

L'OXYDATION

GE 2

Les réactions d'oxydoréduction sont celles qui mettent en jeu :

- des pertes (oxydation) ou gains (réduction) d'électrons par certains ions,
 - des pertes ou des gains d'atomes d'oxygène par d'autres ions,
 - la transformation en eau et CO₂ (parfois aussi en azote) de matières organiques indésirables.

Alors que les réactions de réduction se limitent, en pratique le plus souvent, à l'élimination de l'oxygène dissous et à la transformation du chrome hexavalent toxique en chrome trivalent peu toxique, les réactions d'oxydation, en revanche, ont de nombreuses applications :

- désinfection,
 - transformation de composés solubles en composés insolubles facilement éliminables par filtration (fer, manganèse),
 - transformation de composés indésirables en composés admissibles (phénols, nitrites, ammoniaque),
 - et bien sûr, les traitements faisant appel aux biotechnologies.

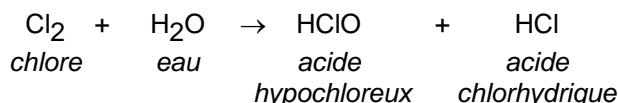
Oxydation par aération

Réactif abondant et bon marché, l'oxygène de l'air est l'agent oxydant le plus employé dans les techniques de déferrisation.

La mise en contact de l'eau avec l'air permet une dissolution de l'oxygène atmosphérique. Cet oxygène dissous a un pouvoir oxydant faible, mais cependant suffisant pour transformer, dès la température ambiante, le fer minéral présent sous forme Fe^{2+} (fer ferreux) très soluble, en Fe^{3+} (fer ferrique) dont les composés (oxyde et hydroxyde) sont très peu solubles.

Oxydation par le chlore et ses dérivés

Le chlore, de formule Cl_2 , réagit avec l'eau pour former dans un premier temps de l'acide hypochloreux suivant la réaction :



Dans un deuxième temps, l'acide hypochloreux s'ionise en ions hypochlorite, suivant la réaction réversible :



Le chlore agit sur de nombreuses matières organiques pour les transformer en eau, CO_2 et éventuellement azote.

L'effet oxydant vis-à-vis des matières organiques (dissoutes ou colloïdales) et l'action biocide vis-à-vis des bactéries est maximal lorsque le chlore est sous sa forme d'acide hypochloreux (HClO).

La quantité de chlore sous forme d'acide hypochloreux (forme appelée "chlore actif libre"), est très dépendante du pH comme le montre le tableau ci-après.

Le tableau ci-après montre l'importance du contrôle et de l'ajustement du pH dans les traitements par le chlore et ses dérivés.

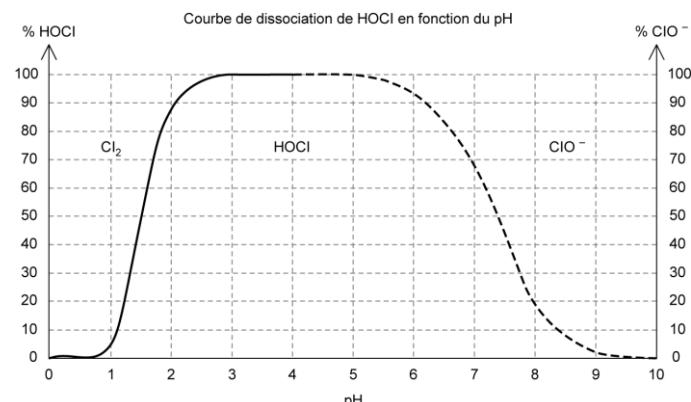


Fig 1 :- Évolution de la teneur en chlore actif en fonction du pH

Action du chlore sur les composés ammoniacaux et aminés

Avec l'ammoniac et les composés aminés, le chlore peut former, en fonction du pH et de la dose de chlore, soit de l'azote, soit des chloramines.

Aux pH supérieurs à 7,7 ou lorsque le dosage chlore est insuffisant, la réaction conduit à la production de chloramines. Si ces chloramines ont un certain pouvoir bactéricide, elles n'ont qu'un très faible pouvoir oxydant, et présentent l'inconvénient de conférer à l'eau des propriétés désagréables (saveur et odeur, pouvoir très irritant vis-à-vis des muqueuses).

