

**ETUDE DE L'ACTIVATION DU PEROXYDE
D'HYDROGENE PAR LE COMPLEXE CUIVRE(II)-
PHENANTHROLINE POUR LA DECOLORATION DE
FIBRES CELLULOSIQUES RECUPEREES :
RESUME**

ETUDE DE L'ACTIVATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE PAR LE COMPLEXE CUIVRE(II)-PHENANTHROLINE POUR LA DECOLORATION DE FIBRES CELLULOSIQUES RECUPEREES

I. Introduction

De nos jours, en Europe, les fibres cellulosiques issues des papiers et cartons récupérés représentent plus de 50% de la matière fibreuse utilisée par l'industrie papetière. Néanmoins, l'utilisation des fibres récupérées de haute qualité (papiers impression-écriture), reste actuellement très faible, de l'ordre de 10% environ, alors que les vieux journaux et magazines sont réutilisés à plus de 90% dans la production de papier journal recyclé [1]. En effet, pour obtenir des fibres blanches pour des applications de qualité (papier impression-écriture ou pâte marchande désencrée) à partir de papiers de bureaux par exemple, un grand nombre d'opérations unitaires sont nécessaires, dont plusieurs étapes de désencrage et blanchiment qui permettent d'atteindre des cibles de blancheur de l'ordre de 85 à 90%. Le désencrage permet de retirer, en amont, les encres d'impression par un procédé d'extraction physico-chimique, la flottation, alors que le blanchiment décolore les autres chromophores des papiers récupérés, par oxydation ou réduction de certaines fonctions chimiques des composés colorés présents dans une suspension de fibres récupérées. La couleur « éliminable » par blanchiment provient principalement de la lignine résiduelle issue des enveloppes kraft qui contaminent les collectes de bureaux, de la lignine native des fibres mécaniques présentes dans certains papiers contaminant ces mêmes collectes, et des colorants issus des papiers colorés (type chemises cartonnées, post-its...).

L'élimination totale de la couleur apportée par les colorants papetiers est difficile, en particulier à cause de la grande variété des colorants sur le marché. Classiquement, les pâtes désencrées peuvent être blanchies en milieu alcalin par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , stade P), qui décolore la lignine native mais aussi partiellement la lignine kraft. Cependant, l'effet décolorant du peroxyde d'hydrogène sur les colorants papetiers est limité : sa réactivité vis-à-vis des groupements azoïques, largement présents dans les colorants papetiers, est nulle [2]. C'est pourquoi, dans les lignes de désencrage, le stade P est généralement combiné avec un stade réducteur capable de décolorer les colorants azoïques, comme le stade à l'acide formamidine sulfonique (FAS) ou au dithionite de sodium [2], [3]. Contrairement au peroxyde d'hydrogène, ces produits sont très efficaces en décoloration ; ils sont néanmoins plus coûteux et plus polluants que H_2O_2 .

Le but de ce projet de thèse était d'améliorer le blanchiment des pâtes désencrées par le peroxyde d'hydrogène pour encourager l'utilisation des papiers récupérés de haute qualité pour la fabrication de papier impression-écriture ou de pâte désencrée marchande, tout en réduisant l'impact environnemental des effluents. Pour cela, il s'agissait d'augmenter l'efficacité de H_2O_2 , et d'ainsi réduire la consommation d'agents réducteurs dans les lignes de désencrage. Dans les procédés de recyclage actuels, le peroxyde d'hydrogène est introduit au niveau de la remise en suspension des papiers récupérés en milieu neutre ou alcalin, ainsi qu'en blanchiment, après désencrage, dans des conditions plutôt alcalines. Dans cette étude, la réactivité de H_2O_2 sur des colorants papetiers a donc été étudiée en milieux neutre et alcalin. Afin d'améliorer l'efficacité du peroxyde d'hydrogène, des essais d'activation ont été réalisés avec un complexe de cuivre-phénanthroline, sur la base de travaux antérieurs ayant démontré une augmentation de l'action délignifiante de H_2O_2 sur des pâtes kraft en présence de ce

complexe [4]–[8]. Une pré-étude conduite sur des fibres récupérées désencrées a prouvé par ailleurs que le complexe cuivre-phénanthroline semblait effectivement activer l'action blanchissante de H_2O_2 [6], [9]. Pour comprendre ce résultat, une étude complète sur l'activation du peroxyde d'hydrogène pour la décoloration de colorants papetiers est présentée ici.

Cette thèse est organisée en trois parties, répondant respectivement aux questions suivantes : (1) Le complexe cuivre-phénanthroline a-t-il un effet sur la molécule de colorant, même en l'absence de peroxyde d'hydrogène ? (2) Le système H_2O_2 /cuivre-phénanthroline est-il vraiment plus efficace pour décolorer que H_2O_2 seul ? (3) Par quel mécanisme le système H_2O_2 /cuivre-phénanthroline permet-il d'améliorer la décoloration ?

II. Matériels et méthodes

Matières premières

Deux solutions de colorants industriels papetiers, Direct Red 81 (colorant rouge noté DR81L, concentration massique 16%) et Direct Yellow 11 (colorant jaune noté DY11L, concentration massique 23%), ont été fournies par Archroma. La formulation exacte des colorants est inconnue mais la structure du chromophore présent dans la formulation et sa concentration massique ont été données par le fournisseur (Figure 1).

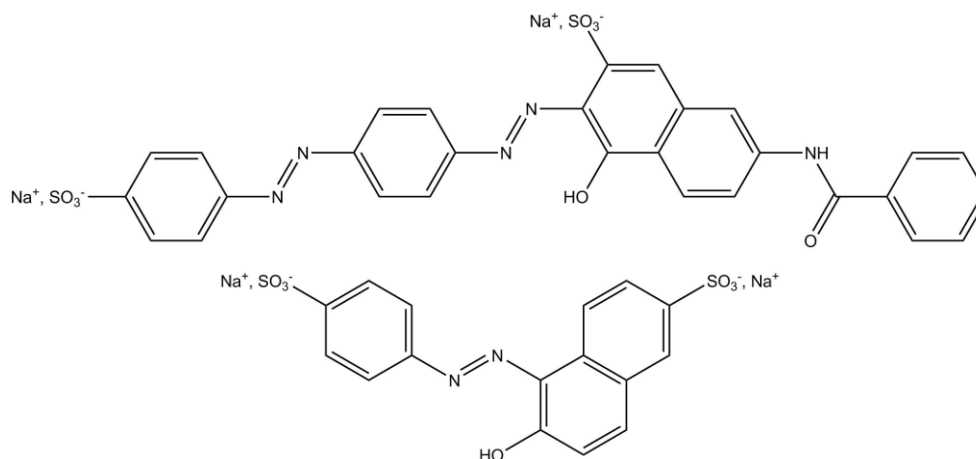


Figure 1. Structures moléculaires des colorants DR81 (haut) et DY11 (bas)

Un autre colorant a été utilisé, sous forme de poudre, sans additif, et de même structure chromophore que le colorant industriel DR81L. Ce colorant, noté DR81S, de concentration massique 50%, a été acheté chez Sigma Aldrich.

Une pâte kraft d'eucalyptus blanchie (ECF) fournie par Fibria ($DP_v = 1191 \pm 50$, Blancheur ISO = $89,2 \pm 0,5\%$, et $[L^*, a^*, b^*] = [97,14 \pm 0,08, -0,55 \pm 0,01, 2,76 \pm 0,05]$) a été colorée avec 0,1 ou 0,0619% de DY11L et 0,1328% de DR81L (% en masse de colorant/masse de fibres, en prenant en compte la concentration massique du colorant donnée par le fournisseur).

Caractérisations

Les colorants ont été caractérisés par différentes méthodes.

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour suivre la modification de la structure des molécules de colorants (complexation, ionisation, dégradation) en milieu aqueux, ces molécules absorbant dans le visible. L'absorbance des solutions de colorants a été mesurée à

température ambiante, de 200 à 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800 après introduction de l'échantillon à analyser dans une cellule en quartz.

L'HPLC (High Performance Liquid Chromatography) a été utilisée (1) pour tenter de séparer les différents composants des formulations de colorant et (2) pour séparer le colorant et le complexe de cuivre-phénanthroline après oxydation par le système H₂O₂/cuivre-phénanthroline. Comme proposé dans la littérature pour des études de formulations de colorants [10], [11], une méthode de chromatographie en phase inversée avec appariement d'ions a été utilisée, le tétrabutylammonium servant d'ion compensateur. Les conditions d'analyse sont décrites dans le Tableau 1.

Tableau 1. Conditions utilisées pour la séparation de solutions de colorants, avec ou sans Cu-Phen, par HPLC avec appariement d'ions

Colorant (mM)	Phase A	Phase B	Volume d'injection (μL)	Débit de l'éluant (mL/min)	λ (nm)	Colonne	Mode	A:B
0,5	TBA-OH 5 mM dans l'eau	TBA-OH 5 mM dans methanol:eau = 90:10 (v/v) tampon pH 7	20	0,7	254	C18 Hypersil ODS phase inverse (250 x 4,6 mm, 5μ)	isocratique	50:50

La spectrométrie de masse a permis d'analyser les solutions de colorants dans le but de détecter les additifs présents dans les solutions commerciales et de vérifier les structures des chromophores données par le fournisseur. Ces analyses ont été réalisées après infusion directe de la solution à analyser sur un spectromètre de masse à piège d'ions Esquire 3000+ de Bruker Daltonics équipé d'une source ESI (ionisation par électrospray) [12], [13], avec les paramètres suivants : température de désolvatation de 300°C, débit du gaz séchant 5 L/min, pression au niveau du nébuliseur 11 psi, valeur de la tension capillaire 4000 V, skimmer 40 V pour ESI+ (ionisation en mode positif) et -40 V pour ESI- (mode négatif). L'acquisition des données a été effectuée à l'aide du logiciel DataAnalysis 2.0 de Bruker.

Les structures des colorants commerciaux DR81L et DY11L et des additifs présents dans les formulations ont été étudiées plus en détail par RMN ¹H et ¹³C. Ces analyses ont été conduites sur un spectromètre Bruker AVANCE400 équipé d'une sonde 10 mm BB/1H/D Z-GRD travaillant à 100,612 MHz pour le ¹³C and 400,130 MHz pour le ¹H. Les acquisitions et le traitement des données ont été réalisés avec le logiciel LINUX TopSpin 3.2. Les colorants commerciaux, lyophilisés au préalable, ont été dissouts dans D₂O et le pH a été contrôlé. Plusieurs séquences d'analyse ont été appliquées : ¹³C direct (séquence *Invgate*), ¹³C DEPT, 2D HSQC et HMBC (séquences *hsqcetgpsi2* et *hmbcgpplndqf*) et COSY (séquence *cosygpqqf*).

