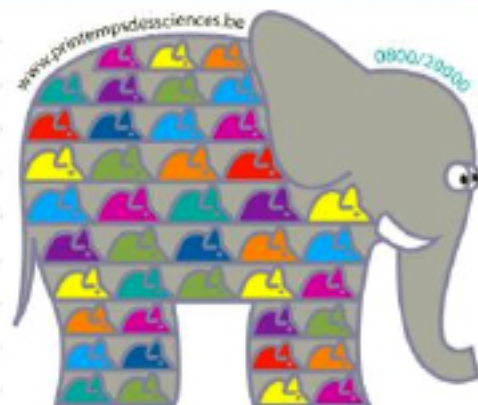




Sciences sur mesure

Décomposition de l'eau oxygénée

22 - 28 mars 2004



La décomposition de l'eau oxygénée à toutes vitesses (C. Houssier et J.C. Labie, Diffusion des Sciences)

- 1) Qu'est-ce que l'eau oxygénée? De l'eau potable? De l'eau gazeuse? De l'eau contenant de l'oxygène dissous, sous pression? **Du peroxyde d'hydrogène.**
- 2) Comment la fabrique-t-on? $O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2$? Quelle est son importance industrielle?
- 3) Comment se décompose-t-elle? En eau et en oxygène. Aucun produit toxique.
 - Réaction lente : solution fraîche ; solution usagée.
 - Accélération par un catalyseur "inorganique" : Pt, MnO_2 , KI ; étude de la cinétique par mesure du volume d'oxygène dégagé (appareil, chronomètre grand format, graphique) ; fusée H_2O_2 -Pt ; catalyse enzymatique (catalase, peroxydase)
- 4) L'eau oxygénée et la décoloration de la pâte à papier.
- 5) L'eau oxygénée et les teintures pour cheveux. Dosage au permanganate (détection du terme visuellement ou potentiométriquement).
- 6) L'eau oxygénée et la désinfection : lentille de contact ; plaie.
- 7) L'eau oxygénée dans nos cellules : peroxysomes.
- 8) L'eau oxygénée et les moyens de défense d'insectes : séquence vidéo du coléoptère Bombardier.

Références (voir p.2)

Références

2) Voir site "Métiers de Scientifiques", Chimie, Industrie lourde (Site Solvay pour importance industrielle <http://www.solvayinterox.com/h2o2.htm> ou <http://www.solvaychemicals.us/HydrogenPeroxide.htm> ou <http://www.solvayh2o2.com/index>) (production H₂O₂ : <http://www.sfc.fr/Données/mine/perx/texperx.htm>).

3) Décomposition catalytique par le Pt : voir Fusee_H2O2_Pt.doc ; cinétique de décomposition suivie par le dégagement d'oxygène : voir TP 1^{ère} Cand. Sc. Biol.

4) <http://www.procarton.com/publications/factfilepdf/ch3a.pdf> et <http://www.belgochlor.be/fr/H310.htm>

5) Décoloration + teinture cheveux : voir L'Oréal Libramont 2002 ; voir aussi site "Métiers de Scientifiques", Chimie, Soins capillaires : mécanisme de la coloration et dosage au permanganate.

6), 7) et 8) Décomposition par la catalase : lentille de contact (http://www.cibavision.com/products/lens_care/con_aosept_cc_plus.shtml), sang ; voir fichiers dans Beetle (Aolbeetle.htm ; BBCbeetle.htm ; peroxybeetle.htm ; photos dans article PNASbeetle ; thermobeetle.htm)

Fabrication et utilisation :

<http://www.sfc.fr/Donnees/mine/perx/texperx.htm>

Caractéristiques générales :

http://www.solvayh2o2.com/products/0,5308,2254-_EN-1000039,00.html

Caractéristiques techniques et fiche toxicologique :

<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/hydroper/cie77.htm>

1. Qu'est-ce que l'eau oxygénée?

Est-ce de l'eau gazeuse?

