

PHOTRANSFORMATION DU 2-METHYLPHENOL PAR EXCITATION DES IONS NITRATES EN SOLUTION AQUEUSE.

Reçu le 06/02/2008 – Accepté le 15/06/2008

Résumé

La dégradation du 2-MP photoinduite par NO_3^- a été étudiée en solution aqueuse homogène à 313 nm. L'excitation des ions nitrates à 313 nm conduit à NO_2^\cdot et O^\cdot . L'oxygène atomique (O^\cdot) après protonation conduit aux radicaux hydroxyle. Les radicaux ainsi formés attaquent le 2-MP et entraîne sa dégradation. La vitesse de disparition du 2-MP est lente au début de la réaction ($V_0 = 0.47 \mu\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Les photoproduits identifiés par GC-MS sont respectivement: la 3-méthylpyrocatechol, la méthylhydroquinone, le pyrocatechol et le 2-méthyl,4-nitrophenol. La formation du produit de substitution CH_3/OH et de la nitration du 2-méthylphenol sont minoritaires. L'influence de la concentration des ions nitrates, de l'oxygène et du pH sur les cinétiques de dégradation du 2-méthylphenol a été étudiée. Un mécanisme réactionnel faisant intervenir les radicaux hydroxyle ($^\cdot\text{OH}$) et les radicaux nitrite (NO_2^\cdot) a été proposé.

Mots clés: 2-méthylphénol (2-MP), Nitrates, Radicaux hydroxyle, Hydroxylation, Nitration, Dégradation, Solution aqueuse

Abstract

The degradation of 2-MP photoinduced by NO_3^- in aqueous solution has been investigated at 313 nm. Irradiations of NO_3^- in aqueous solution at 313 nm gives rise to NO_2^\cdot and O^\cdot which is rapidly protonated to hydroxyl radical (HO^\cdot). Hydroxyl radicals are known to be very active species, able to oxidize 2-MP. The rate of 2-MP degradation was slowed down from the first reaction ($V_0 = 0.47 \mu\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Many photoproducts were identified by GC-MS: 3-methylpyrocatechol, methylhydroquinone, pyrocatechol, 2-methyl,4-nitrophenol. Nitration, hydroxylation and coupling reactions were found to be the principal chemical processes. CH_3/OH substituted and nitrated 2-methylphenol are formed minorily. Kinetic studies were compared by varying environmental parameters including substrate and NO_3^- concentrations, oxygen content and pH. Degradation pathways involving $^\cdot\text{OH}$ and NO_2^\cdot radicals as reactive species are proposed.

Keywords: 2-méthylphénol (2-MP), Nitrates, Radicaux hydroxyle, Hydroxylation, Nitration, Dégradation, Solution aqueuse

N. KOUACHI*,
H. BOUCHELOUKH
T. SEHLI

Laboratoire des Sciences et
Technologies de l'Environnement,
Faculté des Sciences Exactes.
Université Mentouri Constantine.
*E-mail: mammounad@hotmail.com

ملخص

تمت دراسة تفكك 2-ميثيل فينول (2-MP) المحفز ضوئياً بواسطة أيونات NO_3^- في محلول مائي متجانس عند 313 nm. عملية الضوئية لأيونات النترات عند طول الموجة 313 nm تؤدي إلى تكوين الجذور NO_2^\cdot و O^\cdot . الأكسجين الذري (O^\cdot) بعد عملية تثبيت البروتون يؤدي إلى تشكيل جذور هيدروكسيلية، التي بدورها تقوم بتفكيك 2-MP. أوضحت الدراسة بأن سرعة تفكك 2-MP بطيئة في بداية التفاعل ($V_0 = 0.47 \mu\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$). المركبات الوسيطة الناتجة عن تفكك الضوئي 2-MP والمسجلة بواسطة GC-MS هي على التوالي: 3-ميثيل بيرو كاتيكول، ميثيل هيدرو كينول، بيرو كاتيكول، 2-ميثيل، 4-نيثرو فينول. عملية تشكيل مركبات الإسنبدال CH_3/OH و نترتة 2-ميثيل فينول غير معتبرة. خلال العمل تمت دراسة تأثير تراكيز أيونات النترات و الأكسجين و pH على حركية تفاعل تفكك 2-ميثيل فينول خلال العمل تم اقتراح آلية للتفاعلات المتدخلة فيها الجذور NO_2^\cdot و $^\cdot\text{OH}$.

الكلمات المفتاحية: 2-ميثيل فينول، نترات، جذور هيدروكسيلية، هدركسلة، نترتة، تفكك، محلول مائي.

