub>2</sub> dissous dans l'eau (solution très diluée en milieu neutre ou acide).
- L'expression "chlore total" désigne le chlore sous toutes ses formes : hypochlorite, mais aussi le chlorure de sodium qui pourrait, d'ailleurs, être éliminé, ainsi que les chlorites et les chlorates.

Chlore actif (= available chlorine)	Ion hypochlorite ClO <sup>-</sup> gaz dissous : - acide hypochloreux HOCl - chlore Cl <sub>2</sub>
Chlore actif libre	gaz dissous : - acide hypochloreux HOCl - chlore Cl <sub>2</sub>
Chlore total	Hypochlorite de sodium NaOCl Chlorure de sodium NaCl Chlorite de sodium NaClO <sub>2</sub> Chlorate de sodium NaClO <sub>3</sub>

Les Eaux de Javel sont des solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium et il serait plus simple d'exprimer leur concentration en pourcentage d'hypochlorite de sodium, comme c'est le cas du continent nord-américain.

Il y a 2,7 % d'hypochlorite de sodium dans une solution d'Eau de Javel à 2,6 %.

Il y a 10 % d'hypochlorite de sodium dans une solution d'Eau de Javel à 9,6 %.

## 5 Propriétés physico-chimiques

**L'Eau de Javel est une solution aqueuse et alcaline d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium.**

On dit souvent que la chimie minérale est moins compliquée que la chimie organique. Cependant, l'Eau de Javel dans sa constitution et par les phénomènes chimiques qui en découlent peut être plus complexe que de nombreuses molécules organiques.

La simplicité de sa formule chimique, de son mode de fabrication et de ses emplois est trompeuse. Notre but est de faire apparaître que les qualités fondamentales de ce produit sont dues à son instabilité, phénomène physico-chimique complexe et reconnu.

Si l'on se reporte à la méthode dite du blanchiment sur pré, employée à la fin du 18<sup>e</sup> siècle dans l'industrie textile, on comprend qu'à la naissance de l'Eau de Javel, les études aient porté en priorité sur l'application dans cette industrie en plein essor à cette époque.

Mais depuis, chercheurs et utilisateurs se sont efforcés de comprendre et d'expliquer les phénomènes physico-chimiques de l'instabilité des Eaux de Javel, source de leur efficacité dans tous les domaines : blanchiment, détachage, désinfection, désodorisation...

Tous les travaux effectués font état de la présence d'acide hypochloreux libre (HOCl) dans les Eaux de Javel. Cet acide hypochloreux fut découvert par le chimiste français **Balard** (1802-1876). L'acide hypochloreux est un gaz (non ionisé) dissous dans l'eau tout en restant très peu ionisé.

L'acide hypochloreux est à la base de l'activité désinfectante inégalable de l'Eau de Javel.

## 5-1. - Caractéristiques physico-chimiques de l'Eau de Javel

L'analyse d'une Eau de Javel traditionnelle à la sortie de l'atelier de conditionnement est la suivante :

### **Caractéristiques indicatives**

Pourcentage de chlore actif : 2,6 %

Densité :  $1,035 \pm 0,01$

Chlore actif :  $26,9 \text{ g / l} \pm 0,1$

Alcalinité libre : inférieure à 1 % exprimée en soude libre

## 5-2. - Influence du pH

### **Mesure du pH des solutions d'hypochlorite de sodium**

A des pH élevés, les électrodes en verre subissent des interférences en présence d'ions Sodium. Avec des électrodes de verre classiques l'effet devient perceptible à des pH autour de 10,5. Afin de limiter l'apparition de cette erreur, les mesures de pH au dessus de 10 devraient être réalisées avec des électrodes alcalines. Pour cette raison, la mesure du pH ne doit pas être utilisée pour caractériser l'hypochlorite de sodium. Il faut lui préférer la détermination de la teneur en soude libre.

Si l'on souhaite néanmoins réaliser une mesure du pH, il faut utiliser la procédure décrite en annexe I.