Est-ce de l'eau contenant de l'oxygène dissous, sous pression, en quelque sorte de l'eau pétillante?

Cette eau est-elle potable? Peut-on la boire?

Rien de toute cela.

C'est en fait du peroxyde d'hydrogène, H₂O₂ pour le chimiste, une substance agressive, corrosive, mais très utile comme on va le voir.

On trouvera sa fiche technique et toxicologique sur les sites :

<http://www.solvayh2o2.com/products/0,5308,2254- EN-1000039,00.html> ;

<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/hydroper/cie77.htm> .

En bref, on retiendra que c'est un liquide incolore, transparent, légèrement visqueux, miscible à l'eau en toutes proportions et toujours vendu sous forme de solution aqueuse plus ou moins concentrée, de 35 à 70 % en volume. Ses principaux intérêts résident dans son pouvoir oxydant et son efficacité dans un large domaine de pH. Ses solutions sont relativement stables, perdant moins de 1% de leur activité en un an dans des conditions de stockage normale.

Pourquoi avoir choisi de consacrer une séance du Printemps des Sciences 2004 à ce composé?

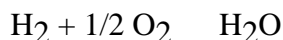
- a) Parce que son importance industrielle est grande et la quantité produite annuellement très élevée : en 1994, 1,825 millions de tonnes dans le monde, dont 558 en Europe, et 150 en Belgique.
- b) Ses utilisations sont multiples allant du domaine industrielle aux soins capillaires et à la santé.
- c) Elle intervient également dans divers processus biologiques à l'intérieur de notre organisme.
- d) Dans le contexte des Sciences sur Mesure, le thème de ce Printemps des Sciences, le contrôle de la concentration et la connaissance de la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée sont essentiels pour assurer un bon usage de ce composé comme le montreront les expériences réalisées.

2. Comment fabrique-t-on l'eau oxygénée?

Globalement, la réaction de synthèse du peroxyde d'hydrogène peut s'écrire très simplement :



mais on sait que l'hydrogène brûle en présence d'oxygène pour donner de l'eau suivant la réaction :



et non de l'eau oxygénée.

La synthèse est donc plus compliquée que cela. Le procédé utilisé chez Solvay repose sur la réduction d'une anthraquinone en anthraquinol (c'est ici qu'intervient l'hydrogène) suivie de la réoxydation de l'anthraquinol en anthraquinone avec production du peroxyde d'hydrogène (c'est ici qu'intervient l'oxygène) (Fig.1).

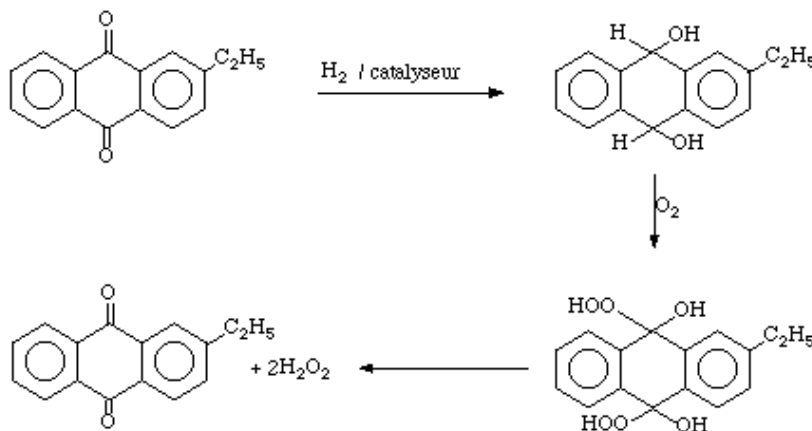


Fig.1. Procédé industriel de synthèse de l'eau oxygénée.

D'où vient l'hydrogène? Il peut être produit sur place, par exemple au cours de l'électrolyse du NaCl qui fournit du chlore à la borne positive, de l'hydroxyde de sodium et de l'hydrogène à la borne négative (voir <http://www.ulg.ac.be/sciences/metiers/scijobs.htm> : Chimie, Industrie lourde, système d'électrolyse à membrane ; Fig.2).