I- INTRODUCTION

L'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA) publie une liste de 129 produits considérés comme polluants prioritaires [1]. Sur cette liste figurent les dérivés phénoliques tels le 2- méthylphénol (*o-crésol*). Ce dernier est en effet, largement utilisé comme produit de base dans la fabrication des insecticides destinés à l'industrie de la prévention du bois [1,2].

Dans les compartiments aquatiques, la transformation photochimique est la principale voie de disparition des composés stables et peu biodégradables. Lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire, leur phototransformation peut être sensibilisée ou induite par excitation d'autres espèces chromophores : composés métalliques, acides humiques et ions nitrates et nitrites qui peuvent conduire à la formation d'espèces oxydantes tels que les radicaux hydroxyle.

La concentration des nitrates dans les eaux de surface et les eaux souterraines peut varier considérablement en fonction des conditions géochimiques, de l'eutrophisation des milieux aquatiques de surface, des pratiques de traitement des eaux usées, de l'utilisation d'engrais...

Les ions nitrates jouent un rôle photochimique important dans les eaux naturelles. Leur concentration dans les eaux marines est de 10 μM [3], et ne cesse d'augmenter dans les eaux continentales par suite de l'utilisation importante d'engrais nitrates.

Dans le milieu naturel, toute eau de surface contient des matières organiques naturelles ou d'origine anthropique et malheureusement de plus en plus de nitrates. Cette eau subit le rayonnement solaire, qui peut induire des réactions de photolyse. Ces ions absorbent la lumière solaire avec un maximum situé à 302 nm, et leur excitation conduit à la formation de radicaux hydroxyle [4-6] qui sont susceptibles d'oxyder la plupart des composés organiques avec une constante de vitesse proche de celle d'un processus contrôlé par la diffusion. Les ions nitrates sont considérés comme l'une des principales sources de radicaux hydroxyle dans les eaux naturelles [7,8].

L'excitation des ions nitrates conduit à la formation d'oxygène atomique (O^\cdot) après protonation conduit aux radicaux hydroxyle [9,10].

Warneck et Wurzinger ont trouvé que le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyle était nettement supérieur au rendement quantique de formation d'oxygène atomique par irradiation à 305 nm de solution aqueuse aérées [10] :

$$\phi_{\text{OH}} = (9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \quad \phi_{\text{O}^\cdot} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$$

Ces valeurs ont été obtenues en utilisant l'oxydation du cyclopentène en éthène par l'oxygène atomique et la réaction des radicaux hydroxyle sur le propan-2-ol qui conduit à l'acétone.

Le travail présenté ici a pour objectif d'étudier les réactions de photolyse dans un milieu complexe constitué de 2-méthylphénol et de nitrates. La photolyse des nitrates conduit à la formation de nitrites et de nombreux radicaux tel que : HO^\cdot , NO^\cdot , NO_2^\cdot . La photolyse d'une

eau chargée en nitrates peut engendrer des réactions de nitration et de nitrosation avec les dérivés phénoliques.

Au cours de cette étude, nous avons abordé plus spécifiquement le comportement photochimique du 2-méthylphénol en présence d'ions nitrates. Nous avons fixé les principaux paramètres physico-chimiques pouvant influencer et orienter les interactions, tels que la concentration des ions nitrates, le pH du milieu et la teneur en oxygène. Nous nous sommes placés dans des conditions de concentration et d'irradiation UV proches de la réalité dans l'environnement afin d'analyser les photoproduits résultants de l'excitation des ions nitrates en présence du 2-MP, de déterminer la cinétique et l'ordre de la réaction de disparition et de contribuer à mieux comprendre le mécanisme de ces réactions.

II- PROTOCOLE EXPERIMENTALE

II-1- Réactifs

Les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée et filtrée sur filtre millipore (0,45 μm).

Le 2-MP ainsi que les standards utilisés sont des produits Merck (de pureté > 99 %).

Le nitrate de potassium (KNO_3) est un produit Merck pro analysi (de pureté > 99 %).

Le méthanol est un produit Acros Organics pour HPLC.

II-2- Dispositif d'irradiation

L'excitation des ions nitrates nécessite un système émettant à plus courtes longueurs d'onde. Les solutions ont été irradiées dans un réacteur cylindrique en pyrex, placé selon l'axe d'un miroir cylindrique, à l'intérieur duquel sont disposés trois tubes fluorescents de type DUKE Su Lamp GL 20 W, et ayant un maximum d'émission vers 310 nm.

