

La chimie du chlore

UN ÉLÉMENT RÉACTIF OMNIPRÉSENT

On attribue la découverte de l'élément « chlore » au chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele (1742-1786). Il s'agit d'un métalloïde de la famille des halogènes. Étant très réactif, on le retrouve, dans la nature, exclusivement sous formes composées : les chlorures. On retiendra notamment le plus



important d'entre eux : le **chlorure de sodium** (NaCl ou « sel de table ») qui est absolument nécessaire à de nombreuses formes de vie.

Lorsqu'il n'est pas lié à d'autres éléments, le chlore forme la molécule Cl₂ (dichlore) qui est un gaz (dans les conditions normales de pression et température) très toxique. C'est sa couleur jaune-verte (en grec *chloros*) qui lui a inspiré son nom. Il s'agit d'un élément omniprésent dans la nature. Particulièrement abondant sous forme de sels (chlorures) présent dans les océans et formant des gisements terrestres, le chlore sous forme de sels et d'acide chlorhydrique (HCl) est également véhiculé par le vent à partir des zones à climat océanique. À très grande échelle, les courants marins sont directement liés à la salinité de l'eau. L'ion chlorure, tout comme les autres constituants des sels marins (NaCl n'est pas le seul) provient de l'altération superficielle des roches. Chaque année, les rivières apportent entre 2,5 et 4 milliards de tonnes de sels dissous dans les **océans**.



À la surface des océans, l'eau est plus chaude. Elle finit par s'évaporer et y laissant les chlorures. Évidemment l'océan ne devient pas de plus en plus salé au cours du temps, des « puits de sels » permettent en effet de garder un équilibre : une partie sera piégée dans les sédiments, une autre évaporée puis transportée par les vents ascendants.

OBJETS ET USAGES DE TOUS LES JOURS

Le chlore est également présent dans de nombreux objets courants,

allant du médicament au textile en passant par le plastique. Le PVC (polychlorure de vinyle) par exemple est un polymère constitué d'atomes d'hydrogène, de chlore et de



carbone fabriqué à l'échelle industrielle depuis plus de 50 ans. Les **ceintures de sécurité**, les ordinateurs, les cartes de crédits, les

câbles électriques... sont autant d'objets contenant du chlore. Chez soi, les détergents pour lave-vaisselle, les poudres à récurer tout comme les désinfectants contiennent aussi du chlore. La natation demeure un loisir populaire et sain en partie grâce à l'action de cet élément aujourd'hui omniprésent et indispensable.

UN ÉLÉMENT BON ET MAUVAIS

Bien qu'absolument nécessaire et très largement utilisé, le chlore n'en est pas moins potentiellement dangereux. Lié à un atome de sodium, il forme un sel nécessaire au bon fonctionnement de nombreux organismes. De même, sa combinaison avec un atome d'hydrogène forme l'acide chlorhydrique (HCl) qui est particulièrement corrosif mais indispensable au système digestif : il donne son acidité au suc gastrique et constitue la meilleure défense contre toutes sortes de bactéries responsables d'intoxications alimentaires.

Dans le domaine industriel, l'hypochlorite de sodium (NaClO) en solution aqueuse est appelé « **eau de Javel** ». Elle est



fréquemment utilisée comme désinfectant et décolorant de par ses propriétés oxydantes. Comme les UV détruisent les ions hypochlorites, cette « eau de Javel » doit être conservée dans un emballage opaque. Elle n'en demeure pas moins toxique aussi bien que corrosive et son utilisation conjointe à un acide (détartrant par exemple) est à éviter fortement car cela entraînerait le dégagement de dichlore ! À l'état naturel le chlore est même

plus abondant que le carbone, il se présente sous deux isotopes stables : ³⁵Cl et ³⁷Cl d'abondance respectivement 77,8 % et 22,2 %. Néanmoins, dans la haute atmosphère, des réactions de spallation, induites par le rayonnement cosmique, sont capables d'engendrer des atomes de chlore instables qui vont se répandre sur la Terre. De même qu'avec le très connu ¹⁴C, une méthode de datation géochimique a été mise au point en utilisant ces autres isotopes radioactifs, comme le ³⁶Cl. En effet les rayonnements ionisants, produits par le ³⁶Cl en cherchant à se stabiliser, sont mesurables dans les roches ou la glace. Très utile pour les sciences de la Terre, cela permet de déterminer des dates d'exposition (durée de « contact » avec l'atmosphère) mais également de dater des événements tectoniques (failles) ainsi que des taux d'érosion.