### **Influence du pH sur la constitution des Eaux et Concentrés de Javel**

Les courbes des graphiques 1 à 3 illustrent l'influence du pH sur la constitution du chlore actif libre contenu dans les Eaux et Concentrés de Javel, ce chlore étant composé soit de chlore dissous ( $\text{Cl}_2$ ) et d'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ), soit d'ions hypochlorites ( $\text{ClO}^-$ ) et d'acide hypochloreux.

En superposant les graphiques 1 et 2 on obtient le graphique 3.

Le graphique 1 indique les quantités d'acide hypochloreux présent dans une Eau de Javel en fonction des valeurs de pH.

On constate que pratiquement entre les valeurs de  $\text{pH} = 4$  et  $\text{pH} = 6$ , tout le chlore est sous forme d'acide hypochloreux  $\text{HOCl}$ , gaz dissous non ionisé.

Le graphique 2 représente les concentrations en chlore dissous et en ions hypochlorites en fonction des valeurs de pH.

On constate qu'aux valeurs de pH supérieures à 5, l'ionisation de l'hypochlorite va croissante pour être totale aux valeurs supérieures à 9. A cette valeur, tout le chlore est sous la forme d'ions hypochlorites ( $\text{ClO}^-$ ) :

$\text{NaOCl}$  sous la forme  $\text{ClO}^- + \text{Na}^+$

Aux valeurs de pH acide inférieures à 4, le chlore dissous ( $\text{Cl}_2$ ) devient la forme prédominante du "chlore actif libre", soit :

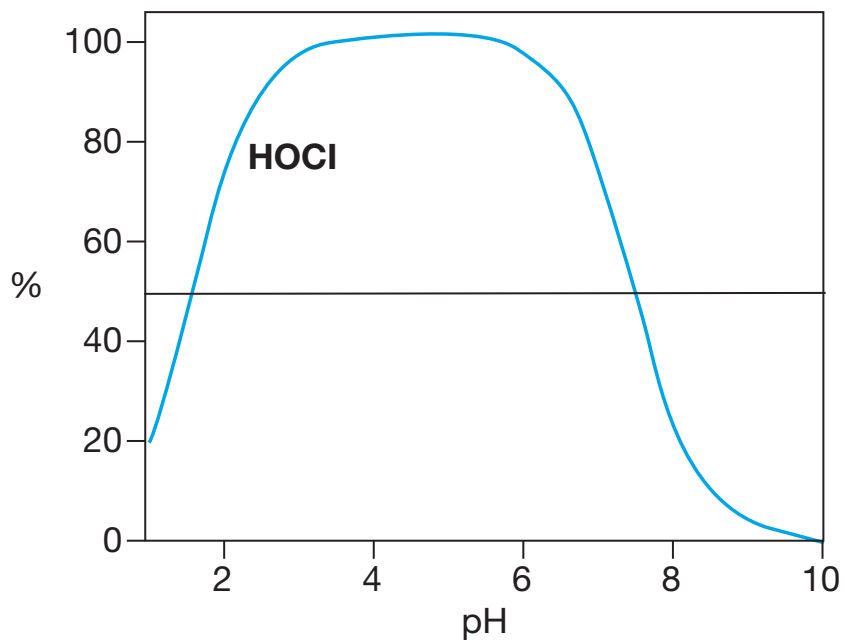


En raison de cette instabilité due à de nombreux facteurs et en fonction de la valeur du pH du milieu où elle est utilisée, l'Eau de Javel peut agir de façons différentes :

- aux valeurs de pH inférieures à 5, elle agira par chloration (présence de chlore et d'acide hypochloreux dissous, en proportion variant en fonction du pH) - voir graphique 1,
- aux valeurs de pH supérieures à 5, elle agira par oxydation, transformation en acide hypochloreux et libération d'oxygène gazeux (présence d'acide hypochloreux et d'ions hypochlorites, en proportion variant en fonction du pH) – voir graphique 2. C'est notamment ce qui se passe dans le cas du blanchiment du linge.
- à  $\text{pH} = 7,5$  les concentrations en acide hypochloreux et en hypochlorites sont très voisines de 50 % (point E du graphique 3).