Le complexe de cuivre-phénanthroline a lui aussi été caractérisé par différentes méthodes : la spectroscopie UV-visible pour étudier la coordination entre le cation de cuivre II et le ligand phénanthroline, complétée par spectroscopie RPE du cuivre, le Cu(II) présentant un signal caractéristique [14]. Les analyses spectroscopiques UV-visible ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le cas de la caractérisation des colorants. Les spectres RPE ont été enregistrés après congélation de l'échantillon à 100 K sur un spectromètre Bruker EMX Plus équipé d'une cavité Bruker ER-4131 VT pour l'azote liquide. Les conditions d'analyses sont les suivantes : gain du récepteur 30 dB, modulation d'amplitude 4 G et atténuation de 10 dB.

La concentration des différents complexes présents a été calculée en utilisant le logiciel de spéciation PHREEQC (logiciel de simulation). Dans un premier temps, les constantes de stabilité des différents complexes de cuivre-phénanthroline-hydroxyde potentiellement présents (issues de la littérature [15]–[18]), ont été introduites dans la base de données du logiciel. Il a ensuite été possible de calculer la concentration des différentes espèces en fonction de la concentration initiale en cuivre et phénanthroline et du pH (concentration en ion hydroxyde).

Les pâtes colorées et décolorées par les traitements au peroxyde d'hydrogène activé ont été caractérisées par des analyses papetières classiques. Les caractérisations optiques comprennent la mesure de blancheur ISO et les coordonnées $L^*a^*b^*$ qui permettent de calculer un indice de décoloration [19]. Afin d'évaluer l'impact des traitements appliqués sur les fibres et le réseau fibreux, des essais mécaniques complètent ces analyses : longueur à la rupture à mors jointifs à l'état humide, traduisant la résistance intrinsèque des fibres (ISO 15361:2000(E)), et indice d'éclatement (ISO 2758:2001(E)).

Des essais de décoloration ont également été effectués sur les colorants dilués en solution aqueuse, en l'absence de fibre (absorbance mesurée par spectroscopie UV-visible). Afin d'identifier les produits de dégradation des colorants, la spectrométrie de masse après ionisation par électrospray (ESI-MS) a été utilisée, dans les mêmes conditions que précédemment.

Enfin, la formation de radicaux au cours des traitements de décoloration au peroxyde d'hydrogène activé a été suivie par RPE/spin-trapping. Les radicaux portant un électron non apparié, ils peuvent être analysés par résonance paramagnétique de l'électron (RPE). Toutefois, la plupart des radicaux ayant des temps de vie très courts, ils ne donnent pas de signal en RPE. La technique de piégeage de spin est donc appliquée (spin-trapping). Le piège (ou spin-trap) réagit avec le radical à analyser pour former un adduit radicalaire stable et détectable, lui, par RPE. L'adduit radicalaire formé et son spectre singulier permet de remonter à la nature du radical piégé [20]. Dans cette étude, nous avons cherché à prouver la présence de radicaux hydroxyles HO^\bullet et pour ce faire, le spin-trap DMPO (5,5-diméthylpyrrolidine-N-oxyde) a été utilisé. En présence de HO^\bullet , la DMPO est hydroxylée en DMPO-OH^\bullet qui présente un signal caractéristique en RPE (Figure 2) avec 4 raies, et de constantes hyperfines $a_N = a_H = 14,9 \text{ G}$.

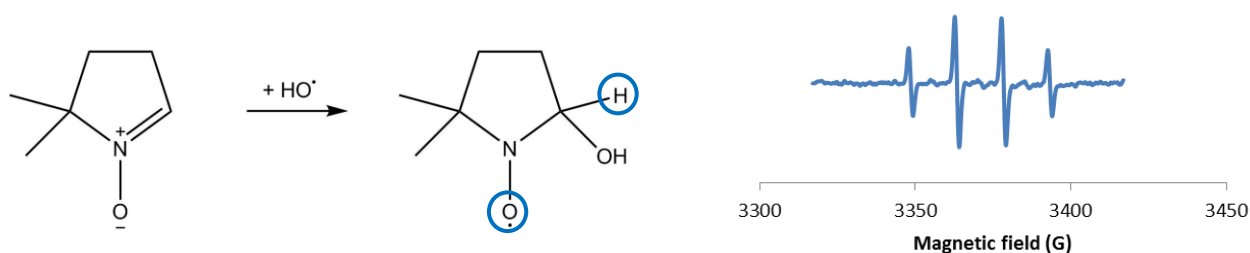


Figure 2. Hydroxylation de DMPO pour former DMPO-OH^\bullet et signal typique de DMPO-OH^\bullet [20]–[22]

L'adduit DMPO-OH^\bullet peut malheureusement être issu également de l'addition d'eau sur la DMPO. Pour prouver la présence de radicaux HO^\bullet , une analyse indirecte est réalisée à l'aide d'autres pièges à HO^\bullet , ici le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'ion formiate (HCOO^-). Ces espèces réagissent avec HO^\bullet (réaction plus rapide que celle de HO^\bullet avec DMPO) et conduisent à la formation de radicaux spécifiques, respectivement CH_3^\bullet et COO^\bullet , immédiatement piégés par DMPO. Les adduits radicalaires formés, respectivement DMPO-CH_3^\bullet et DMPO-COO^\bullet , présentent des spectres caractéristiques (Figure 3), permettant de valider la présence de radicaux HO^\bullet .

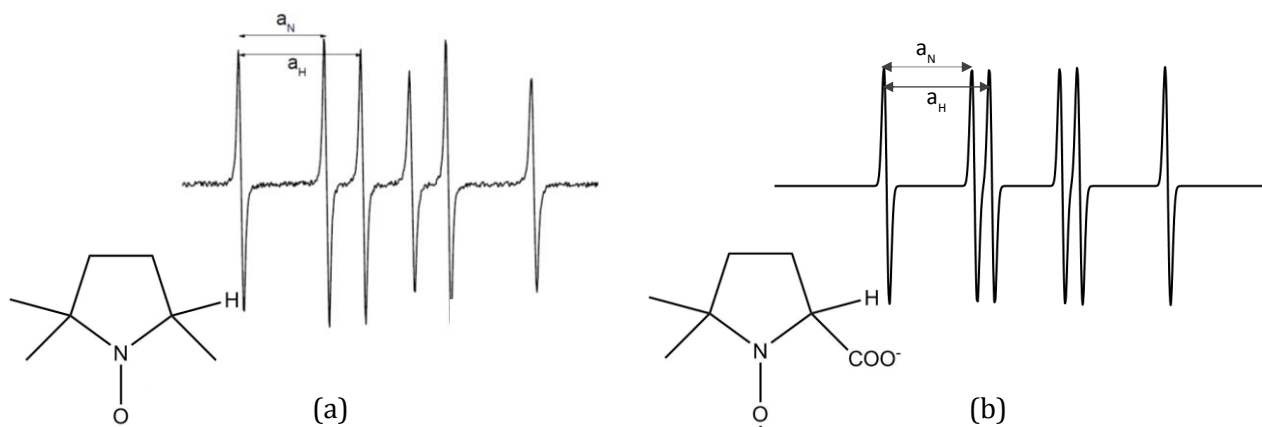


Figure 3. Signaux typiques de (a) DMPO-CH₃• [20] et (b) DMPO-COO•, simulés à partir des constantes hyperfines reportées par Mossoba *et al.* [23] (DMPO-CH₃• : a_H=16,1 G, a_N=23,0 G ; DMPO-COO• : a_H=15,6 G, a_N=18,7 G)

Toutes les analyses par RPE/spin-trapping ont été réalisées à température ambiante, après éventuel chauffage du milieu réactionnel (25 ou 70°C). Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker EMX Plus, avec les conditions d'analyses suivantes : gain du récepteur 30 dB, modulation d'amplitude 1 G et puissance des micro-ondes 0,02 mW.

Traitements au peroxyde d'hydrogène activé

Le complexe cuivre-phénanthroline, appelé aussi « activateur », a été préparé à partir de sulfate de cuivre CuSO₄.5 H₂O (98%, 249,69 g/mol, Sigma-Aldrich) et de 1,10-phenanthroline (99%, 180,21 g/mol, Acros Organics), en milieu aqueux, en utilisant un ratio molaire de 1 à 3 moles de phénanthroline pour 1 mole de CuSO₄. Le complexe sera noté le plus souvent « Cu-Phen ».

Le blanchiment ou décoloration de la pâte teintée a été réalisé(e) en sac polyéthylène plongé dans un bain marie, à une concentration fibreuse de 10%, avec 2% de H₂O₂ (compté en masse par rapport aux fibres). La température, la durée et les doses d'hydroxyde de sodium et d'activateur éventuellement présents étaient variables. Le pH a été mesuré en début et fin de réaction et la consommation en peroxyde d'hydrogène pendant l'essai calculée.

Les essais de décoloration sur les solutions de colorants, en l'absence de fibre, ont été conduits en milieu aqueux, à 25 ou 60°C pendant 30 min, dans un réacteur en verre double enveloppe thermostaté. Le pH, et les quantités de H₂O₂, hydroxyde de sodium et additifs étaient variables.

III. Caractérisation des colorants et interactions avec le complexe cuivre-phénanthroline

Dans un premier temps, le système colorant/Cu-Phen a été étudié en solution aqueuse, en l'absence d'oxydant.

Les colorants sélectionnés (DR81L et DY11L) et le complexe cuivre-phénanthroline ont été analysés séparément.

Les analyses entreprises pour caractériser le colorant DY11L n'ont pas permis de confirmer ou infirmer la structure fournie par le fournisseur. Dans ces travaux de thèse, la plupart des essais ont donc été conduits sur le colorant rouge DR81L.

L'analyse UV-visible du colorant DR81L en fonction du pH de la solution aqueuse (Figure 4) montre que la longueur d'onde maximale d'absorption varie avec le pH (510 ou 518 nm). Cet effet est dû probablement à l'ionisation du naphthol du colorant en milieu alcalin qui se produit entre les pH 10,7 et 12,3. Pour les groupes naphthol, les constantes de dissociation de l'acide sont de l'ordre de 10, ce qui confirmerait cette hypothèse. Le colorant DR81L ayant des formes différentes (ionisée ou non ionisée) selon le pH, l'interaction entre le colorant et les complexe Cu-Phen a donc été étudiée à deux pH, un où le colorant était non ionisé et l'autre où le colorant était ionisé.