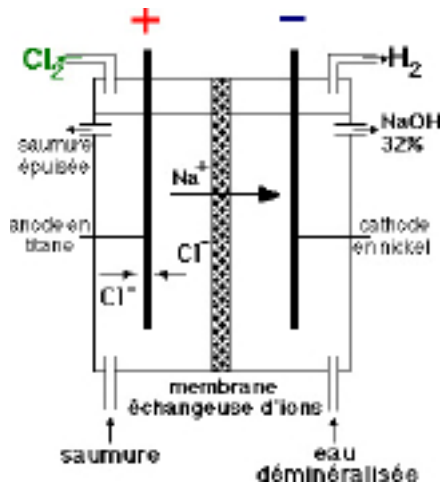


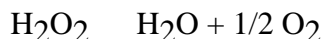
Fig.2. Electrolyse de la saumure (solution concentrée de NaCl) dans une cellule à membrane échangeuse d'ions.

Quelles sont les principales applications industrielles de l'eau oxygénée?

- Le blanchiment de la pâte à papier ainsi que le désencrage des vieux papiers, sont les principales utilisations de l'eau oxygénée ; elle remplace partiellement les composés chlorés (Cl_2 , ClO_2 , HClO).
- Elle est aussi utilisée pour le blanchiment des textiles naturelles et synthétiques, et entre dans la fabrication d'agents de blanchiment pour produits lessiviels (perborates et percarbonates).
- Elle intervient dans le traitement des eaux usées et des eaux potables (élimination des algues).
- C'est un antiseptique pharmaceutique et un agent de stérilisation en industrie alimentaire.
- La microélectronique fait également appel à l'eau oxygénée dans les procédés de nettoyage et de gravure des plaques de silicium.
- On peut aussi utiliser le peroxyde d'hydrogène pour la propulsion de fusées.

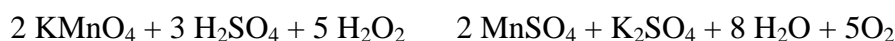
3. La décomposition de l'eau oxygénée.

H₂O₂ présente des propriétés à la fois d'oxydant et de réducteur. Elle se décompose par une réaction d'autooxydoréduction (ou dismutation) qui s'écrit :



Cette réaction est lente à la température ordinaire, à l'obscurité, mais elle est la cause de la perte d'activité des solutions aqueuses ce qui limite leur durée de conservation. On remarquera que la décomposition de l'eau oxygénée ne génère aucun composé polluant ce qui représente un grand avantage.

La décomposition de l'eau oxygénée est accélérée par élévation de la température et par la présence de catalyseurs inorganiques (Pt, KI, MnO₂) ou biologiques (les enzymes catalase et peroxydase). Il est important de connaître avec précision les paramètres de cette cinétique de décomposition afin de la maîtriser (voir une description détaillée d'expérience de laboratoire sur ce sujet dans le J. Chem. Educ. : <http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2003/Jul/abs788.html>). On peut suivre la réaction au cours du temps, soit en mesurant le volume d'oxygène dégagé (Fig.3), soit en dosant des aliquots prélevés dans la solution par une solution étalonée de permanganate de potassium. La réaction globale du titrage s'écrit :



Le terme du titrage peut être détecté visuellement par l'apparition de la coloration rose du permanganate en excès ou par le saut de potentiel rédox au moyen d'un titrateur électrochimique (Fig.4).

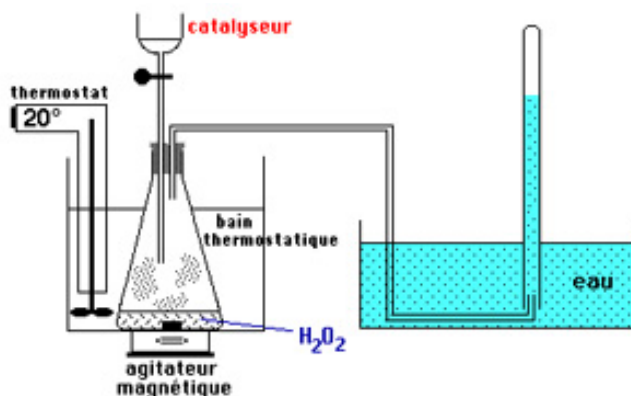


Fig.3. Décomposition de H₂O₂ suivie par le dégagement d'oxygène.