ENVIRONNEMENT

LES DIOXINES

Très réactif, le chlore est capable de se lier à des composés organiques tout en modifiant les propriétés de leurs molécules. En effet, le chlore prend habituellement la place d'un atome d'hydrogène beaucoup plus petit, c'est pourquoi les composés organochlorés occupent plus d'espace que les autres composés organiques. Il en résulte une stabilité accrue ainsi qu'une diminution de la solubilité dans l'eau accompagnée généralement d'une augmentation de solubilité dans les graisses. Par conséquent ces substances difficiles à dégrader s'accumulent dans les organismes vivants. Toutefois seules les substances à la fois toxiques, persistantes et liposolubles posent un risque pour l'environnement et la santé de l'homme. Certaines dioxines peuvent en faire partie : il

en existe 210 différentes dont 17 revêtent une importance toxicologique. Ces sous-produits non désirés constitués de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de chlore sont issus essentiellement d'incinérations incomplètes, que cela provienne d'incinérateurs comme de chauffages ou même de la circulation automobile. Les **dioxines**



sont donc véhiculées par l'atmosphère et se retrouvent sur le sol et l'eau où leur contact se fait avec les êtres vivants. En se nourrissant, les animaux accumulent les dioxines dans leurs graisses et les concentrations augmentent donc progressivement à chaque maillon de la chaîne alimentaire... jusqu'à l'homme.

L'ACCIDENT DE SEVESO

L'explosion d'une usine italienne en 1976 a contribué à la libération d'un grand nombre de dioxines. De nombreux animaux, essentiellement herbivores, sont morts. Des hommes ont également été soumis à la forte concentration de cette dioxine de Seveso et le premier symptôme qui



leur est apparu est une affection cutanée guérissable : la **chloracné**. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) indique que des cancers des organes internes ainsi que des affections du système immunitaire

peuvent aussi être induits en cas d'exposition prolongée.

LES CHLORO-FLUORO-CARBURES (CFC) ET L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE

La couche d'ozone se situe dans la stratosphère à 25 km d'altitude. Elle protège les êtres vivants de l'effet nocif des UV en les absorbant. Ce « boudier » s'amincit par l'action de divers procédés dont celui des chlorofluorocarbures (CFC, connus sous le nom commercial de Fréons). Comme leur nom l'indique, les CFC sont constitués de chlore, de fluor et de carbone.



Ces composés volatils très stables ont été beaucoup utilisés comme fluides **frigorifères**, solvants et propulseurs d'aérosols. La plupart des fluides dégagés dans les basses couches de l'atmosphère sont ramenés sur Terre par les pluies ou détruits par des réactions chimiques, mais ce n'est pas le cas des CFC car leur exceptionnelle stabilité leur permet d'atteindre la stratosphère. Les nombreuses conditions nécessaires aux réactions en chaînes aboutissant à la destruction de l'ozone sont notamment favorables en Antarctique : la première condition est que l'atmosphère doit être refroidie en dessous de -80°C ! À cette température se forment des nuages stratosphériques glacés constitués d'acide nitrique et d'eau. À leur surface peuvent alors apparaître, lors de réactions chimiques, des molécules de dichlore qui, bien que stables, vont pouvoir être cassées en deux atomes de chlore sous l'action des UV-C du Soleil. Ces atomes (Cl) vont

L'industrie du chlore

85 %
Taux de produits pharmaceutiques contenant des composés chlorés ou qui en utilisent dans leur procédé de fabrication.

25 %
Taux d'équipements médicaux fabriqués au moyen des produits de l'industrie du chlore.

0,3 mg/L
Concentration de chlore dans l'eau à sa sortie d'un réservoir de distribution sous les conditions du plan vigipirate.

1 %
Pour l'utilisation quotidienne, l'eau de Javel est diluée à des concentrations de 0,01 à 1 % de chlore actif pour un litre d'eau.