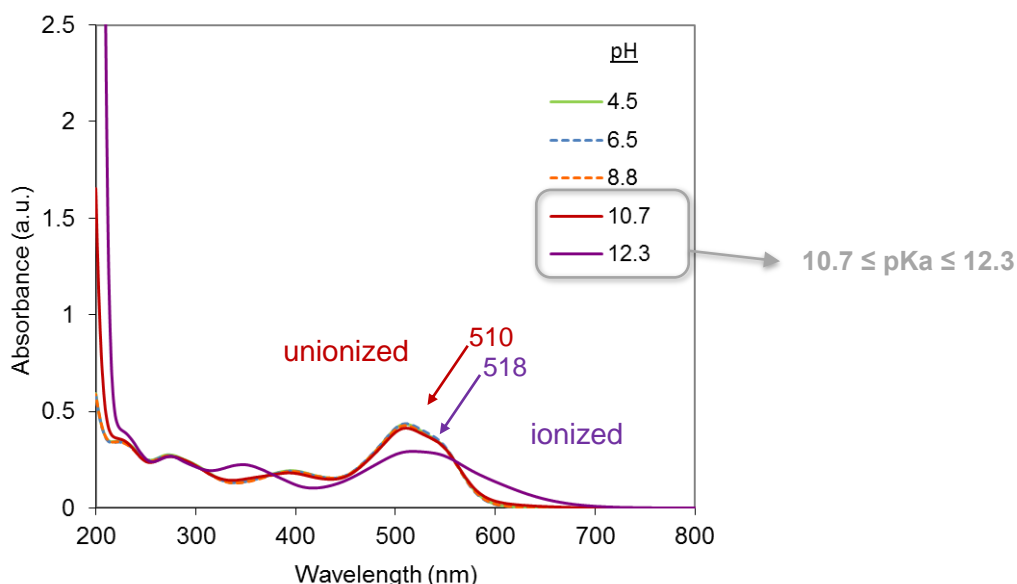


Figure 4. Analyse UV-visible du colorant DR81L (10 µM) en fonction du pH de la solution

Un dosage acidimétrique du colorant DR81L a été réalisé afin de confirmer que le colorant possède bien une constante d'acidité. Ce titrage a montré en réalité 3 points équivalents. Un correspond bien à un changement de couleur du colorant et peut donc être attribué à l'ionisation du naphthol du chromophore, et les deux autres, plus faibles, pourraient provenir des fonctions chimiques présentes dans les additifs utilisés dans la formulation du colorant.

Des analyses ESI-MS ont permis de séparer les constituants du colorants DR81L et de les identifier partiellement via la mesure de leur masse molaire. La Figure 5 présente le spectre de masse du colorant DR81L en conditions alcalines, en mode négatif.

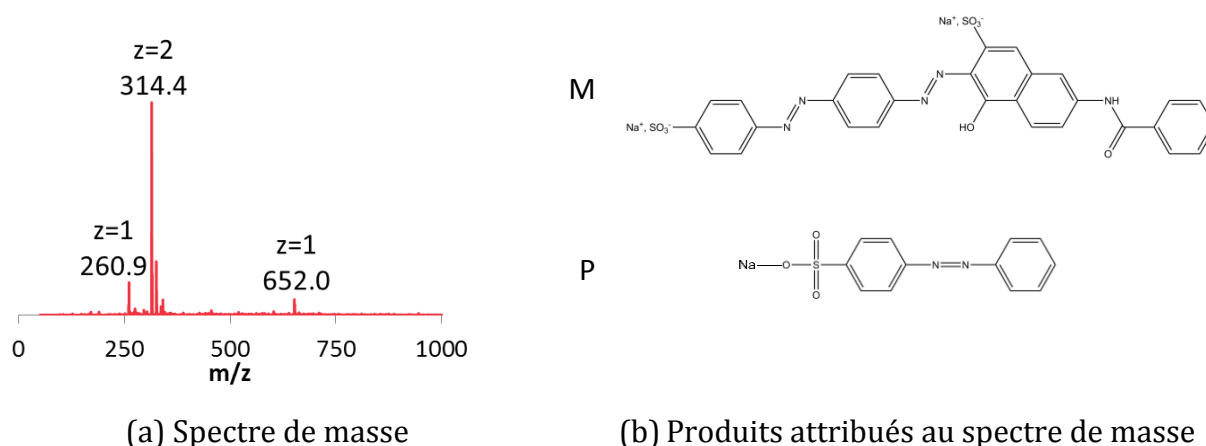


Figure 5. (a) Spectre de masse (ESI-MS) du colorant DR81L, pH 12, 50 μ M, en mode négatif ; (b) molécules attribuées aux masses détectées sur le spectre (a)

Le spectre de masse (Figure 5) présente une masse à 314,4 m/z qui correspond à un dianion de la molécule de DR81 sans ses atomes de sodium ($[M-2Na]^{2-}$, avec M=structure chromophore DR81). La masse de 652 m/z, quant à elle, est attribuée à l'anion de la molécule DR81 avec un atome de sodium en moins ($[M-Na]^{-}$). Enfin, le troisième signal à 260,9 m/z correspond à un fragment de la molécule de DR81, noté P, soit $[P-Na]^{-}$. Ce fragment est probablement issu de la synthèse du colorant et encore présent dans la formulation du colorant commercial. Par ailleurs de nombreuses autres masses ont été détectées mais en moindre quantité. Ces masses sont attribuées aux additifs employés dans la formulation du colorant DR81L. Les masses détectées font penser que du polyéthylène glycol serait présent.

Finalement, la structure du colorant rouge DR81 a été confirmée par différentes analyses RMN.

La RMN a confirmé la structure chromophore du colorant DR81L mais n'a pas permis de vérifier la concentration des molécules de colorants dans les solutions commerciales, néanmoins des additifs majoritaires ont été détectés. La Figure 6 présente le spectre RMN ^{13}C en mode quantitatif du colorant DR81L. Les signaux peu intenses dans la zone des aromatiques, 180-110 ppm, correspondent au colorant, les autres signaux entre 52 et 73 ppm ont été attribués à des CH_2 après une séquence DEPT 135, et le signal à 163 ppm est celui d'un carbone quaternaire. Il est ainsi possible de distinguer les signaux dus au colorant lui-même et aux additifs présents dans sa formulation. D'autres séquences RMN (2D HSQC, 2D COSY, 2D HMBC) ont été appliquées afin de préciser la nature des additifs présents dans la formulation du colorant. Un des additifs serait de type diéthylène glycol (très utilisé pour améliorer la solubilité des produits organiques dans l'eau).

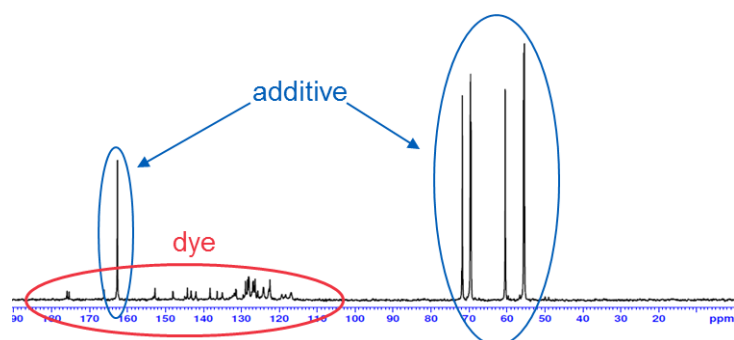


Figure 6. Analyse RMN ^{13}C quantitative du colorant DR81L

Pour conclure sur la caractérisation des colorants commerciaux, il s'avère que ceux-ci contiennent une part importante d'additifs et que leur analyse reste fastidieuse. Toutefois le colorant rouge DR81L a pu être bien identifié, contrairement au colorant jaune DY11L, et c'est donc ce colorant qui a été étudié prioritairement par la suite.

Après la caractérisation du colorant, le complexe cuivre-phénanthroline a été étudié. Les analyses ont commencé par la spectrophotométrie UV-visible. Le cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ne présente pas, dans les concentrations utilisées ici, d'absorption dans le domaine étudié (200-800 nm). Le spectre d'absorption de la phénanthroline seule à pH 10,7 et celui du complexe Cu-Phen au même pH avec différents ratios molaires cuivre:phénanthroline, 1:1 ; 1:2 et 1:3, sont présentés dans la Figure 7.

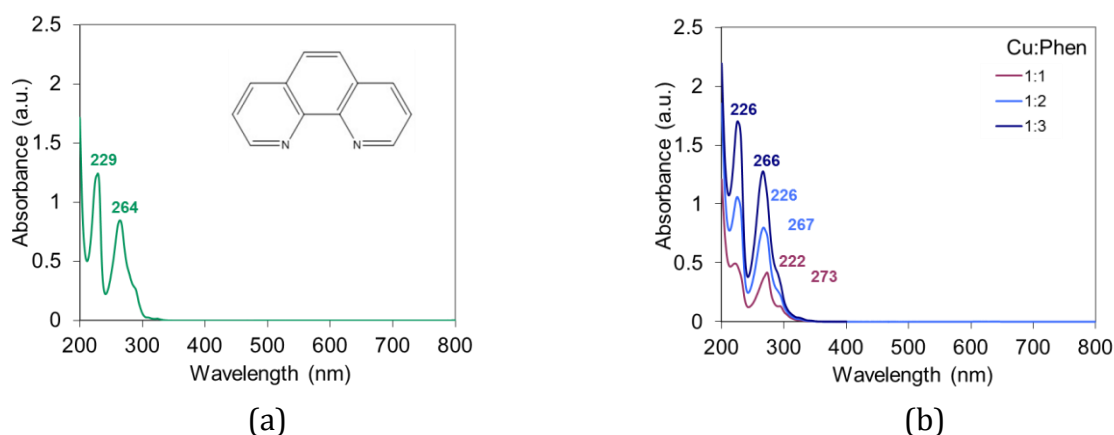


Figure 7. Spectre d'absorbance à pH 10,7 de (a) la phénanthroline seule, avec $[\text{Phen}] = 30 \mu\text{M}$, et (b) Cu-Phen pour des ratios molaires Cu:Phen variables (1:1 ; 1:2 ; 1:3), avec $[\text{Cu}] = 15 \mu\text{M}$

Aucune absorbance n'étant observée dans le domaine du visible, les signaux du complexe ou de la phénanthroline ne se superposent pas au signal du colorant dans les analyses ultérieures. Par ailleurs, les spectres d'absorbance de la phénanthroline seule et des complexes Cu-Phen sont très similaires, toutefois on observe quelques variations en termes de longueur d'onde d'absorption maximale. Ceci prouve que le cuivre et la phénanthroline se lient par coordination (à pH 10,7 mais aussi à pH 12,3 ; résultats non présentés dans ce résumé). La complexation a été étudiée en détail par RPE du cuivre(II) à basse température. Le cuivre(II) présente un spectre très caractéristique en RPE, et s'il est complexé le signal est modifié. La Figure 8 présente les spectres RPE du sulfate de cuivre et du sulfate de cuivre en présence de phénanthroline (Cu-Phen) à pH alcalin.

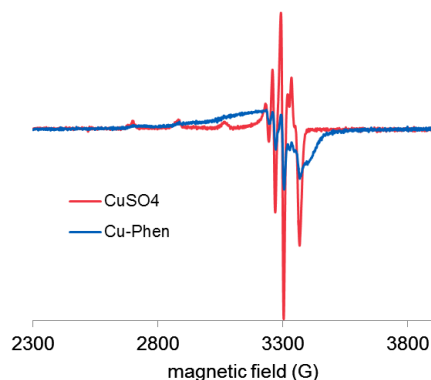


Figure 8. Spectre RPE de CuSO_4 et de Cu-Phen à pH 12,3, avec Cu:Phen=1 :2 et $[\text{Cu}]=1,5 \text{ mM}$

La Figure 8 montre que les deux spectres sont caractéristiques du Cuivre(II). Le cuivre(I) étant diamagnétique, il ne produit aucun signal en RPE. Le cuivre en solution aqueuse est donc présent dans les deux cas dans son état d'oxydation +2. Lorsque la phénanthroline est ajoutée, le spectre est significativement modifié avec l'apparition d'une structure hyperfine, ce qui confirme la coordination entre le cuivre et la phénanthroline.