Fig.4. Dosage électrochimique de H₂O₂ par le permanganate de potassium.

La décomposition de l'eau oxygénée peut être tellement accélérée que l'on peut s'en servir comme moyen de propulsion pour une fusée (<http://www.peroxidepropulsion.com/article/5> ; http://www.boeing.com/defense-space/space/rdyne/whatsnew/042502_h2o2.html). Certains insectes utilisent aussi cette réaction, et l'élévation de température qui se produit simultanément, comme moyen de défense contre un agresseur (voir point 8 ci-dessous)

4. L'eau oxygénée et la décoloration de la pâte à papier.

(extrait de <http://www.procarton.com/publications/factfilepdf/ch3a.pdf> et <http://www.belgochlor.be/fr/H310.htm> ; de nombreux documents sur ce sujet sont disponibles sur le Web en recherchant "blanchiment pate papier")

La pulpe de papier est préparée à partir de copeau de bois par broyage mécanique. Elle comprend 40 à 45 % de cellulose, le reste étant constitué de lignin qui assure la liaison des fibres entre elles, d'hémicellulose, et de petites quantités de résines. Son apparence est brunâtre. Elle doit être décolorée, blanchie, avant de pouvoir être transformée en pâte à papier. Ce procédé utilisait habituellement du chlore gazeux. Actuellement, on tente de généraliser des procédés sans chlore élémentaire (ECF : "elemental chlorine free") où l'on fait agir successivement l'oxygène, de peroxyde d'hydrogène et le dioxyde de chlore, ou même des procédés totalement sans composé chloré (TCF : "totally chlorine free") où l'on utilise seulement des traitements à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène. On évite ainsi la production de dioxines ou de dibenzofuranes. Il est cependant impossible de produire de la pâte à papier totalement exempte de chlore car le bois lui-même contient des composés organiques chlorés.

Le peroxyde d'hydrogène est également utilisé tout au long de la procédure de production des pâtes désencrées.

5. L'eau oxygénée et les teintures pour cheveux.

Un kit de coloration d'oxydation permanente basique est constitué d'un tube ou d'un flacon de colorant, d'une bouillotte de lait révélateur et d'un soin terminal.

Principe de la coloration d'oxydation permanente basique (Fig.5)

L'ammoniac, présent dans le liquide colorant, provoque un gonflement du cheveu (étape de gonflement) et interagit avec l'eau oxygénée du lait révélateur en provoquant un dégagement d'oxygène. L'oxygène libéré oxyde une partie des pigments mélaniques qui seront ensuite éliminés (étape de décoloration ou éclaircissement). La pénétration des colorants est facilitée par le gonflement du cheveu (étape de coloration). La coloration résulte donc à la fois de l'atténuation de la pigmentation naturelle et de la couleur ajoutée. L'application d'un soin terminal permet finalement au cheveu de retrouver sa forme initiale (étape du traitement terminal).

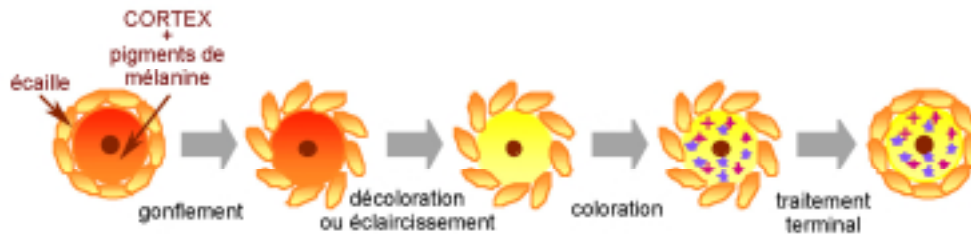


Fig.5 :Illustration du mécanisme de la coloration d'oxydation permanente basique.
(réf. L'Oréal Libramont 2002)