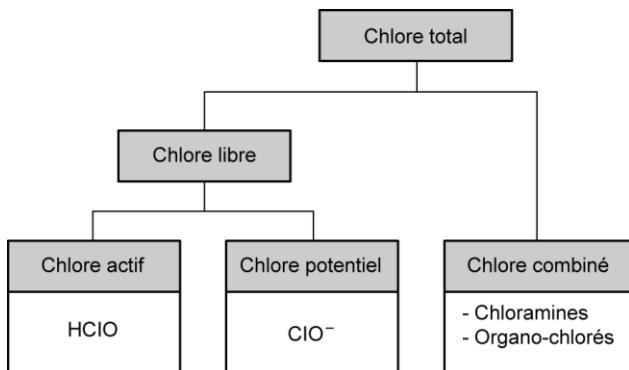


Fig 2 : Les différents types de chlore dans l'eau

Le chlore gazeux

C'est sous cette forme que le chlore est le plus économique en exploitation. Toutefois, le chlore est un gaz très fortement toxique. Des précautions particulières doivent être prises pour son stockage (local spécifique, ventilé, chauffé en hiver, équipé d'un détecteur de fuites) et sa manipulation (pas d'intervention par une personne seule, masque à gaz à portée de main, port de lunettes).

L'hypochlorite de sodium (eau de Javel)

L'eau de Javel est un des désinfectants les plus employés en raison de sa très grande disponibilité, de son coût modeste.

Sous sa forme concentrée (47 / 48 degrés chlorométriques) l'eau de Javel est :

- riche en chlore (environ 150 g de chlore par litre),
- facile à manipuler,
- injectable par pompe doseuse après ou sans dilution,
- facile à conserver à l'abri de la chaleur et de la lumière,

mais par contre :

- émet des vapeurs corrosives pour l'environnement métallique,

- est un produit à réaction fortement alcaline (contient de la soude libre) conduisant à des dépôts au point d'injection et lorsque l'eau traitée est un tant soit peu dure (TH supérieur à 8 - 10 °f),
- forme pour les mêmes raisons des dépôts indésirables dans le bac à réactif du groupe de dosage lorsque l'eau de dilution n'est pas une eau adoucie.
- apporte une alcalinité forte non négligeable, pouvant nécessiter dans certains cas une correction de pH par addition de réactif acide.
- est instable en solutions diluées (moins de 2 %) et doit dans ce cas être utilisé dans les 48 heures.

L'hypochlorite de calcium (chlorure de chaux)

Appelé aussi "chlorure de chaux", l'hypochlorite de calcium est un produit solide, très riche en chlore (plus de 90 %), très stable lorsqu'il est stocké au sec et à l'abri de la chaleur.

Facilement soluble dans l'eau il est d'emploi aisément, produit neutre il n'apporte pas d'alcalinité.

Le chlorure de calcium entraîne une augmentation significative de la dureté de l'eau lorsqu'il est utilisé à forte dose.

Les chloro-isocyanurates

Produits solides très riches en chlore (60 à 90 %), stables s'ils sont stockés au sec et à l'abri de la chaleur, les composés de la famille des chloro-isocyanuriques sont disponibles sous différentes formes commerciales :

- poudres, granulés ou pastilles à dissolution rapide, (Permochlorine, Permoactif)
- galets à dissolution lente (Permoseptil).

Non alcalins ces produits ne modifient pas le pH de façon sensible aux doses usuelles d'emploi.

Le principal domaine d'application des produits de cette famille concerne les piscines, les bassins décoratifs et les fontaines.

Dans cette application les chloro-isocyanurates ont l'avantage sur les autres produits chlorés de pouvoir être stabilisés (décomposition sous l'effet de la lumière solaire ralenti) par addition d'acide isocyanurique, appelé alors "stabilisant" (PermoAX).

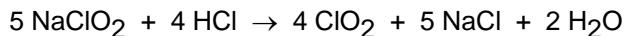
Les chloro-isocyanurates à dissolution rapide ne doivent jamais être mis en solution avant emploi, car

toute mise en solution concentrée provoque instantanément un important dégagement de chlore gazeux. Ces produits sont donc toujours mis en oeuvre par introduction manuelle directement dans le bassin à traiter.

Seuls les produits en galets à dissolution lente peuvent être appliqués par l'intermédiaire de systèmes de dosage (dits "doseurs à galets"), sous réserve d'un fonctionnement quasi-continu.

Le dioxyde de chlore

De formule ClO_2 , le dioxyde de chlore est produit in-situ par réaction du chlorite de sodium avec de l'acide chlorhydrique :



Cette réaction est lente et nécessite un grand excès d'acide pour être complète.