Pour préciser la nature des complexes et/ou espèces formés dans le milieu, des calculs de spéciation effectués à l'aide du logiciel PHREEQC ont été réalisés en fonction du pH de travail. En milieu alcalin, contrairement au milieu neutre, les complexes Cu-Phen sont majoritairement hydroxylés (espèce majoritaire $\text{CuPhen}(\text{OH})_2$ en milieu alcalin et $\text{Cu}(\text{Phen})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{Phen})_2^{2+}$ ou $\text{Cu}(\text{Phen})_3^{2+}$ en milieu neutre selon le ratio molaire Cu:Phen). Un exemple de spéciation et de structure de complexes possibles est donné dans la Figure 9.

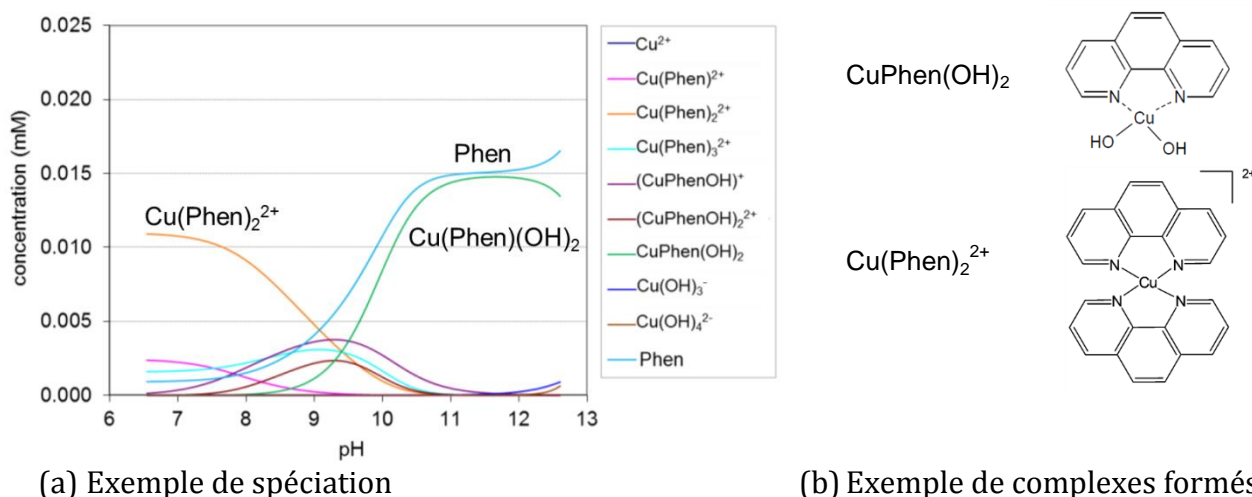


Figure 9. Calcul de la distribution des différentes espèces présentes dans une solution aqueuse de Cu-Phen en fonction du pH. Conditions opératoires choisies : 25°C , Cu:Phen = 1:2 et concentration initiale en $\text{CuSO}_4 = 15 \mu\text{M}$

Puis le colorant a été ajouté et les interactions entre le colorant DR81L et le complexe Cu-Phen ont été examinées à différents pH. La spectroscopie UV-visible montre tout d'abord que le colorant et le ligand phénanthroline n'interagissent pas : le spectre d'absorbance du système colorant-phénanthroline correspond à la somme des spectres d'absorbance du colorant et de la phénanthroline (spectres non présentés dans ce résumé). En présence de cuivre seul, le spectre d'absorbance du colorant change avec un effet hypochrome : l'intensité de l'absorbance décroît de 33% à la même longueur maximale d'absorption : ceci pourrait être

attribué à la complexation du cuivre au chromophore du colorant (spectres non présentés dans ce résumé).

Lorsque le complexe cuivre-phénanthroline est ajouté, la longueur d'onde maximale d'absorption se déplace vers les plus hautes valeurs (510 nm pour le colorant seul puis 513,5 en présence du complexe Cuivre-Phénanthroline Cu:Phen=1:2) ; et un effet hypochrome, d'autant plus important que la quantité de complexe augmente, est observé (Figure 10).

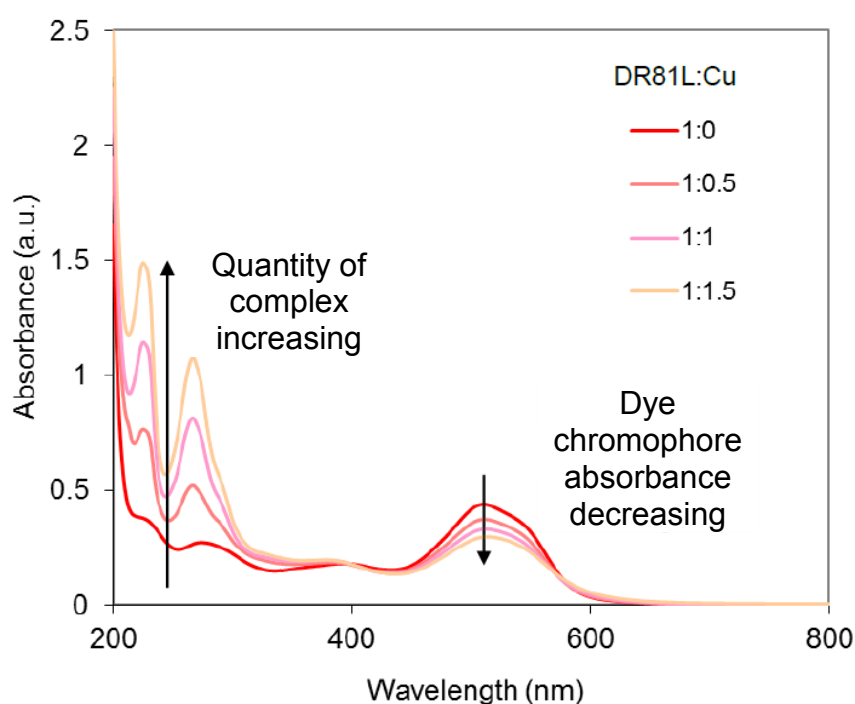


Figure 10. Spectre d'absorbance du système colorant/cuivre-phénanthroline à pH 10,7, avec un ratio molaire Cu:Phen = 1:2 et [DR81L] = 10 μ M, pour différents ratios molaires DR81L:Cu

L'effet hypochrome montre que l'introduction de Cu-Phen, même en l'absence de tout oxydant, est déjà partiellement responsable d'une décoloration (jusqu'à 50%). Cela pourrait être dû à une complexation entre le colorant et le cuivre - même en présence de phénanthroline, ligand en compétition - la coordination se produisant probablement entre le cuivre et les atomes d'azote du colorant.

Une étude plus poussée de la complexation entre le colorant et le complexe Cu-Phen ou le Cu seul a ensuite été réalisée en utilisant la RPE du cuivre et la spectrométrie de masse ESI-MS. Dans cette partie, la complexation a été étudiée également en milieu neutre, milieu non conventionnel pour H₂O₂ appliqué dans le blanchiment des fibres lignocellulosiques.

A pH neutre, Le spectre du cuivre dans le système colorant/CuSO₄ est différent de celui du système colorant/Cu-Phen (Figure 11(a)) : en présence de Cu-Phen, il est donc probable que l'on observe un co-complexe colorant-Cu-Phen. En milieu alcalin (Figure 11(b)), en revanche, les deux spectres RPE sont identiques entre eux mais différents des spectres enregistrés en milieu neutre. Ceci indique d'une part que les complexes formés en milieux neutre et alcalin sont différents comme montré par la spéciation et que, d'autre part, à pH basique, la phénanthroline semble être éjectée de la sphère de coordination du cuivre et qu'il n'y a complexation qu'entre le colorant et le cuivre.

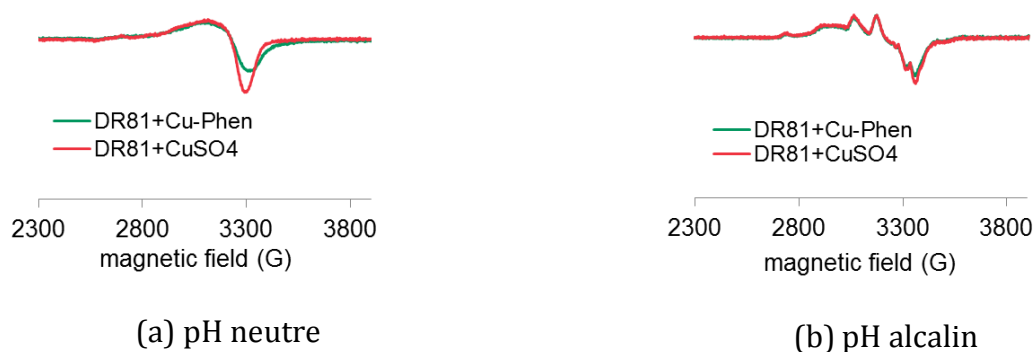


Figure 11. Spectre RPE du cuivre enregistré à 100 K de solutions aqueuses de DR81L avec CuSO_4 ou Cu-Phen à (a) pH 6,5 et (b) pH 10,7 ; avec Cu:Phen=1:2 et $[\text{Cu}]=1,5 \text{ mM}$

La complexation entre le colorant et Cu-Phen a été confirmée par HPLC à pH neutre (tampon pH 7). En présence de Cu-Phen, le chromophore du colorant est élué plus rapidement (1 minute de différence). Par ailleurs, une analyse ESI-MS conduite avec un ligand proche de la phénanthroline mais chargé (condition nécessaire pour la détection d'espèces par ESI-MS), l'acide disulfonique de 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline, noté BPS, a permis de détecter par identification de masse plusieurs complexes contenant ou non le colorant : $\text{Cu}(\text{BPS})_2(\text{DR81})^{3-}$; $\text{Cu}(\text{BPS})(\text{DR81})^{2-}$; $\text{Cu}_2(\text{BPS})_3^{2-}$ et $\text{Cu}(\text{BPS})_2(\text{DR81})^{2-}$.

Ces différentes analyses confirment que le colorant forme des complexes avec Cu-Phen, dont la nature dépend fortement du pH. La complexation du colorant conduit à une décoloration partielle de celui-ci en solution aqueuse (jusqu'à 50% avec de meilleurs résultats en milieu alcalin) donc à une modification de la structure du chromophore - et cela en l'absence totale d'oxydant, les essais ayant tous été conduits sous atmosphère d'azote.