Chaque constituant d'un kit de coloration joue un rôle important dans le processus de coloration capillaire. Les trois récipients et leurs contenus sont donc systématiquement soumis à analyse (notamment pour leurs teneurs en ammoniac et en eau oxygénée) avant la mise sur le marché du kit. L'eau oxygénée est dosée comme indiqué plus haut (point 3).

6. L'eau oxygénée et la désinfection.

Les solutions d'eau oxygénée peuvent être utilisées, grâce à l'oxygène libéré par leur décomposition, pour le nettoyage des lentilles de contact, la désinfection des plaies et comme désinfectant bucal.

Dans le cas des lentilles de contact, le nettoyage journalier est indispensable pour éliminer les dépôts de graisse et de protéines qui se forment et qui agissent comme substrats de micro-organismes qui peuvent endommager la lentille et l'oeil. Une solution de 1 à 5 % d'eau oxygénée, stabilisée par de l'EDTA à 0,1 %, peut être utilisée pour ce nettoyage. Un rinçage soigneux avec destruction des restes d'eau oxygénée est indispensable car tout contact de cette substance avec les yeux provoquerait une grave irritation (voir http://www.cibavision.com/products/lens_care.shtml #peroxide ; <http://www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/catalysis> adresses à vérifier).

Deux procédés ont été commercialisés pour cette décomposition de l'eau oxygénée. Dans le procédé le plus ancien, c'est un disque constitué d'une grille de platine qui sert de catalyseur. On peut aussi utiliser l'enzyme catalase comme catalyseur pour accélérer cette décomposition. Dans un procédé à une seule étape, on place, en même temps que la solution de peroxyde d'hydrogène, une pastille de catalase contenant une quantité suffisante d'enzyme pour assurer la décomposition complète du peroxyde. La pastille est conçue de manière à gonfler et libérer progressivement l'enzyme à une vitesse contrôlée laissant le temps au peroxyde d'assurer le nettoyage de la lentille.

On comprend par ces informations la nécessité de bien connaître les paramètres de la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée à différentes températures et en présence de divers catalyseurs. Il faut aussi se préoccuper de l'influence de la lumière sur cette décomposition.

7. L'eau oxygénée dans nos cellules : les peroxysomes.

Les peroxysomes sont des microcorpuscules cytoplasmiques qui, grâce à l'action d'oxydases, réduisent l'oxygène en H_2O_2 , en utilisant comme donneurs d'hydrogène divers composés organiques issus du métabolisme et symbolisés par RH_2 :



Le peroxyde d'hydrogène, toxique pour la cellule, est ensuite rapidement décomposé grâce à l'action de la catalase, une hémoprotéine de couleur verte qui réduit H_2O_2 en eau, avec libération d'oxygène. On peut voir facilement la catalase en action en appliquant un peu d'eau oxygénée sur une plaie (ou en plaçant une solution d' H_2O_2 sur une goutte de sang) ; la mousse qui se produit est dû au dégagement d'oxygène (et à la présence de lipides?). Certaines paumades pour la désinfection de plaie contiennent de l'eau oxygénée à faible dose.

(réf. C. de Duve, Une visite guidée de la cellule vivante, De Boeck Université, 1987)

8. L'eau oxygénée, moyen de défense de certains insectes.

(extrait de http://www.chm.ulaval.ca/chm10099/premiere_loi/beetle.htm ,
http://www.creationevidence.org/fun_for_kids/kp006/kp6.html et Eisner, T. and Aneshansley, D.J.,
Proc.Natl.Acad.Sci.USA 96 (1999) 9705-9709 disponible à l'adresse
<http://www.pnas.org/cgi/content/full/96/17/9705> ou
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=22274#B16>)

En réponse à une attaque, le coléoptère bombardier (Fig.6) projette sur l'ennemi une solution aqueuse bouillante de quinones produite grâce au dégagement d'oxygène résultant de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en présence de catalase. Les réactions mises en jeu, toutes deux très exothermiques, sont représentées dans la Fig.7 . La p-benzoquinone produite présente également des propriétés irritantes.