650
Nombre d'unités de production du chlore réparties dans 83 pays à travers le monde.

0,19 %
Taux de chlore contenu dans la croûte terrestre.

50.10¹⁵ tonnes
Quantité de sel de cuisine ordinaire dissous dans les mers et les océans.

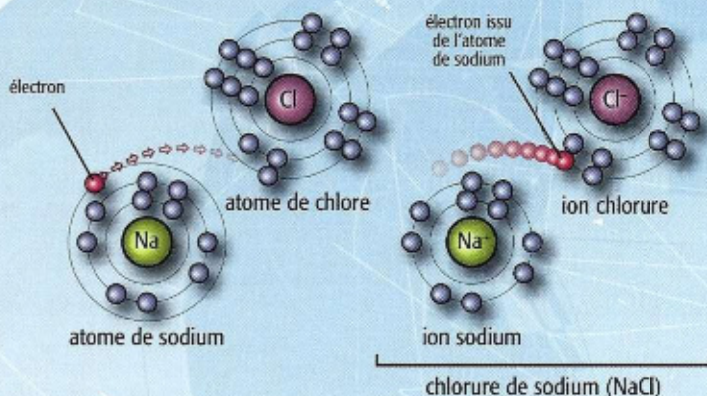
Sel de l'écorce terrestre



600
millions d'années

Le dépôt le plus ancien

Structure du chlorure de sodium NaCl



alors réagir avec l'ozone (O₃) pour le détruire aux termes de réactions chimiques qui laisseront toutefois le chlore présent et lui permettant donc de détruire d'autres molécules. Le



« trou d'ozone » est particulièrement observable au pôle Sud en raison d'un phénomène stratosphérique particulier appelé « vortex ». Celui-ci favorise la formation du trou par l'action de vents tournants qui transportent le chlore vers les altitudes à fortes concentrations d'ozone. C'est au printemps en Antarctique (septembre-octobre), quand le soleil redevient visible, que la destruction de la couche d'ozone s'effectue chaque année. Les émissions de CFC ont pour la plupart cessé mais ces composés peuvent demeurer plus d'un siècle dans l'atmosphère.

UTILISATIONS INDUSTRIELLES

UN TRAITEMENT DES EAUX RÉMANENT

Le gaz dichlore se dissout dans l'eau suivant la réaction : Cl₂ (gaz) + H₂O ⇌ HClO (aq) + HCl (aq). Une fois dissous, le dichlore et l'ion chlorure forment un couple oxydo-réducteur qui possède un potentiel redox particulièrement élevé : Cl₂ (aq) + 2 e⁻ ⇌ 2 Cl⁻ (aq) E° = 1,39V. Ce fort potentiel justifie la très large utilisation du chlore en tant que désinfectant car il tue les bactéries en oxydant leur paroi. Actuellement les stations de traitement des eaux



utilisent de plus en plus le dioxyde de chlore ou la chloramine à la place du chlore. Ceux-ci sont bien plus stables et ne se dissipent pas, ce qui assure la désinfection de l'eau jusqu'à ce qu'elle parvienne au consommateur.

L'ÉVOLUTION DES USAGES

Face aux normes environnementales de plus en plus strictes, les industriels ont dû faire évoluer leurs pratiques. C'est pourquoi le dichlore est de moins en moins utilisé, laissant place à des composés comme le dioxyde de chlore et la chloramine, mentionnés

précédemment dans le cadre du traitement des eaux. Ces désinfectants arrivent tous à détruire de façon satisfaisante les micro-organismes. Cependant, après réaction, chacun de ces produits donne naissance à des sous-produits de désinfection ainsi que des résidus du désinfectant utilisé. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. De manière générale, on retiendra que le dichlore est le meilleur biocide des trois et qu'il est très facile à mettre en œuvre. En revanche, il change l'odeur et le goût de l'eau et forme des sous-produits halogénés tout en restant moins longtemps efficace. Le dioxyde de chlore est quant à lui plus efficace pour l'inactivation des virus et ne forme pas de produits halogénés quand il est bien dosé, mais son utilisation implique la formation de chlorite et de chlorate. La chloramine ne génère que très peu de sous-produits mais est également moins efficace que les deux autres méthodes. Divers procédés de désinfection de l'eau n'utilisent plus du tout de chlore. Il s'agit de traitement à l'ozone, par irradiation aux UV, l'ultrafiltration ou même certains procédés électrochimiques. Néanmoins ces méthodes sont moins efficaces, plus difficiles à mettre en œuvre et plus chères. Par conséquent ces techniques ne sont pas employées à grande échelle, mais souvent pour les piscines privées.