Des essais de décoloration ont ensuite été réalisés sur des fibres cellulosiques teintées. Étant donnée la forte affinité des colorants avec les fibres cellulosiques, la décoloration d'une pâte colorée avec le complexe Cu-Phen seul n'est pas possible. C'est pourquoi dans la partie suivante (IV), le peroxyde d'hydrogène a été employé comme oxydant, et Cu-Phen comme activateur du peroxyde d'hydrogène pour décolorer le colorant en présence de fibres. Ces essais ont été effectués avec les deux colorants : DY11L et DR81L.

IV. Décoloration de pâtes colorées par le peroxyde d'hydrogène activé

Pour cette étude, des essais de décoloration au peroxyde d'hydrogène (stade P) ont été effectués sur la pâte colorée avec les colorants DY11L ou DR81L, à pH fortement alcalin (2% NaOH) ou faiblement alcalin (0,2% NaOH). Le pH fortement alcalin correspond à des conditions typiques de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, tandis que le pH faiblement alcalin se rapproche de l'utilisation du peroxyde plus en amont dans la ligne de désencrage, dans le pulpeur. La performance de ces traitements a été évaluée en termes de propriétés optiques et de résistance mécanique de la pâte.

Une étude préliminaire [24], [25], conduite sur la pâte jaune colorée avec le colorant DY11L, a permis de choisir des conditions optimales de décoloration, qui ont ensuite été appliquées sur la pâte colorée avec le colorant DR81L, sa structure étant mieux connue. Les résultats de décoloration, exprimés sous la forme du DRI (Dye Removal Index = indice d'élimination de la

couleur, calculé via la mesure $L^*a^*b^*$) ainsi que du DP_v de la cellulose, en présence et en l'absence de H_2O_2 , sont présentés dans la Figure 12 et la Figure 13, respectivement.

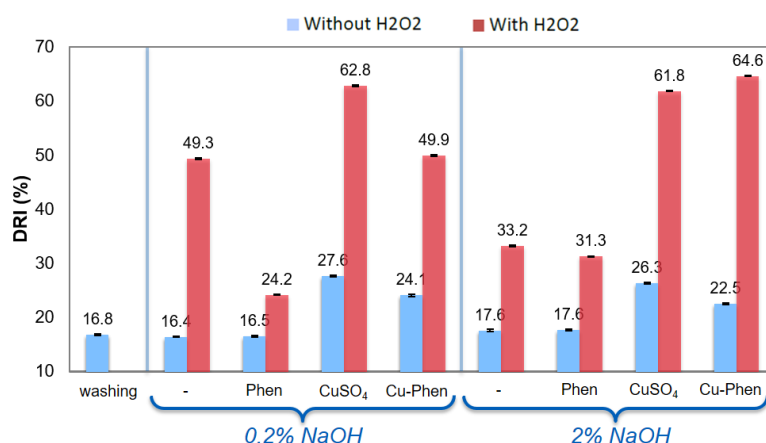


Figure 12. DRI après le stade P activé appliqué sur la pâte colorée DR81L

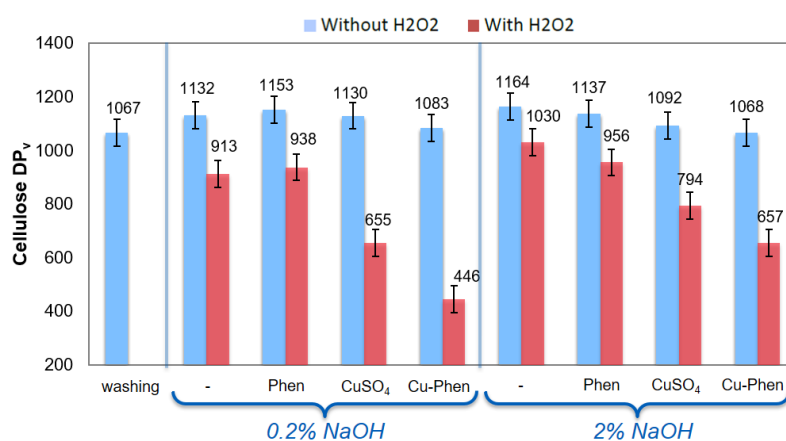


Figure 13. DP_v de la cellulose après le stade P activé appliqué sur la pâte colorée DR81L

Conditions opératoires : 2% H_2O_2 , 60 min, 70°C, 10% de consistance, Cu:Phen=1:2 ; 0,02% $Cu(Phen)_2$ en masse par rapport à la pâte, avec $M(Cu(Phen)_2)=424,0g/mol$

La Figure 12 montre que le colorant est en parti éliminé par un lavage en l'absence de produit chimique (essai « washing »), le colorant n'est donc pas bien fixé aux fibres. Sans H_2O_2 , la décoloration est très limitée. En présence de l'oxydant, la décoloration augmente et les meilleurs résultats sont obtenus en présence de $CuSO_4$ ou de Cu-Phen, avec des efficacités similaires. À pH proche du neutre, $CuSO_4$ est même plus efficace que Cu-Phen. L'efficacité de décoloration du stade P activé par Cu-Phen est maximale lorsque le milieu est alcalin. En parallèle, le DP_v de la cellulose a été suivi (Figure 13). En présence de H_2O_2 , la cellulose est partiellement dépolymérisée et cette dépolymérisation est particulièrement accrue en présence de Cu et surtout de Cu-Phen. En milieu alcalin (2% NaOH), la chute de DP_v , bien qu'importante, est moindre par rapport au milieu faiblement alcalin (0,2% NaOH). Enfin, des essais physiques conduits sur des formettes de pâtes traitées par H_2O_2 , activé ou non, révèlent que la fibre elle-même est partiellement dégradée en présence de $CuSO_4$ et surtout Cu-Phen (13 à 25% de chute de LR_0 , résistance intrinsèque des fibres mesurée par traction à mors jointifs à l'état humide) mais que la résistance du réseau fibreux fabriqué à partir de ces fibres blanchies, notamment mesurée via l'indice d'éclatement, est peu affectée. Par conséquent, ce

traitement de décoloration activé pourrait être appliqué à des fibres recyclées. Ainsi les colorants seraient dégradés mais le réseau fibreux serait préservé.

Ces essais montrent donc que l'action de décoloration de H_2O_2 sur une pâte cellulosique teintée peut être activée par Cu-Phen mais aussi par $CuSO_4$. L'efficacité de l'activation semble dépendante du pH avec de meilleurs résultats de décoloration à pH basique et une plus faible dépolymérisation de la cellulose même si celle-ci reste importante. La nature et l'abondance des complexes présents en solution, selon les conditions opératoires appliquées (notamment le pH), sont probablement à l'origine des différences d'efficacité de décoloration observées. Enfin, la forte dépolymérisation de la cellulose en présence de $CuSO_4$ ou Cu-Phen laisse penser que des radicaux pourraient être présents pendant la réaction d'activation. En effet, il ne serait pas étonnant que H_2O_2 soit partiellement décomposé en radicaux en présence de l'ion Cu^{2+} . Reste à savoir par quel mécanisme le peroxyde d'hydrogène devient plus performant lorsque $CuSO_4$ ou Cu-Phen sont ajoutés. Les complexes présents sont-ils des catalyseurs de l'oxydation par H_2O_2 ou bien les véritables espèces actives dans la décoloration de la pâte seraient-elles en réalité les radicaux issus de la décomposition de H_2O_2 ?

Pour comprendre le mécanisme d'activation, des essais de décoloration avec H_2O_2 ont été conduits en milieu aqueux, en l'absence de fibre. Deux voies possibles ont été étudiées : l'éventuelle action catalytique des complexes Cu-Phen et la possible action des radicaux sur le colorant et la cellulose.

V. Étude mécanistique du système peroxyde d'hydrogène/cuivre-phénanthroline

Dans la littérature, H_2O_2 activé par les complexes de type cuivre-phénanthroline n'a été étudié que sur la lignine et des composés modèles de lignine. La principale explication à l'activation de H_2O_2 par Cu-Phen est un mécanisme catalytique [4], [6], [26], [27]. C'est pourquoi la voie catalytique a été tout d'abord explorée. Nous avons fait l'hypothèse que le Cu(II), complexé ou non, pourrait oxyder le colorant et/ou la cellulose et être ainsi réduit en cuivre(I), puis réoxydé ensuite en Cu(II) par H_2O_2 . La complexation du cuivre par la phénanthroline serait (1) en faveur de l'oxydation du substrat, les complexes Cu-Phen ayant probablement des potentiels d'oxydoréduction plus adaptés, et (2) stabiliserait le cuivre(II), car le cuivre seul, sous forme $CuSO_4$, a tendance à précipiter aux pH étudiés.

Une solution aqueuse de colorant DR81L a donc été traitée par H_2O_2 avec ou sans cuivre, sous forme $CuSO_4$ ou Cu-Phen. La décoloration a été examinée par spectroscopie UV-visible (Figure 14) et une analyse ESI-MS (Figure 15) a été réalisée en complément pour analyser les produits de dégradation.

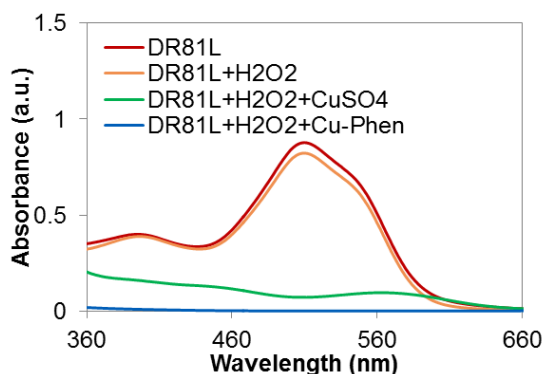


Figure 14. Spectre UV-visible du colorant DR81L en solution aqueuse, traité par H₂O₂ en présence d'activateur cuivre à pH 12,3

Conditions de réaction : 60°C, 30 min, [DR81L]=0,5 mM, [H₂O₂]=0,2 M, [CuSO₄] ou [Cu-Phen] (Cu:Phen=1:2) = 0,74 mM, NaOH=0,02 M

La Figure 14 montre que le colorant DR81L présente, à pH 12,3, une longueur d'onde d'absorbance maximale à 515,5 nm. H₂O₂ seul ne permet pas de modifier le spectre d'absorbance, ce qui confirme que le peroxyde d'hydrogène, utilisé dans des conditions conventionnelles de blanchiment, n'a pas d'action sur ce colorant. Lorsque CuSO₄ est ajouté, l'absorbance à 515,5 nm décroît de 92% et lorsque c'est Cu-Phen qui est utilisé, la solution n'absorbe plus à cette longueur d'onde, ni même dans tout le spectre du visible : la décoloration est totale. Cu et surtout Cu-Phen sont d'excellents activateurs de la décoloration par H₂O₂.

Une analyse ESI-MS du colorant DR81L après traitement est présentée dans la Figure 15.