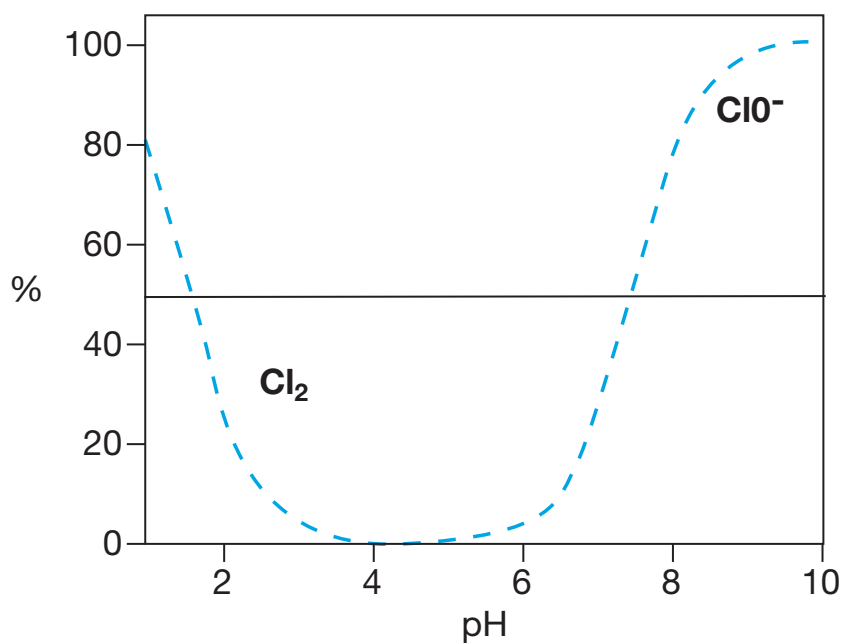
**Graphique 1**

Présence de l'acide hypochloreux en %

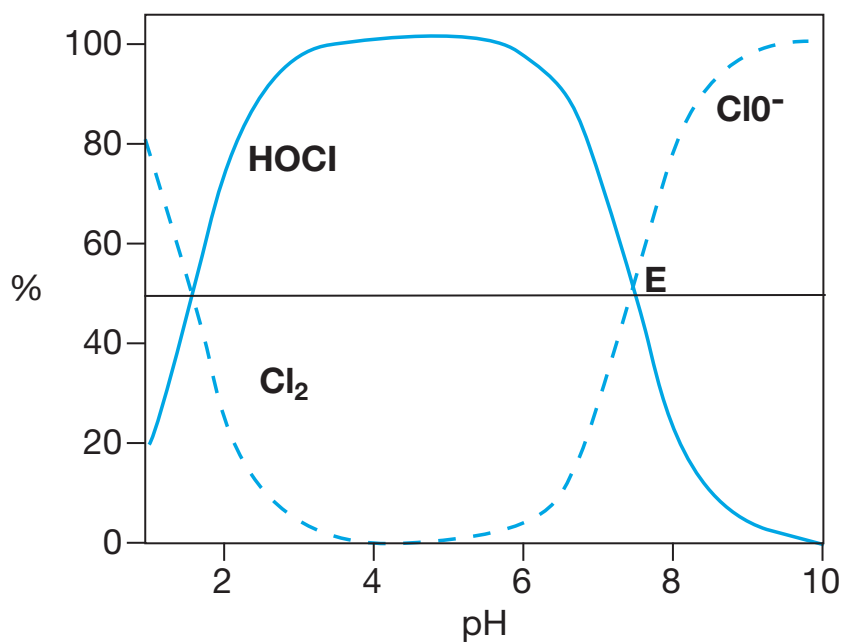


**Graphique 2**

Présence du chlore dissous et des ions hypochlorites  $Cl_2$  et  $ClO^-$  en %



**Graphique 3**



### 5-3. - Rétrogradation et instabilité

#### **Instabilité des hypochlorites**

Lorsque l'on dissout le chlore gazeux stable dans l'eau ou la soude, on obtient des ions chlorures  $\text{Cl}^-$  stables et des ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  instables.

