

Stabilité de l'hypochlorite de sodium en solution après ajout d'hydroxyde de sodium

Maxime Richard*
Pierre-Gilles Duvernay†

8 avril 2012

Résumé

La chloration de l'eau avec de l'hypochlorite peu avant la consommation est une méthode de potabilisation facile à appliquer. Une étude sur la dégradation de l'hypochlorite de sodium en solution a été menée. L'hypochlorite utilisé a été produit à partir d'une solution de NaCl avec des électrolyseurs WATA. Cette étude s'est focalisée sur la dépendance entre la quantité de NaOH ajouté dans une solution d'hypochlorite et la stabilité de cette solution. Tout d'abord, l'effet de l'ajout de NaOH sur le dosage par WATATEST a été simulé par un titrage avec une solution de KI. Si pour un ajout de 0.1 g/l de NaOH aucune différence n'a été notée, un ajout de 0.71 g/l a augmenté le volume moyen nécessaire au titrage d'environ 22%. Ensuite, l'impact de la présence d'air à l'intérieur des flacons pendant la conservation a été étudié. Après 28 jours, il n'y avait pas de différence entre les flacons stockés avec ou sans air à l'intérieur.

Différentes quantités de NaOH ont été ajoutées aux solutions d'hypochlorite afin de déterminer une quantité de NaOH permettant une conservation suffisante. Avec une conservation à 34°C et avec l'eau utilisée pour ces tests, 400 mg de NaOH ont permis d'obtenir des durées de conservation comprises entre 150 et 200 jours. Il est à noter que des solutions ainsi basifiées ne peuvent être utilisées pour les soins infirmiers, mais ne sont destinées qu'à être diluée 4'000 fois pour désinfecter l'eau de boisson.

Sur la base de données extérieures à cette étude, nous constatons une grande variabilité dans la dose de soude caustique nécessaire à l'obtention d'un pH 11.9 lors d'essais sur le terrain. Pour cette raison nous ne recommandons pas une dose standard de NaOH mais l'obtention d'un pH de 11.9 [1] vérifié par un pH-mètre. De même, nous recommandons l'utilisation d'une eau la plus pure possible pour l'électrolyse ainsi que de conserver les solutions produites à une température plus basse que 40°C.

*MSc ETH Chimie

†Conseiller technique, *Fondation Antenna Technologies*, Genève, Suisse

Table des matières

1	Motivation	3
2	Théorie	3
2.1	Mécanismes de décomposition de l'hypochlorite	3
3	Méthode	3
3.1	Méthodes expérimentales	3
4	Résultats et discussion	4
4.1	Efficacité du WATATEST pour des solutions basiques	4
4.2	Ajout de 250 et 400 mg/l de NaOH	5
4.3	Conservation dans des flacons non pleins	6
4.4	Stabilité de l'hypochlorite en fonction de la concentration de NaOH	7
5	Conclusion	8
6	Remerciements	9

1 Motivation

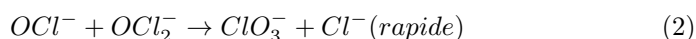
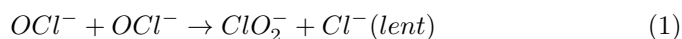
Dans le but d'améliorer l'accès à l'eau potable, l'une des stratégies préconisées par la *Pan American Health Organization* et le *U.S. Centers for Disease Control and Prevention* est l'ajout d'hypochlorite dans l'eau juste avant sa consommation [1].

La *Fondation AntennaTechnologies* vend des appareils qui permettent de produire de l'hypochlorite à partir d'une solution de NaCl (sel de cuisine). Une étude précédente a montré que l'hypochlorite produit par ces appareils n'est pas stable et se dégrade rapidement, en raison notamment du pH pas assez basique des solutions [2]. C'est pourquoi nous avons testé la stabilisation de l'hypochlorite par ajout de NaOH. Les résultats de ces tests sont présentés dans ce rapport.