L'INDUSTRIE DU PAPIER

Celle-ci fait également appel au chlore en tant qu'agent de blanchiment. Le bois préalablement transformé en pâte



va subir un traitement afin de libérer celle-ci de la lignine pour l'éclaircir. Ce traitement était effectué avec du chlore gazeux seul, mais aujourd'hui l'industrie l'utilise généralement en combinaison avec du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) pour des raisons liées à l'environnement. Il reste toujours des composés chlorés dans le papier suite au blanchiment mais ils sont biodégradables.

CHLORE, TITANE ET INDUSTRIES

Les industries font grand usage du dioxyde de titane en tant que pigment blanc du fait de ses caractéristiques : blancheur, opacité, brillance et la durabilité. Ces pigments sont retrouvés majoritairement dans les peintures et les matières plastiques

mais également dans le papier, les encres d'imprimerie, les cosmétiques, les textiles et même les denrées alimentaires. Pour extraire ce dioxyde de titane du minerai brut, les



industriels doivent chauffer ce dernier avec du carbone et du dichlore afin de former TiCl₄, qui sera à son tour chauffé avec du magnésium gazeux dans une atmosphère d'argon. Même sans être, ici, « dans » le produit fini, le chlore a son mot à dire.

BIOCIDES ET PRODUITS PHÉNOLITIQUES CHLORÉS

Afin de réduire le nombre de micro-organismes et de bactéries on utilise deux types de produits chimiques : les agents oxydants et les agents non-oxydants. Le chlore entre dans la première catégorie, comme déjà vu précédemment. Après diffusion à travers les membranes cellulaires, l'acide hypochloreux engendre une réaction d'oxydation avec le cytoplasme des micro-organismes. Ceux-ci voient alors leur production d'ATP (Adénosine Tri-Phosphate : molécule énergétique) diminuée. Étant donné que l'ATP intervient dans les mécanismes de respiration, les micro-organismes meurent asphyxiés. Les produits phénoliques chlorés sont des agents non-oxydants et n'ont donc pas d'effet sur la respiration. La membrane cellulaire des micro-organismes va les absorber et ces produits vont ensuite se diffuser et précipiter des protéines, ce qui va inhiber la croissance de leur hôte.

SANTÉ

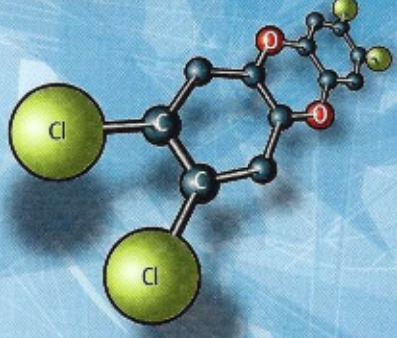
UTILISATIONS ET INTOXICATION

À l'hôpital, les applications médicales à base de chlore sont là encore nombreuses. Dans le cadre de la lutte contre les infections, les composés chlorés offrent de nombreux avantages. Ils permettent en effet d'empêcher la contamination de brûlures et de plaies par des bactéries, de désinfecter les plans de travail ainsi que les équipements de laboratoire et tuent les bactéries dans les systèmes de climatisation tout comme dans les conduites d'eau afin d'endiguer les risques de légionellose.



Les intoxications au chlore accidentelles sont fréquentes, aussi bien à la maison (utilisation de l'eau de Javel avec un acide) qu'en milieu professionnel (défaut de protection...). Les bronches et les poumons sont les cibles principales de ces vapeurs irritantes et suffocantes, bien que les yeux soient également affectés. La victime présente

La dioxine Seveso



alors des douleurs lors de la respiration accompagnées de toux, de nausée et de vomissement. Ces symptômes apparaissent seulement quelques minutes après l'exposition. Aucun traitement spécifique n'existe : la personne intoxiquée devra être évacuée à l'air frais dans les plus brefs délais avant de subir des examens afin de confirmer un éventuel œdème pulmonaire.