Sous la forme  $\text{HOCl}$  non ionique, le produit est particulièrement actif et instable. L'acide hypochloreux est beaucoup plus instable que l'ion hypochlorite obtenu pour les pH élevés.

La présence d'un excès d'alcalinité aura un double rôle stabilisateur :

- il maintiendra une teneur quasi nulle en  $\text{HOCl}$
- il protégera la solution contre le  $\text{CO}_2$  de l'air qui, dissous dans l'eau, ferait baisser le pH jusqu'à la formation de  $\text{HOCl}$ .

La forme finale de dégradation des formes oxydées du chlore sera le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ). Mais une forme stable très oxydée du chlore, le chlorate ( $\text{ClO}_3^-$ ) sera présente dans la solution avant d'être elle-même dégradée en  $\text{Cl}^-$ .

#### **Facteurs de rétrogradation**

Les chercheurs sont d'accord pour admettre que les réactions conduisant à la rétrogradation de l'Eau de Javel ont des cinétiques différentes. Ces réactions peuvent avoir lieu successivement ou simultanément et sont toutes influencées par des éléments extérieurs.

Les cinétiques de décomposition sont d'autant plus élevées que les concentrations sont importantes. En particulier, le Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif se décompose plus vite que l'Eau de Javel à 2,6 %.

La lumière et la chaleur favorisent la rétrogradation sous la forme de chlorates et de chlorures.

**1)** Les réactions chimiques correspondantes aux observations ci-dessus sont les suivantes :



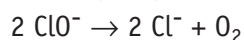
Cette réaction se fait en 2 temps :

- a)  $2 \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_2^-$  (réaction lente)
- b)  $\text{ClO}_2^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^-$  (réaction rapide)

Cette vitesse de dégradation est accélérée en présence de métaux (cuivre, nickel, cobalt, manganèse, fer et leurs alliages).

De plus, une teneur élevée en ions  $\text{Cl}^-$ , c'est-à-dire en chlorures, facilite la rétrogradation. Au contraire, une teneur en chlorures inférieure à la quantité normale assure une meilleure stabilité.

**2)** Par ailleurs, il existe une dégradation avec formation d'oxygène probablement favorisée par les ions métalliques précités :



**3)** La réduction de la teneur en soude libre par carbonatation (à l'air libre) entraîne l'accélération de la vitesse de dégradation.

### 5-4. - Conservation

La rétrogradation et les propriétés des Eaux et Concentrés de Javel sont dues à la lumière, à la température et à la présence de métaux.

Les conditions de fabrication sont donc importantes pour assurer une meilleure conservation :

- pureté des matières premières mises en jeu
- absence d'ions métalliques
- choix des équipements de fabrication.

On a cherché les moyens de stabiliser l'Eau de Javel. Jusqu'à présent, ce sont les bonnes conditions de température, de propreté au cours de la fabrication et la conservation qui permettent un ralentissement notable de la rétrogradation dans le temps. Mais on ne peut stopper totalement cette rétrogradation.

La maîtrise de ce produit est délicate, sa conservation dans le temps est d'autant plus difficile que l'Eau de Javel est concentrée.

C'est pourquoi, il est recommandé de conserver les Eaux et Concentrés de Javel à l'abri de la lumière, de la chaleur et de ne pas utiliser d'emballages métalliques.

## 6 Action désinfectante de l'Eau de Javel

L'action désinfectante de l'Eau de Javel en milieu aqueux est principalement liée à l'action de l'acide hypochloreux (HOCl). Cette forme peu ionisée du chlore dans l'eau pénètre facilement au travers des parois et des membranes cellulaires des entités microscopiques : virus, bactéries, spores, champignons, parasites. Dans certaines situations, la forme chlore gazeux ( $Cl_2$ ) peut même exister lorsque des pH inférieurs à 4 existent localement; elle pénètre très facilement les membranes cellulaires.