Fig.6. Photo du coléoptère bombardier en état de défense.

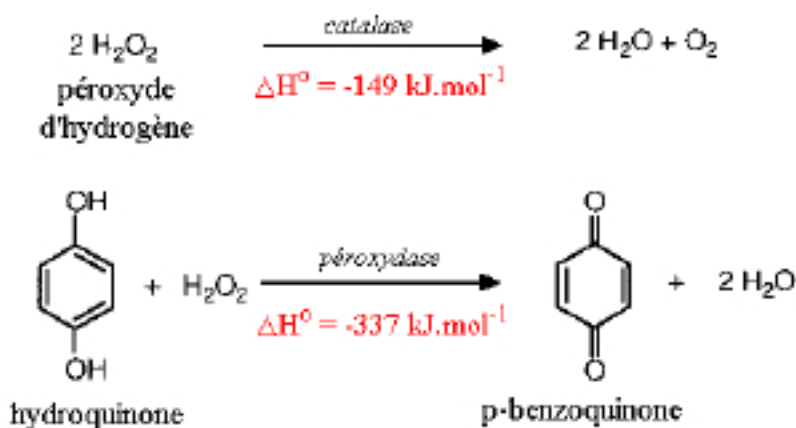


Fig.7. Réactions impliquées dans le mécanisme de défense du coléoptère bombardier.

Les solutions d'hydroquinone et de peroxyde, et celle de catalase, se trouvent au repos dans des compartiments séparés de l'abdomen de l'insecte (Fig.8A). Lors de l'amorçage du mécanisme de défense, la solution d'hydroquinone et de peroxyde est injectée dans le compartiment où se trouve l'enzyme ce qui déclenche la réaction vive (Fig.8B). La pression créée dans le compartiment par le dégagement d'oxygène projette la solution bouillante vers l'extérieur (Fig.8C).

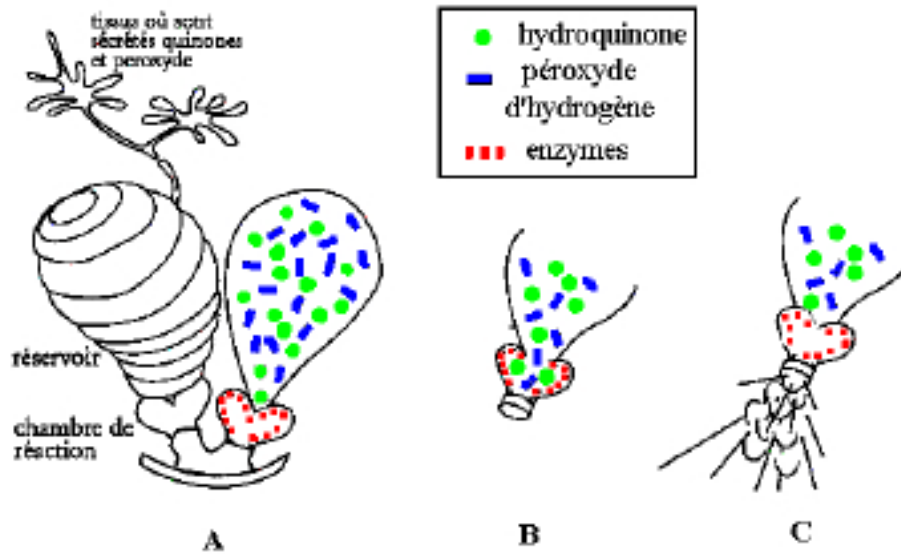


Fig.8. Mécanisme de défense du coléoptère bombardier.