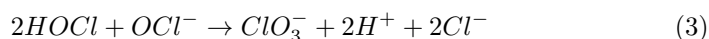
2 Théorie

2.1 Mécanismes de décomposition de l'hypochlorite

La décomposition de l'hypochlorite dans une solution suffisamment basique suit une cinétique du deuxième ordre selon les mécanismes suivant :



Cependant, dans des solutions plus acides, la présence d'acide hypochloreux ouvre une nouvelle voie de décomposition :



La dégradation de l'hypochlorite est donc fortement corrélée avec le pH.

3 Méthode

3.1 Méthodes expérimentales

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) a été produit avec les appareils WATAs, constitués d'électrodes en titane revêtu de dioxyde de ruthénium et d'oxyde d'iridium. Les productions ont été effectuées tel que recommandé par *Antenna Technologies* avec 50 g de NaCl (pro analysis, Merck ou du sel de cuisine "JuraSel") dissous dans 2 l d'eau. Pour chaque production, la solution a été électrolysée pendant 2 heures à l'intérieur des récipients fournis avec l'appareil. Ces productions avaient une teneur en chlore d'environ 6 g/l. L'eau de Genève a une dureté moyenne de 14.0°fH, une conductivité de 318 μ S/cm, un pH (25°C) de 8.00 et contient en moyenne 2.71 mg/l de nitrates [3].

L'hypochlorite des solutions a été dosé avec le produit "WATATEST" de la *Fondation Antenna Technologies*. La stabilisation des solutions a été effectuée par ajout d'une solution de NaOH 2M. Une solution a été tamponnée avec 21.3 ml de Na₂CO₃ à 1 M et 3.7 ml de NaHCO₃ à 1M. Les solutions d'hypochlorite ont été conservées à une température de 34°C.

Les flacons (Nalgene) utilisés avaient une contenance de 250 ml et ont été remplis entièrement. Afin de déterminer si l'air contenu dans les flacons pendant la conservation avait une influence sur celle-ci, 500 ml de solution ont été conservés dans des flacons de 1000 ml.

Afin de pouvoir observer les conséquences de l'ajout de base dans les solutions d'hypochlorite sur la fonctionnalité du WATATEST, la méthode suivante a été suivie : 10 ml de la solution de NaOCl ont été dilués dans de l'eau déionisée, puis quelques millilitres de solution d'amidon (Acros Organics) ont été ajoutés. Ensuite, cette solution a été titrée avec une solution d'iodure de potassium (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) de concentration arbitraire.

4 Résultats et discussion

4.1 Efficacité du WATATEST pour des solutions basiques

NaOH ajouté [g/l]	solution de KI [ml]
0.00	13.7
0.10	13.4
0.71	16.8
0.71	18.9
0.71	16.2
0.71	15.3

TABLE 1 – Quantité d'une solution d'iodure de potassium de concentration arbitraire nécessaire au titrage d'une solution d'hypochlorite de sodium en fonction de la masse de NaOH ajoutée.

Les résultats des tests de la solution WATATEST sont présentés dans la Table 4.1. Après ajout d'aucun NaOH ou de 0.1 g/l, le volume de titrant nécessaire est presque le même. Le fait que le volume pour 0.1 g/l de NaOH est plus petit que celui sans NaOH ajouté est probablement dû à l'imprécision de la méthode de dosage. Cependant, les 4 titrages effectués avec la solution à laquelle avaient été ajoutés 0.71 g/l de NaOH donnent des volumes plus grands que sans NaOH. De plus, ces résultats divergent entre eux de manière importante (moyenne : 16.8; déviation standard : 1.53).

Ainsi, si l'ajout d'une petite quantité de NaOH ne semble pas perturber le WATATEST, un ajout plus important change le résultat et la précision de ce test.