Le chlore actif libre présent dans la solution agira de 2 façons : par un caractère oxydant général et par l'action immédiate et spécifique de chloration des fonctions aminées des protéines. On peut rappeler qu'un  $cm^3$  de solution à 0,1 g de chlore actif /  $m^3$  contient un peu moins de 1 million de milliards de molécules de chlore ou d'acide hypochloreux.

Dans un environnement contenant des matières azotées (ammonium ou amines), le chlore actif sera consommé avec formation de monochloramines. La concentration en désinfectant ne sera donc pas la concentration initiale du milieu en chlore, mais le chlore résiduel. Les monochloramines sont elles-mêmes légèrement désinfectantes.

Suivant la concentration en acide hypochloreux et les temps de contact avec les micro-organismes, l'action pourra être majoritairement inhibitrice ou destructrice ou une combinaison des deux. La forme la plus évidente de l'efficacité destructrice de ce produit est l'éclatement des bactéries (lyse bactérienne). Certaines molécules de HOCl peuvent en effet pénétrer jusqu'au cytoplasme de la bactérie et agir sur les protéines dirigeant les fonctions vitales de la bactérie. Par contre en face des prions, des virus ou des membranes des bactéries gram+ et gram -, l'action de l'acide hypochloreux sur les fonctions aminées inhibera l'action de ces prions, virus ou bactéries. Pour les autres micro-organismes : champignons, parasites et spores, une combinaison de ces différents modes d'action aura lieu. Pour chacun des micro-organismes, on peut déterminer la combinaison d'une concentration en chlore résiduel et d'un temps de contact spécifique en vue de l'inhiber ou de le détruire plus ou moins totalement.

Deux avantages de l'acide hypochloreux sont sa courte durée de vie dans l'environnement et le fait que ses produits de réaction : chlorure, monochloramines, chlorate, etc... sont peu actifs. De plus, il est très soluble dans l'eau et particulièrement présent à des pH compris entre 6 et 7,5.

L'ensemble de ces caractéristiques : spectre désinfectant le plus large, faible impact sur l'environnement, efficacité maximum à la neutralité, font de l'Eau de Javel un produit utilisable pour la plupart des désinfections avec une efficacité maximum en milieu aqueux.

L'efficacité désinfectante de l'Eau de Javel a été confirmée avec les normes européennes relatives aux désinfectants.

Elle est bactéricide selon les normes EN 1040, EN 1276, EN 13697, EN 13727 ;

Elle est fongicide selon les normes EN 1275, EN 1650, EN 13697, EN 13624 ;

Elle est sporicide selon la norme EN 13704 ;

Elle est virucide selon la norme EN 14476.

L'Eau de Javel est virucide à la concentration de 0,1 % de chlore actif sur le virus de la grippe aviaire Influenza virus A H5N1 (Etude de l'Institut Pasteur de Lille).

## 7 Sécurité pour l'homme

L'Eau de Javel est commercialisée en France auprès du grand public sous 2 présentations :

- l'Eau de Javel à 2,6 % de chlore actif,
- le Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif.

Au sens de la directive 1999/45/CE sur les préparations dangereuses, l'Eau de Javel à 2,6 % n'est pas une préparation dangereuse tandis que l'Eau de Javel à 9,6 % est classée "irritante".

L'Eau de Javel n'est pas classée toxique, nocive, sensibilisante ou cancérigène, au sens de la Directive 1999/45/CE sur les préparations dangereuses.

La concentration pondérale en soude libre, présente pour assurer la stabilité, est toujours inférieure à 1 %.

Des instructions détaillées pour l'utilisation correcte du produit figurent sur l'emballage des Eaux et Concentrés de Javel.

Les statistiques obtenues dans les centres anti-poisons français, européens et même américains prouvent l'absence de séquelles dans le cas d'accidents involontaires liés à l'utilisation domestique de l'Eau de Javel.