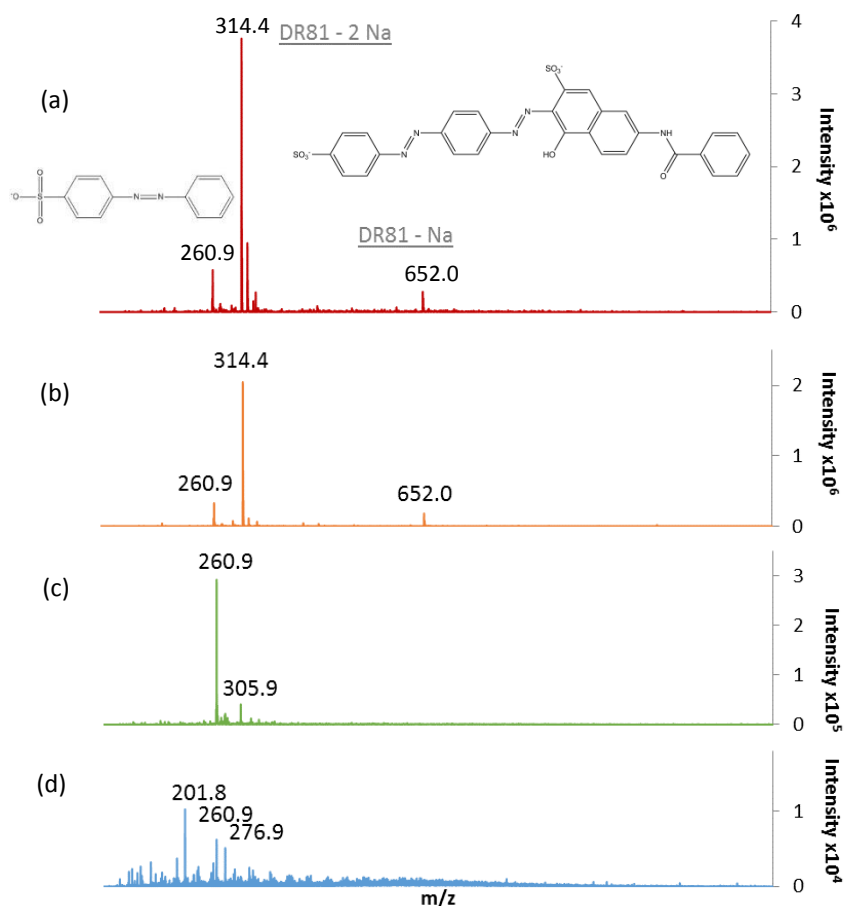


Figure 15. Spectres de masse ESI en mode négatif de solutions aqueuses de colorant DR81L : (a) colorant seul ; (b) colorant + H₂O₂ ; (c) colorant + H₂O₂ + CuSO₄ ; (d) colorant + H₂O₂ + Cu-Phen

Conditions de réaction : 60°C, 30 min, [DR81L]=0,5 mM, [H₂O₂]=0,2 M, [CuSO₄] ou [Cu-Phen] (Cu:Phen=1:2) = 0,74 mM, NaOH=0,02 M

Comme déjà vu dans le paragraphe III, le spectre de masse du colorant DR81L seul, (Figure 15, spectre (a)), présente deux masses principales attribuables au chromophore du colorant (m/z = 314,4 et 652). Après traitement au peroxyde d'hydrogène seul (spectre (b)), le spectre de masse reste inchangé, ce qui confirme que H₂O₂ n'est pas efficace pour dégrader le colorant. En présence de CuSO₄, (spectre (c)), les deux masses m/z=314,4 et 652 ont disparu : le CuSO₄ a activé l'action de H₂O₂. Enfin, lorsque le complexe Cu-Phen est utilisé (spectre (d)), le composé de masse m/z=260,9, présent dans la formulation de la solution colorante, n'est plus observé et de nombreux nouveaux produits apparaissent. Ceci prouve que le colorant est bien dégradé, en particulier lorsque l'activateur est le complexe Cu-Phen.

Dans l'hypothèse d'un mécanisme catalytique, le cuivre(II) serait réduit en cuivre(I) par un substrat. Dans le cas de la décoloration de fibres teintées, les substrats possibles sont le colorant et la cellulose. Afin d'étudier la possibilité d'un tel mécanisme, une analyse de l'état d'oxydation du cuivre pendant la réaction a été réalisée. Si le Cu(II) est réduit en Cu(I), le signal RPE du cuivre devrait disparaître ou diminuer notablement puisque le Cu(I), diamagnétique, ne présente pas de signal en RPE.

Nous avons donc commencé par étudier l'influence du substrat « cellulose » sur l'état d'oxydation du cuivre pendant l'oxydation par H₂O₂ activée en milieu alcalin. Trois substrats cellulosiques ont été utilisés : des fibres cellulosiques blanchies, de la cellulose microcristalline sous forme de poudre (Avicel) et du cellobiose totalement soluble en milieu

aqueux. La comparaison des spectres RPE du cuivre dans le système Cu-Phen et Cu-Phen/fibres cellulosiques blanchies (Figure 16a) montre que le cuivre est légèrement plus structuré (car complexation), toutefois l'intensité du signal RPE reste inchangée et il est difficile d'évaluer si du cuivre(II) a disparu au profit du cuivre(I). Lorsque le substrat fibres cellulosiques est remplacé par le cellobiose (Figure 16b) ou l'Avicel (Figure 16c), le cuivre de Cu-Phen est davantage structuré (apparition de structure hyperfine), ce qui montre une très forte interaction entre le cuivre(II) et le substrat : plusieurs complexes semblent être formés. Cette interaction est probablement due à une plus forte complexation entre le cuivre et le substrat car le milieu est homogène contrairement à une suspension de fibres. Mais encore une fois, aucune réduction d'intensité du signal du cuivre(II) n'est observée, ce qui ne permet pas de conclure sur une éventuelle réduction du cuivre(II). Enfin, l'ajout de H_2O_2 dans ces systèmes ne modifie pas le signal Cu-Phen/substrat, la complexation est inchangée par l'introduction d'oxydant (spectres avec H_2O_2 non présentés dans ce résumé).

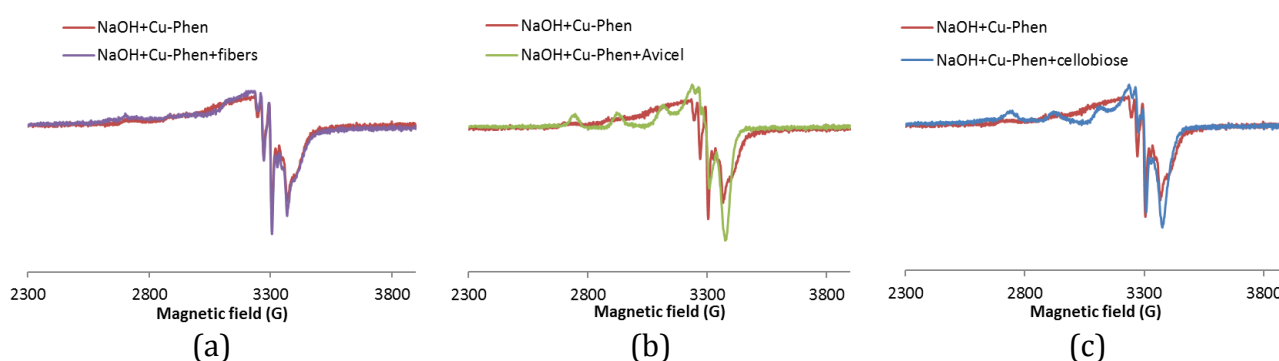


Figure 16. Spectre RPE enregistré à 100 K de solutions gelées de Cu-Phen seul et avec (a) fibres (0,3 g/L), (b) Avicel (excès), (c) cellobiose (15 mM), à pH 12,3, avec Cu:Phen = 1:2 et $[Cu] = 1,5$ mM

Un autre substrat pourrait permettre la réduction du cuivre(II) : le colorant. Les mêmes analyses ont donc été réalisées, toujours en milieu alcalin, en présence du colorant DR81L. La Figure 17 présente les spectres RPE du cuivre dans les systèmes Cu-Phen et Cu-Phen/DR81L à pH 12,3. Les deux spectres sont encore une fois différents, avec plus de structuration et donc de complexes formés en présence de colorant, mais toujours pas de diminution de l'intensité du signal de Cu(II). Enfin, après ajout de H_2O_2 , le signal reste inchangé.

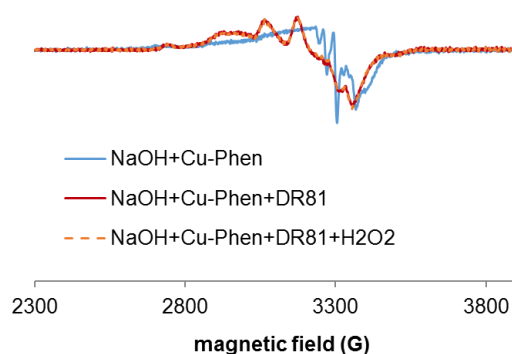


Figure 17. Spectre RPE enregistré à 100 K de solutions gelées de Cu-Phen à pH alcalin, seul, avec DR81L, et avec DR81L+ H_2O_2 , Cu:Phen = 1:2, DR81:Cu: $H_2O_2 = 10:1,5:1,5$, et $[Cu] = 1,5$ mM

Les mêmes analyses ont été réalisées cette fois-ci en milieu neutre (pH 6,5), avec le cellobiose ou le colorant comme substrat. Les spectres RPE sont différents de ceux obtenus en milieu

alcalin car le complexe de cuivre n'est plus hydroxylé en milieu neutre. Toutefois, ici encore, aucune réduction du signal du cuivre(II) n'a été observée (après intégration du signal), de sorte qu'il est impossible de vérifier si le cuivre(II) est réduit ou non en présence de substrat. Par ailleurs, les spectres RPE des systèmes Cu-Phen + substrat et Cu-Phen + substrat + H₂O₂ sont identiques (Figure 18). H₂O₂ ne permet pas, dans ces conditions, la réduction du cuivre(II).

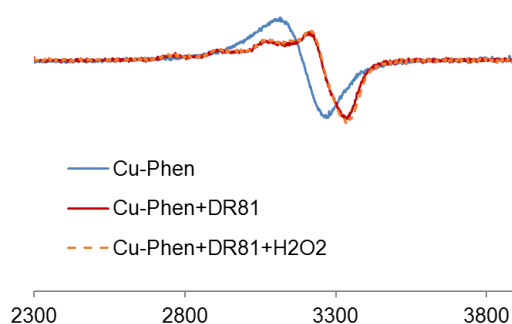


Figure 18. Spectre RPE enregistré à 100 K de solutions gelées de Cu-Phen à pH neutre, seul, avec DR81L, et avec DR81L+H₂O₂, Cu:Phen = 1:2, DR81:Cu: H₂O₂ = 10:1,5:1,5, et [Cu] = 1,5 mM

Enfin la possible réduction du cuivre(II) a été examinée en l'absence de substrat mais en présence de l'oxydant H₂O₂. En milieu neutre, les spectres RPE du cuivre des systèmes Cu-Phen et H₂O₂/Cu-Phen sont identiques, alors qu'en présence de CuSO₄ à la place de Cu-Phen, une diminution du signal du cuivre(II) est observée (Figure 19) – bien que ce ne soit pas le cas pour le cuivre libre en milieu alcalin.