4.2 Ajout de 250 et 400 mg/l de NaOH

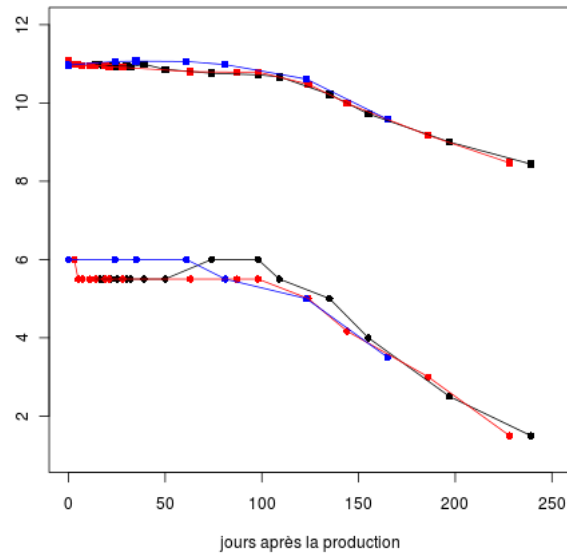


FIGURE 1 – Données récoltées après l'ajout de 250 mg/l de NaOH. Les carrés représentent les mesures de pH et les ronds représentent les mesures de la quantité de chlore [g/l]. Les différentes expériences ont été menées dans des conditions similaires : seul le sel utilisé pour la production change. Le sel était du NaCl pro analysis de Merck dans le cas de la ligne noire et du sel iodé et fluoré pour les autres.

Les résultats concernant l'ajout de 250 et 400 mg/l de NaOH sont donnés dans les figures 1 et 2 respectivement. D'après ces graphiques, il semble évident que la diminution du pH et de la concentration d'hypochlorite sont fortement corrélés. Il est possible de comprendre pourquoi la dégradation de l'hypochlorite accélère après avoir atteint un certain pH. En effet, en considérant l'équation (3), on remarque que lorsque l'acide hypochloreux réagit en chlorate, des protons sont libérés, ce qui fait baisser le pH et par conséquent augmente la proportion d'acide hypochloreux en solution.

Ceci est appuyé par le cas de l'ajout de 400 mg/l de NaOH. Le pH, ainsi que la concentration de l'hypochlorite, sont maintenus quasi constants pendant une plus longue période. Aussi, les lignes noires, et dans une moindre mesure les lignes rouges, s'inclinent de manière presque simultanée.

Bien que dans le graphique 2, l'échantillon produit avec du sel de cuisine semble se dégrader plus rapidement que les autres, ce n'est pas le cas dans le graphique 1. Il est probable que les impuretés du sel de cuisine testé n'accélèrent pas le processus de dégradation.

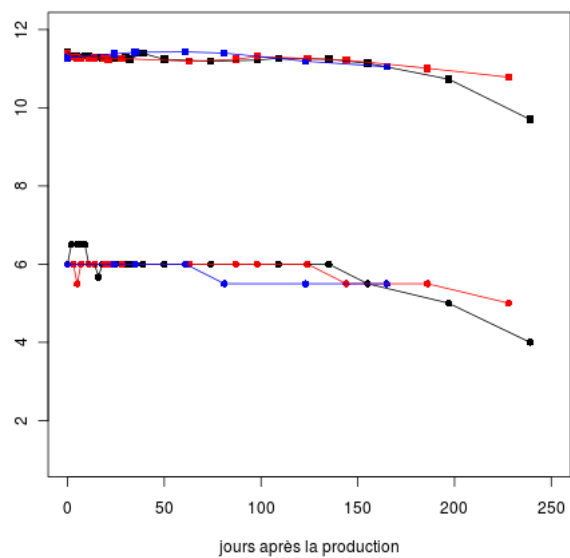


FIGURE 2 – Même graphique que pour la Figure 1, mais après l'ajout de 400 mg de NaOH.

4.3 Conservation dans des flacons non pleins

Les résultats des tests avec des flacons remplis jusqu'à la moitié sont présentés dans la Figure 3. Lors des 28 premiers jours, les vitesses de dégradations des deux types de remplissages des flacons sont très similaires.