II-3-Techniques d'analyse

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type "HANNA Instruments" équipé d'une électrode de verre combiné.

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre "SECOMAM 1000 PC" informatisé pour le traitement des spectres.

L'évolution de la composition des solutions irradiées a été suivie par chromatographie liquide haute performance. Ces analyses ont été réalisées en phase inverse, au moyen d'une HPLC de type "WATERS". Le système chromatographique utilisé est constitué d'un injecteur à boucle de 20 μl d'une pompe "Model 510", d'un détecteur UV à longueur d'onde variable "LC spectrophotometer Lambda-Max Model 481", d'un intégrateur "Philips PU 4810" et une colonne " $\mu\text{BONDAPAK}$ " C18, de diamètre intérieur 4,6 mm et de longueur 25 cm. L'éluant utilisé est un mélange volumique de 40% de méthanol et de 60% d'eau bidistillée, acidifiée avec de l'acide orthophosphorique.

Le débit utilisé dans la colonne est de 1 mL.min⁻¹. La Longueur d'onde de détection a été fixée à 280 nm. L'identification des photoproduits a été réalisée sur un ensemble chromatographique (HP 5840 A) couplé à un spectromètre de masse (HP 5985) équipé d'une colonne capillaire.

Les caractéristiques et conditions d'utilisation sont les suivantes :

Gaz vecteur: Hélium

Injecteur: Splitless

- Température injecteur: 280°C

- Température ligne de transfère: 280°C

Colonne: Machery-nagel

- Longueur: 25 m

- Diamètre intérieure: 0,25 mm

- Epaisseur de film: 0,25 mm

- Température initiale: 50°C (1min)

- Température gradient: 12°C .min⁻¹

- Température finale: 250°C (3min)

Volume injecté: 1 à 2 ml

III-PROPRIETES SPECTROPHOTOMETRIQUES

Les propriétés spectrophotométriques du 2-méthylphénol et des ions nitrates sont représentés sur la figure 1 et le tableau 1.

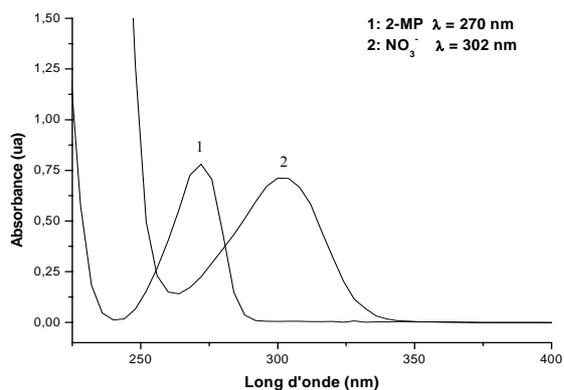


Figure 1: Spectres UV- Visible du 2-méthylphénol (5.10⁻⁴M) et des ions nitrates (2.10⁻² M) en solution aqueuse.

Tableau 1: Les propriétés spectrophotométriques du 2-méthylphénol et des ions nitrates.

Subst	pKa	Absorption (S ₀ → S ₁)	
		Forme acide	Forme basique
2-MP	10.3	λ _{max} = 270nm ε _{max} =1650 M ⁻¹ .cm ⁻¹	λ _{max} =289nm ε _{max} =3100 M ⁻¹ .cm ⁻¹
		NO ₃ ⁻ λ _{max} = 302nm ; ε _{max} =7.2 M ⁻¹ .cm ⁻¹	

IV-RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1- Etude analytique

L'étude des réactions induites par excitation des ions nitrates est complexe. Une solution de 2-méthylphénol (5.10⁻⁴M) et d'ions nitrates (2.10⁻² M) a été irradiée pendant 12 heures à 310 nm. L'analyse par CLHP fait apparaître un grand nombre de photoproduits (figure 2) qui ont été identifiés par comparaison des temps de rétention avec des produits de référence et par GC/MS.

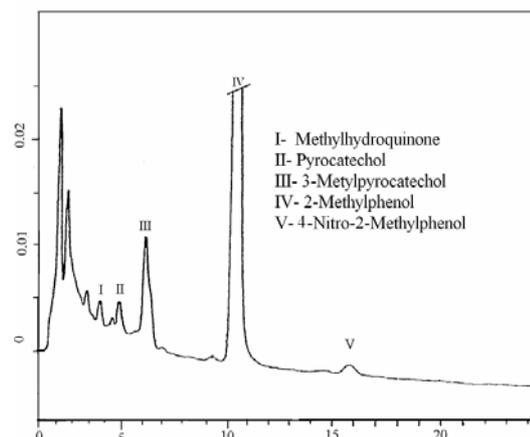


Figure 2: Chromatogramme d'une solution de 2-MP (5.10⁻⁴ M) et d'ions nitrates (2.10⁻² M) Irradiée 12 heures. Eau/Méthanol 60/40; λ_{détéc.} = 280 nm .