GAZ DE COMBAT : LE « GAZ MOUTARDE »

Il s'agit du 2,2-dichlorodiphenylethane qui doit son nom de gaz moutarde à l'odeur typique de moutarde qui s'en



dégage. Puissant vésicant, il est également appelé Ypérite en mémoire de la ville d'Ypres (Belgique) où a eu lieu la première utilisation militaire de ce gaz en 1917. Bien que pouvant être létal, son effet principal est plutôt d'être très fortement incapacitant. Sous forme liquide ou de vapeurs, l'ypérite est extrêmement dangereux. Au contact du

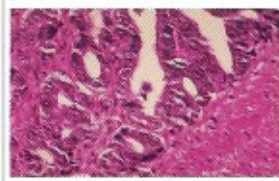


liquide, des rougeurs cutanées apparaissent immédiatement. Si elles ne sont pas décontaminées, il se forme de grosses cloques au bout de quelques heures. L'inhalation de l'ypérite provoque une inflammation du système respiratoire qui s'accompagne d'hémorragies. La mort peut survenir par noyade due aux liquides organiques provenant des tissus pulmonaires détruits de la victime. L'ingestion d'aliments contaminés par l'ypérite entraîne nausées, vomissements puis diarrhées sanglantes. Le système immunitaire de la victime déjà très affaibli est également déficient ce qui la rend très vulnérable aux maladies infectieuses. Durant la Guerre du Golfe ce gaz était encore utilisé.

CANCERS ET SOUS-PRODUITS CHLORÉS

Afin de désinfecter l'eau, nous utilisons essentiellement du chlore. Vu les concentrations employées, ces désinfectants en eux-mêmes ne suscitent aucune inquiétude pour la

santé humaine. En revanche, leurs utilisations provoquent l'apparition de sous-produits qui, à fortes doses, peuvent engendrer jusqu'à des tumeurs chez des animaux de laboratoire. Seules de très fortes doses semblent perturber la reproduction de ces animaux. Sur l'homme, certaines études indiquent que les sous-produits chlorés pourraient induire des cancers de la



prostate, du colon et du rectum. D'autres études n'apportent, en revanche, aucune preuve convaincante de la nocivité de la chloration de l'eau. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé des doses maximales admissibles pour quasiment tous les désinfectants ainsi que leurs sous-produits. Deux critères majeurs contrôlent les effets potentiels sur la santé de l'homme : la concentration de ces sous-produits dans l'eau et la durée d'exposition de l'homme à celle-ci. Cependant il est difficile de quantifier ces critères tout en prenant en compte tous les facteurs de risque possibles. Les résultats des études sur les populations humaines sont insuffisants et, de plus, difficiles à interpréter. La désinfection est nécessaire pour protéger la population des maladies transmissibles par l'eau et aucune étude n'a apporté de preuves suffisantes quant à la nocivité des sous-produits chlorés. Le Programme International sur la Sécurité Chimique (IPCS, programme dérivé de l'OMS, créé en 1980) postule donc que la désinfection ne devrait jamais être compromise dans le but de contrôler les sous-produits. Toutefois des mesures doivent être prises afin de limiter les possibles influences néfastes liées à leur exposition.

PLAN VIGIPARTE

En temps normal la concentration de chlore adaptée à notre réseau d'eau potable est fixée à au moins 0,1 mg/L à sa sortie de réservoir. En raison des risques terroristes cette concentration a été multipliée par 3 ; cela implique une concentration minimale de 0,3 mg/L en tout point de réseaux de distribution desservant au moins 10 000 habitants. L'OMS considère que toute concentration de chlore inférieure à 5 mg/L est sans risque pour la santé. Cette mesure n'a de plus pas vocation à être définitive.

Propriétés physiques du dichlore

Masse volumique	3,17 g/L
Densité par rapport à l'air	1,56
Température de fusion	-101 °C
Température d'ébullition	-34 °C
Vitesse du son dans le Cl ₂	206 m/s
Indice de réfraction	1,000768