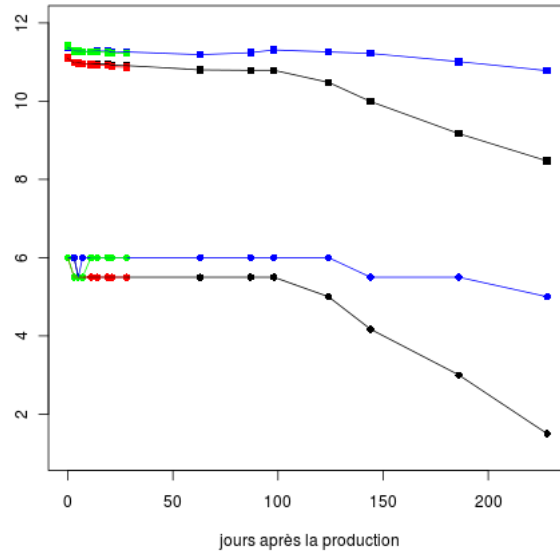


FIGURE 3 – Les points noirs et rouges ont été obtenus après ajout de 250 mg/L de NaOH et les points verts et bleus après ajout de 400 mg/L de NaOH. Les données tracées en vert et rouge représentent les échantillons de 500 ml conservés dans des flacons de 1000 ml et celles tracées en bleu et noir représentent les échantillons de 250 ml conservés dans des flacons de 250 ml. Les carrés représentent les mesures de pH et les ronds représentent les mesures de la quantité de chlore [g/l].

4.4 Stabilité de l’hypochlorite en fonction de la concentration de NaOH

Les résultats des tests servant à déterminer la stabilité des solutions en fonction du pH sont donnés dans la Figure 4. Les lignes vertes et bleues se chevauchent. Les pH de départ des solutions d’hypochlorite après ajout de 0, 250, 300, 350 et 400 mg sont 9.23, 10.97, 11.10, 11.19 et 11.28 respectivement. Si l’on calcule le pH selon l’équation suivante : $\text{pH}=14+\log(c_b)$, où c_b est la concentration de la base, les solutions auxquelles les quantités de NaOH précédentes (250, 300, 350 et 400 mg) ont été ajoutées devraient avoir des pH de 11.80, 11.88, 11.94 et 12, respectivement. Dans ce graphique, on peut voir que le pH et la teneur en chlore sont fortement corrélés. Cependant, après environ 80 jours, les 4 échantillons auxquels a été ajouté du NaOH semblent perdre de l’hypochlorite alors que le pH d’aucun des échantillons n’a diminué par rapport au premier jour.

Une solution d’hypochlorite a été tamponnée à un pH légèrement supérieur à 10. Sa concentration apparemment inférieure aux autres échantillons est due à l’ajout de la solution tampon. Cet ajout a stabilisé le pH durant l’expérience. Cependant, la dégradation de l’hypochlorite n’a pas été ralentie significativement par rapport à l’échantillon auquel aucun NaOH n’avait été ajouté.

Selon ces tests, la conservation sur une période de 165 jours nécessite l’ajout de 400 mg de NaOH. Il faut toutefois prendre en compte les autres facteurs possibles de la dégradation, comme la force ionique [4] ou la présence de métaux

[5] [6] par exemple.