Le dioxyde de chlore est préféré au chlore et aux autres composés du chlore lorsque l'eau à traiter contient des traces de phénols, composés formant avec le chlore des chlorophénols à l'origine de saveurs désagréables.

L'électrochloration

Le procédé d'électrochloration consiste à produire in-situ du chlore par électrolyse d'une solution riche en chlorure de sodium.

La préparation de cette saumure nécessite l'emploi d'eau adoucie, sous peine de voir les cathodes des cellules d'électrolyse (où sont produits des ions OH^-) s'entartrer rapidement.

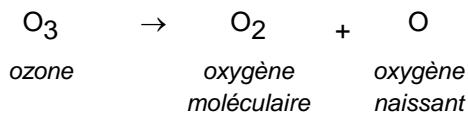
Oxydation par le brome

Le brome est un oxydant moins puissant que le chlore, mais possède des propriétés antiseptiques et bactéricides dans une large plage des pH (jusqu'à 8,2). Son principal domaine d'emploi concerne les piscines alimentées en eau de mer, toujours légèrement alcalines.

Le brome est mis en oeuvre sous forme d'eau de brome préparée in-situ par barbotage d'eau dans du brome liquide, ou par réaction entre un bromure alcalin et un oxydant plus puissant que le brome (chlore, hypochlorite, ozone).

Oxydation par l'ozone

L'ozone (de formule O_3) est une variété allotropique de l'oxygène très instable et qui se décompose facilement en oxygène moléculaire et oxygène naissant :



L'oxygène naissant ainsi libéré est un des oxydants les plus puissants dont les propriétés oxydantes, décolorantes, algicides, bactéricides et virulicides sont remarquables. Par décomposition il ne génère aucun sous-produit dangereux.

Par contre, c'est un gaz toxique, dont il faut presque toujours détruire les traces résiduelles en fin de traitement.

Destruction de l'ozone résiduel

L'ozone peut être éliminé :

- chimiquement : par barbotage dans une solution de réactif réducteur (bisulfite), pour les installations de petite dimension,
- par voie catalytique (colonne de charbon actif régulièrement renouvelée), pour les installations de moyenne dimension,
- par voie thermique, pour les installations les plus importantes,
- par rayonnement UV.

Compatibilité des matériaux avec l'ozone

Le pouvoir oxydant de l'ozone s'exerce non seulement sur les impuretés indésirables contenues dans l'eau mais aussi sur les matériaux qui sont en contact avec l'eau enrichie en ozone.

Oxydation par les composés peroxydés

Comme l'ozone, les composés peroxydés (peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée, permanganate de potassium, acide persulfurique, acide peracétique), libèrent de l'oxygène naissant et sont utilisés à ce titre comme agents d'oxydation et de désinfection.

L'eau oxygénée

De formule H_2O_2 , l'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) se décompose en eau et oxygène naissant :



Sa décomposition est plus rapide aux pH alcalins qu'aux pH acides, et ne génère aucun autre produit que de l'eau.

L'eau oxygénée ne modifie donc pas la salinité de l'eau traitée.

Les traces d'eau oxygénée résiduelles disparaissent spontanément après quelque temps. Le rinçage des appareils, réservoirs et canalisations est donc très aisé.

Son coût limite ses applications au traitement des eaux déminéralisées et aux installations où toute trace de réactif est bannie (par exemple, circuits d'eau déminéralisée en génie médical et pharmaceutique, eau ultra-pure dans l'industrie électronique).

L'acide peracétique

Sous le nom d'acide peracétique est, en fait, commercialisé un mélange d'eau, d'acide acétique (CH_3COOH), d'eau oxygénée (H_2O_2) et d'acide peracétique (CH_3COOOH).

Au pouvoir oxydant de l'eau oxygénée s'ajoute le pouvoir oxydant de l'acide peracétique et le pouvoir désinfectant de l'acide acétique. Pour ces raisons, l'acide peracétique est principalement utilisé comme produit de désinfection.

L'activité oxydante de l'acide peracétique n'est pratiquement pas influencée par le pH.

Le permanganate de potassium

De formule $KMnO_4$, le permanganate de potassium se décompose en oxygène, sels de potassium et oxyde de manganèse. Ses principales applications concernent :

- la désinfection des réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine : la forte coloration rose qu'il confère à l'eau à faible dose permet un contrôle aisement par simple examen visuel,
- l'oxydation du manganèse dissous en oxyde insoluble facilement filtrable sur matériau calcaire.