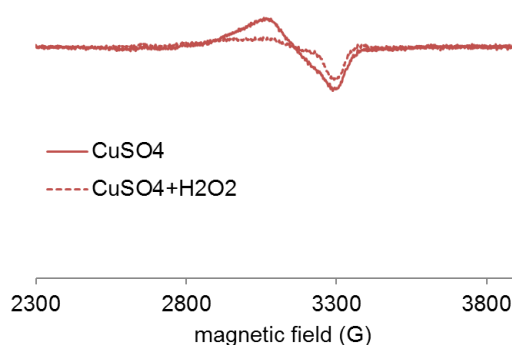


Figure 19. Spectres RPE enregistrés à 100 K de solutions gelées à pH neutre de CuSO₄, seul et avec H₂O₂, avec Cu:H₂O₂ = 1:1 et [Cu] = 1,5 mM

Il semblerait donc qu'en l'absence de stabilisation du cuivre(II) (stabilisation par addition de phénanthroline ou par addition d'ions hydroxydes en milieu alcalin), celui-ci soit réduit en cuivre(I).

Ainsi, la réduction du cuivre(II) en cuivre(I) dans les différents systèmes étudiés est possible, bien que difficile à mettre en évidence.

Le deuxième mécanisme proposé pour expliquer l'activation de la décoloration par H₂O₂ est la décomposition de H₂O₂ en radicaux hydroxyles très réactifs et oxydants. Cette voie a été étudiée en utilisant la RPE à température ambiante et un spin-trap : la DMPO, piègeur de radicaux hydroxyles HO•, est oxydée en DMPO-OH• qui présente un spectre RPE caractéristique. Ces analyses de spin-trapping ont été réalisées à pH proche du neutre et à pH alcalin. Les résultats sont présentés dans la Figure 20.

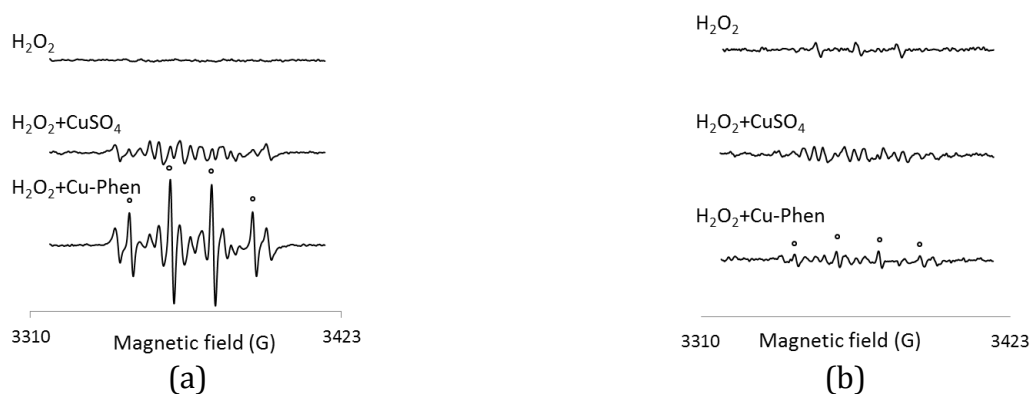


Figure 20. Spectres RPE des systèmes H_2O_2 , $H_2O_2/CuSO_4$ et $H_2O_2/Cu-Phen$ à 25°C et à (a) pH 6,5 (b) pH 12,3 ($o=DMPO-OH^\bullet$)

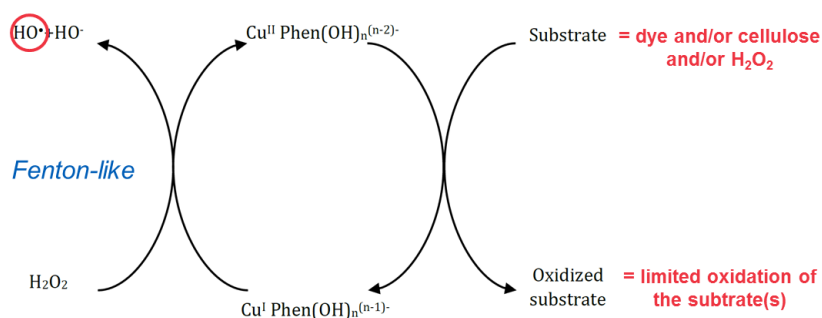
Concentrations des réactifs : $[NaOH]=6,0.10^{-2}$ M, $[DMSO]=5,6$ M, $[HCOONa]=5$ M, $[DMPO]=6,0.10^{-2}$ M, $[CuSO_4]=1,5.10^{-2}$ M, $[Phen]=3,0.10^{-2}$ M, $[H_2O_2]=1,0.10^{-4}$ M.

En l'absence de $CuSO_4$ ou $Cu-Phen$, aux deux pH étudiés, aucun signal de $DMPO-OH^\bullet$ n'est observé : à température ambiante, H_2O_2 est stable et ne se décompose pas en radicaux hydroxyles. De même, après ajout de $CuSO_4$, H_2O_2 reste stable (pas de signal de $DMPO-OH^\bullet$). En revanche, lorsque $CuSO_4$ est remplacé par $Cu-Phen$, le signal $DMPO-OH^\bullet$ apparaît : à température ambiante, $CuSO_4$ ne permet pas de décomposer H_2O_2 en HO^\bullet contrairement à $Cu-Phen$. Ce résultat a été confirmé par l'utilisation de piègeurs de HO^\bullet de type DMSO et formiate (cf. II). Par ailleurs, ces mêmes essais ont été réitérés après chauffage du milieu réactionnel. Dans ce cas, l'ajout de $CuSO_4$ conduit à la production de HO^\bullet mais toujours en moindre quantité. Le complexe $Cu-Phen$ est donc plus actif que $CuSO_4$ pour décomposer H_2O_2 en radicaux hydroxyles et ces radicaux sont probablement à l'origine de la décoloration et de la dépolymérisation de la cellulose observée sur pâte teintée. Enfin, la comparaison de l'intensité des signaux $DMPO-OH^\bullet$ du milieu neutre et du milieu alcalin révèle que le système $H_2O_2/Cu-Phen$ produirait un flux radicalaire plus intense à pH neutre. Toutefois, si on enregistre le spectre sur plusieurs intervalles de temps, on observe que ce flux intense ne perdure pas longtemps, tandis que le flux radicalaire produit en milieu alcalin est continu. Il semble donc que la nature des complexes, différente en milieu neutre et alcalin, influe sur le mécanisme de réaction.

Sur la base de ces différentes études, nous avons proposé deux mécanismes expliquant la décoloration activée par H_2O_2 , l'un pour le pH alcalin (Figure 21) et l'autre pour un milieu neutre (Figure 22).

En milieu alcalin, le complexe de cuivre majoritaire, $CuPhen(OH)_2$, serait l'espèce activant l'action de H_2O_2 . Il est totalement soluble contrairement au cuivre seul qui précipite en hydroxydes de cuivre, limitant l'activation. La phénanthroline permet probablement de stabiliser et solubiliser le cuivre qui reste à l'état d'oxydation +2. Par ailleurs la complexation entre le cuivre et la phénanthroline modifie certainement le potentiel redox du couple $Cu(II)/Cu(I)$, ce qui pourrait aussi être à l'origine de l'amélioration de l'oxydation. Le mécanisme présumé en milieu alcalin, similaire à celui proposé par Korpi dans son étude sur l'activation de la déliquification à l'oxygène [28], est présenté dans la Figure 21.

STEP 1: HO[•] production by a catalytic route



STEP 2: Oxidation of DR81 and cellulose by HO[•]

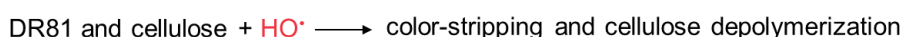
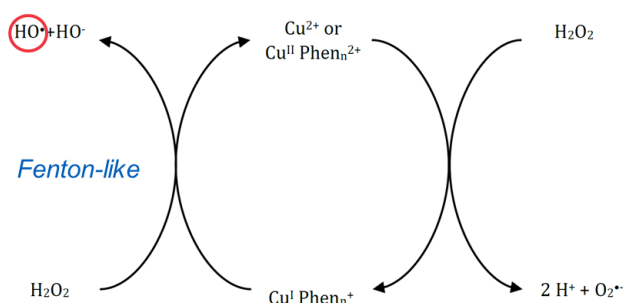


Figure 21. Proposition de mécanisme de décoloration de fibres cellulosiques teintée par le système H₂O₂/Cu-Phen en milieu alcalin

En supposant n=2, le complexe CuPhen(OH)₂ se coordonnerait au substrat : le colorant, la cellulose et peut-être le peroxyde d'hydrogène. La phénanthroline est alors éjectée de la sphère de coordination du cuivre qui serait alors lié uniquement au substrat et à des ions hydroxydes. À ce moment, le cuivre complexé à l'état d'oxydation +2 oxyde le substrat, ce qui conduit à une dégradation partielle du colorant et de la cellulose. En parallèle, le cuivre(II) complexé est réduit en cuivre(I) qui est finalement ré-oxydé en cuivre(II) par le peroxyde d'hydrogène via un mécanisme de Fenton. Pendant cette étape, H₂O₂ est réduit et des radicaux hydroxyles fortement oxydants attaquent les substrats. Dans ce système catalytique, les radicaux hydroxyles sont produits en continu, les substrats étant présents en large excès, permettant de maintenir une activité de décoloration soutenue jusqu'à la consommation complète de H₂O₂.

En milieu neutre, un autre mécanisme est proposé car (1) l'activation de la décoloration au H₂O₂ est aussi efficace en présence de cuivre libre (CuSO₄) et de cuivre complexé, (2) il a été montré clairement par RPE du cuivre que CuSO₄ était réduit en cuivre(I) en présence de H₂O₂ sans aucun substrat, et (3) le flux radicalaire a un comportement différent de celui produit en milieu alcalin. Le cuivre(II) seul ne peut pas être réduit par la cellulose ou le colorant donc le seul substrat possible est le peroxyde d'hydrogène. Le mécanisme proposé est présenté dans la Figure 22.

STEP 1: HO[•] production by a catalytic route



STEP 2: Oxidation of DR81 and cellulose by HO[•]

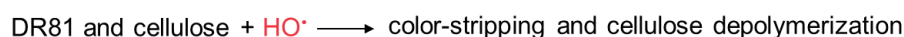


Figure 22. Proposition de mécanisme de décoloration de fibres cellulosiques teintées par le système H₂O₂/Cu ou H₂O₂/Cu-Phen en milieu neutre

En milieu neutre, l'espèce activant l'action de H_2O_2 serait soit Cu^{2+} ($CuSO_4$), soit le complexe $Cu(Phen)_2^{2+}$, en supposant $n=2$. En présence de H_2O_2 , un complexe de type $Cu(II)-H_2O_2$ serait formé puis réduit en cuivre(I). Le cuivre(I) serait ensuite ré-oxydé en cuivre(II) par H_2O_2 qui serait à son tour réduit. Cette réduction conduirait à la formation de radicaux hydroxyles dégradant ensuite la cellulose et le colorant. Les radicaux sont produits en un flux très intense et qui ne dure pas dans le temps car le milieu s'épuise rapidement en H_2O_2 .