Le contact direct avec les yeux ou la peau s'il est suivi d'un rinçage immédiat ne provoque pas de lésions permanentes.

Lorsque l'Eau de Javel est mélangée avec des produits acides, il se produit un dégagement de chlore gazeux, très irritant, qui alerte immédiatement l'utilisateur. Le risque de contact prolongé est ainsi évité et les incidents rapportés sont, à de très rares exceptions près, toujours bénins et limités dans le temps.

Lorsque l'Eau de Javel est mélangée à l'urine, il se produit un dégagement de  $\text{NCl}_3$  (trichlorure d'azote ou trichloramine) qui est irritant pour les voies respiratoires.

Lorsque l'Eau de Javel est utilisée en milieu professionnel ou industriel, il est obligatoire de se procurer la Fiche de Données de Sécurité (FDS) auprès du fabricant.

## 8 Sécurité pour l'environnement

L'Eau de Javel à 2,6 % de chlore actif n'est pas classée comme produit dangereux pour l'environnement.

Le Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif est classé "très toxique pour les organismes aquatiques".

L'hypochlorite de sodium est un produit hautement réactif et se transforme rapidement pendant et après son utilisation.

La réaction principale au cours de son utilisation est une oxydation qui entraîne à terme sa décomposition (à environ 99 %) en chlorure de sodium (sel de table), oxygène et eau.

D'autres substances se forment, en faible quantité, par réaction avec les substances organiques et azotées dans le milieu ; mais sur le plan environnemental, elles doivent être prises en compte.

Ces sous-produits sont le chloroforme, les AOX appartenant à la classe des composés organohalogénés et les acides chloroacétiques.

De nombreuses études ont été effectuées qui, ensemble, fournissent une base sérieuse pour évaluer les risques en ce qui concerne l'hypochlorite lui-même ainsi que les substances AOX formées pendant l'utilisation domestique de l'Eau de Javel. Des scientifiques qualifiés indépendants en ont tiré la conclusion suivante :

- la quantité d'AOX formée pendant ou suite à l'utilisation ménagère est extrêmement faible et la plupart de ces sous-produits sont facilement dégradables, ont une toxicité faible et ne sont pas bio-accumulables.
- les dioxines ne sont pas présentes dans les produits à base d'hypochlorite de sodium et ne se forment pas dans les conditions d'utilisation.

## 9 Avantages et qualités de l'Eau de Javel

En conclusion, l'Eau de Javel grâce à ses propriétés uniques, est depuis longtemps le produit d'hygiène irremplaçable que l'on utilise toujours aujourd'hui pour l'entretien de la maison :

- elle blanchit le linge
- c'est un excellent produit de détachage
- elle permet d'éliminer des mauvaises odeurs (par destruction des microorganismes et oxydation des composés odorants)
- c'est un désinfectant à spectre d'activité complet.

Son emploi ne se limite pas à l'entretien de la maison ; elle est aussi utilisée dans les hôpitaux, les écoles, en restauration collective et dans l'industrie agro-alimentaire pour prévenir la prolifération des infections bactériennes et virales.

L'hypochlorite de sodium est aussi largement utilisé pour la désinfection de l'eau potable et des eaux de piscines.

L'action désinfectante de l'Eau de Javel est due à l'acide hypochloreux qui agit sur les bactéries gram+ et gram-, les spores bactériennes, les champignons (moisissures) et les virus.

C'est un désinfectant particulièrement recommandé pour des risques infectieux importants (hépatites, virus HIV et Ebola, prions, SRAS et grippe aviaire).

On ne connaît aucun phénomène de résistance à l'action désinfectante de l'Eau de Javel aux concentrations d'utilisation recommandées.

L'Eau de Javel est encore en terme de désinfection le produit de référence pour le corps médical.

Sa facilité d'emploi, son coût très modéré, sa disponibilité et son spectre d'activité font de l'Eau de Javel un produit qui participe à l'hygiène dans le monde entier.