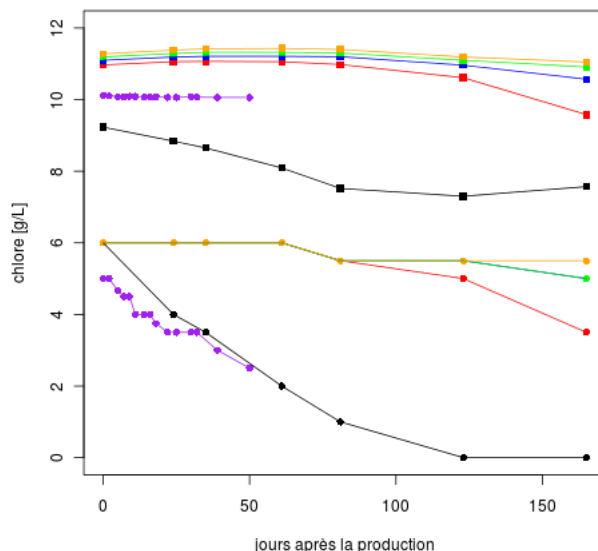


FIGURE 4 – Les points noirs, rouges, bleus, verts et jaunes représentent les échantillons auxquels ont été ajoutés 0, 250, 300, 350 et 400 mg/L de NaOH, respectivement. Les points violets représentent les mesures effectuées sur l'échantillon auquel a été ajoutée une solution tampon. Les carrés représentent les mesures de pH et les ronds représentent les mesures de la quantité de chlore [g/L].

5 Conclusion

Dans ce travail, la dégradation de solutions d'hypochlorite de sodium (NaOCl) auxquelles avait été ajouté du NaOH a été étudiée. Les solutions considérées contenaient environ 6 g/l de chlore actif et étaient produites à l'aide de l'électrolyseur "Standard-WATA".

Tout d'abord, les conséquences de l'ajout de base aux solutions d'hypochlorite sur le fonctionnement du titrage par solution de iodure de potassium ont été investiguées. En effet, cette méthode est semblable à celle du WATATEST. Deux différentes quantités de NaOH ont été ajoutées pour ces tests : 0.10 et 0.71 g/l. La plus petite quantité n'a pas modifié significativement le résultat du titrage iodométrique par rapport à aucun ajout de base. L'ajout de 0.71 g/l de NaOH a augmenté le volume moyen nécessaire au titrage d'environ 22%.

D'autre part, différentes masses de NaOH ont été ajoutées à des solutions d'hypochlorite, puis l'évolution de la concentration de chlore actif a été suivie dans le temps. Il est intéressant de connaître le pH minimal nécessaire à une stabilisation satisfaisante d'une solution d'hypochlorite. En effet, un pH trop important de cette solution pourrait conduire à une importante augmentation de l'eau chlorée destinée à la consommation. Dans nos tests, nous avons remarqué

qu'afin de maintenir la concentration de chlore au-dessus de 80% de sa concentration initiale [1], un ajout de 400 mg de NaOH est nécessaire. Cependant, il faut garder à l'esprit que ces données dépendent fortement de la qualité de l'eau utilisée pour les productions.

Ces résultats sont appuyés par une étude effectuée sur une plus longue période avec deux lots de trois échantillons : au premier lot ont été ajoutés 250 mg de NaOH et au second 400 mg de NaOH. Avec la plus petite quantité de base, tous les échantillons sont inutilisables (plus de 20% de pertes de concentration de chlore selon [1]) après environ 150 jours. En revanche, 400 mg de NaOH ont permis de maintenir deux échantillons utilisables pendant environ 200 jours et un échantillon pendant au moins 165 jours (ce dernier n'a plus été dosé après).

Une étude sur l'impact de la présence d'air à l'intérieur des flacons pendant la conservation a été menée. Après 28 jours, il n'y a pas de différence entre les flacons stockés avec ou sans air.

6 Remerciements

Nous remercions M. Pfister pour ses travaux effectués dans le cadre de ce projet.

Références

- [1] D. Lantagne, K. Preston, E. Blanton, N. Kotlarz, H. Gezagehn, E. van Dusen, J. Berens, K. Jellison, *J. Environ. Eng.*, **2011**, 131.
- [2] M. Richard, P.-G. Duvernay, J.-P. Bourgeois, *Stabilité de l'hypochlorite de sodium aqueux produit par électrolyse d'une solution de NaCl*, **2012**.
- [3] www.sig-ge.ch/professionnels/eau/qualite-et-durete-de-l-eau/composition/index.lbl, **27.03.2012**
- [4] J. R. Lewis, *J. Phy. Chem.*, **1928**, 1808.
- [5] L. C. Adam, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **1999**, 1299.
- [6] E. T. Gray, R. W. Taylor, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1977**, 3047.