Il est possible de remarquer qu'en milieu alcalin, un tel mécanisme pourrait avoir également lieu : dans ce cas, la forme résiduelle active en milieu acide, $Cu(II)-H_2O_2$, réductible en cuivre(I), serait défavorisée du fait de la complexation du cuivre par le substrat sous forme $Cu(II)-(OH)_2$ -substrat (laquelle est favorisée par la vectorisation du cuivre(II) sous forme de $Cu(Phen)_2(OH)_2$, complexe soluble). Ainsi, en présence d'une quantité résiduelle mais non nulle de complexe $Cu(II)-H_2O_2$, le flux radicalaire serait beaucoup plus lent mais continu, expliquant ainsi la dégradation modérée mais persistante du colorant et de la cellulose.

En résumé et pour conclure, en milieu alcalin comme en milieu acide, un cycle catalytique impliquant un changement du degré d'oxydation du cuivre dans différents états de complexation, ainsi que la génération de HO^\bullet , espèce à haut pouvoir oxydant issue de la réduction de H_2O_2 par le cuivre(I) formé, serait à l'origine de la décoloration par H_2O_2 et de la dépolymérisation du substrat cellulosique.

Conclusion

L'amélioration de la réactivité du peroxyde d'hydrogène utilisé en délignification des pâtes chimiques a fait l'objet de plusieurs études et ce système a été testé sur des pâtes colorées en vue de les blanchir. Les résultats issus de la bibliographie et obtenus dans ces travaux de thèse sont encourageants puisqu'une amélioration notable de la décoloration a été observée lorsque le complexe $Cu-Phen$ était ajouté lors de la décoloration au H_2O_2 . L'efficacité de ce traitement varie toutefois en fonction du pH du milieu réactionnel.

L'objectif de ce travail était de déterminer dans quel cas et pourquoi le complexe cuivre(II)-phénanthroline était capable d'améliorer la décoloration de fibres cellulosiques colorées. Trois questions intermédiaires se sont posées : (1) quel effet $Cu-Phen$ a-t-il sur le colorant isolé en l'absence d'oxydant ? (2) la décoloration d'une pâte de fibres colorées par le peroxyde d'hydrogène est-elle améliorée par $Cu-Phen$? (3) par quel mécanisme la décoloration est-elle rendue plus efficace ?

Le travail a donc été organisé en trois études : (1) caractérisation des colorants sélectionnés et du complexe en l'absence d'oxydant et examen des interactions entre les deux, (2) étude et optimisation paramétrique du système $H_2O_2/Cu-Phen$ pour la décoloration de pâtes colorées, (3) étude du mécanisme d'oxydation en milieu aqueux, en l'absence et en présence de cellulose.

Ce travail s'est appuyé sur de nombreuses techniques analytiques (spectroscopies RMN, UV-vis et RPE ; ESI-MS) et des calculs de spéciation. Il a prouvé que le complexe $Cu-Phen$ en présence de peroxyde d'hydrogène améliorerait la décoloration de colorants azoïques, avec ou sans fibres cellulosiques. Il a été mis en évidence que la phénanthroline agissait comme un stabilisant permettant d'ajuster la solubilité, la stabilité et le potentiel d'oxydo-réduction du cuivre(II), mais qu'elle n'était pas indispensable. De plus, le pH du milieu est également un paramètre clé, jouant à la fois sur l'activité du complexe et sur ses interactions avec le substrat. Le substrat (colorant mais aussi cellulose) s'est trouvé fortement dégradé par ce

système H₂O₂/Cu-Phen. Les résultats corroborent l'hypothèse de l'oxydation du substrat par les radicaux hydroxyles issus de la décomposition de H₂O₂ en présence d'espèces cuivre à l'état d'oxydation +1 (cuivre(II) réduit), ce mécanisme étant l'une des étapes d'un cycle catalytique.

La recherche menée et les résultats obtenus sont applicables (1) à l'amélioration du blanchiment des pâtes désencrées en introduisant H₂O₂ activé en différents points de la ligne de désencrage (au pulpeur en milieu neutre, ou en blanchiment, en milieu neutre ou alcalin), mais aussi (2) au traitement d'effluents colorés dans les industries du papier et du textile, en remplacement de systèmes AOP classiques (type Fenton). Par ailleurs, au-delà de ce contexte, cette recherche a révélé le potentiel du système H₂O₂/Cu-Phen comme générateur de radicaux hydroxyles avec un flux modulable. Cette perspective ouvre de nombreux champs d'application comme les AOP, la science des polymères, la synthèse chimique (réactions de couplage oxydant), ou encore la déconstruction de la biomasse.

Références bibliographiques

- [1] "CEPI Key Statistics 2014," Jun. 2015.
- [2] L. Göttching and H. Pakarinen, *Recycled fiber and deinking*. Helsinki: Fapet Oy, 2000.
- [3] C. W. Dence and D. W. Reeve, *Pulp bleaching: principles and practice*. Atlanta (Ga.): TAPPI Press, 1996.
- [4] C. Coucharriere, "Mise au point et étude d'un système d'activation du peroxyde d'hydrogène en délignification et blanchiment des pâtes chimiques," PhD thesis, University of Grenoble, France, 2000.
- [5] L. Cabanne, P. Larnicol, and C. Coucharriere, "Hydrogen peroxide activation in delignification and bleaching of wood pulp using a phenanthroline-copper complex," WO03080925 (A2), 02-Oct-2003.
- [6] N. Marlin, C. Coucharriere, G. Mortha, D. Lachenal, P. Larnicol, and J. C. Hostachy, "Use of o-phenanthroline as a catalyst in hydrogen peroxide stages," in *Proceedings of the 13th International Symposium on Wood Fibre and Pulping Chemistry*, Auckland, New Zealand, 2005, pp. 29–34.
- [7] N. I. Vladut, V. Durrieu, J. Albet, J. Blanc, C. Calais, and G. Mortha, "Novel investigations on hydrogen peroxide bleaching catalysis by copper-phenanthroline complex," in *Proceedings*, Tianjin, China, 2011, vol. 2, pp. 715–720.
- [8] J. Blanc, C. Calais, and J. L. Dubois, "Process for delignification and bleaching of paper pulp using activated hydrogen peroxide," WO2012028800 (A1), 29-Jun-2012.
- [9] N. Marlin, J. Fernandes, and N. Benattar, "New ways to improve color-stripping of deinked pulps and dyed effluents," in *Proceedings of the 14th International Symposium on Wood Fibre and Pulping Chemistry*, Durban, South Africa, 2007.
- [10] J. W. Wegener, J. C. Klammer, H. Govers, and U. A. T. Brinkman, "Determination of organic colorants in cosmetic products by high-performance liquid chromatography," *Chromatographia*, vol. 24, no. 1, pp. 865–875, Dec. 1987.
- [11] M. R. van Bommel, I. V. Berghe, A. M. Wallert, R. Boitelle, and J. Wouters, "High-performance liquid chromatography and non-destructive three-dimensional

fluorescence analysis of early synthetic dyes," *J. Chromatogr. A*, vol. 1157, no. 1–2, pp. 260–272, Jul. 2007.

- [12] C. Ho *et al.*, "Electrospray Ionisation Mass Spectrometry: Principles and Clinical Applications," *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 24, no. 1, pp. 3–12, Feb. 2003.
- [13] S. Banerjee and S. Mazumdar, "Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte," *Int. J. Anal. Chem.*, Mar. 2012.
- [14] C. Bovet and A. R. Barron, "Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Copper(II) Compounds - OpenStax CNX." [Online]. Available: <http://cnx.org/contents/NB5XiHcn@2/Electron-Paramagnetic-Resonanc>. [Accessed: 17-May-2016].
- [15] W. A. E. McBryde, *A Critical review of equilibrium data for proton and metal complexes of 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridyl and related compounds*. Oxford New York Toronto Rushcutters Bay Paris Kronberg-Taunus: Pergamon press, 1978.
- [16] A. Ringbom, *Les complexes en chimie analytique : comment choisir rationnellement les meilleures méthodes d'analyse complexométrique*. Paris: Dunod, 1967.
- [17] A. A. Schilt, *Analytical applications of 1,10-phenanthroline and related compounds*, 1st ed., vol. 32. Oxford London Edinburgh: Pergamon Press, 1969.
- [18] R. M. Smith and A. E. Martell, *Critical stability constants*. New York London: Plenum Press, 1975.
- [19] E. Walger, M. Khairumuzdanial, N. Marlin, G. Mortha, F. Molton, and C. Duboc, "Use of copper(II)-phenanthroline as a hydrogen peroxide activator for dyed pulp color-stripping - Investigation of the chemical mechanism," in *ISWFPC 2015 Proceedings*, Vienna, 2015, vol. 2, pp. 250–253.
- [20] R. Lauricella and B. Tuccio, "Détection et caractérisation de radicaux libres après piégeage de spins," in *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique: Applications*, EDP Sciences, 2014, pp. 49–78.
- [21] E. Finkelstein, G. M. Rosen, and E. J. Rauckman, "Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: Practical aspects," *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 200, no. 1, pp. 1–16, Mar. 1980.
- [22] G. R. Buettner, "Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V," *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 3, no. 4, pp. 259–303, 1987.
- [23] M. M. Mossoba, K. Makino, P. Riesz, and R. C. Perkins, "Long-range proton hyperfine coupling in alicyclic nitroxide radicals by electron paramagnetic resonance," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 20, pp. 4717–4723, Sep. 1984.
- [24] E. Walger, C. Rivollier, N. Marlin, and G. Mortha, "Activated H₂O₂ discoloration of a model azoic dye-colored pulp," in *Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Seville, Spain, 2014, pp. 863–866.
- [25] E. Walger, C. Rivollier, N. Marlin, and G. Mortha, "Activated hydrogen peroxide decolorization of a model azo dye-colored pulp," *Holzforschung*, vol. 69, no. 6, pp. 677–683, 2015.
- [26] M. Halma, D. Lachenal, N. Marlin, A. Deronzier, M. C. Brochier, and M. Zarubin, "H₂O₂ oxidation of lignin model dimers catalyzed by copper(II)- phenanthroline," *Ind. Crops Prod.*, vol. 74, pp. 514–522, Nov. 2015.

- [27] S. Das, D. Lachenal, and N. Marlin, "Production of pure cellulose from Kraft pulp by a totally chlorine-free process using catalyzed hydrogen peroxide," *Ind. Crops Prod.*, vol. 49, pp. 844–850, Aug. 2013.
- [28] H. Korpi, P. J. Figiel, E. Lankinen, P. Ryan, M. Leskelä, and T. Repo, "On in situ prepared Cu–Phenanthroline complexes in aqueous alkaline solutions and their use in the catalytic oxidation of veratryl alcohol," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2007, no. 17, pp. 2465–2471, Jun. 2007.