Tableau 2: Photoproduits obtenus après irradiation du 2-MP (5.10⁻⁴ M) en présence d'ions nitrates (2.10⁻² M). λ_{détéc}=280nm.

2-MP (pH=6.8)	Photoproduits (*) milieu acide pH= 4 , tampon : phtalate.
<chem>Cc1cccc(O)c1</chem>	<chem>Cc1c(O)c(O)c(O)c1</chem> + <chem>Cc1c(O)c(O)c(O)c1</chem> + <chem>Cc1c(O)c(O)c(O)c1</chem> + <chem>Cc1c(O)c(O)c(O)c1</chem> + <chem>Cc1c(O)c(O)c(O)c1</chem> (*)

D'après le chromatogramme de la figure 2, le 3-méthylpyrocatechol apparaît comme photoproduit majoritaire, le pyrocatechol et le methylhydroquinone ont été détectés sous forme de traces. La méthylbenzoquinone apparaît comme photoproduit secondaire (tableau 2).

IV-2- Etude cinétique

L'étude cinétique du 2-méthylphénol a été étudiée dans les mêmes conditions que l'étude qualitative. 42% du 2-méthylphénol disparaissent en 12 heures d'irradiation. La figure 3 présente une cinétique de premier ordre avec une constante apparente $k' = 9.8.10^{-4} \text{min}^{-1}$.

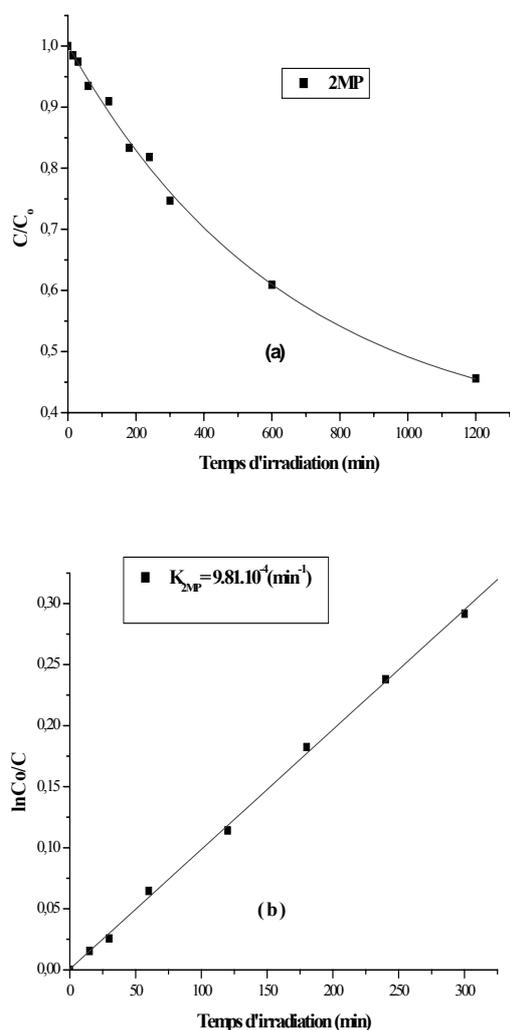


Figure 3 :
(a) : Cinétique de disparition du 2-méthylphénol (5.10^{-4} M) par excitation des ions nitrates (2.10^{-2} M).
(b) : Détermination de l'ordre de réaction de la disparition du 2-méthylphénol (5.10^{-4} M) par excitation des ions nitrates (2.10^{-2} M). $k' = 9.8.10^{-4} \text{min}^{-1}$.

IV-3- Influence de la concentration des ions nitrates

Pour évaluer l'influence de la concentration des ions nitrates sur la cinétique de disparition du 2-MP, plusieurs expériences ont été réalisées en variant la concentration de NO_3^- dans un intervalle de 5.10^{-4} M à 2.10^{-2} M. (tableau 3).

Tableau 3 : Constantes apparentes (k') et vitesses de disparition ($k'C_0$) du 2-méthylphénol (5.10^{-4} M) en présence d'ions nitrates (2.10^{-2} M).

$[\text{NO}_3^-]$. (10^{-3} M)	k' (10^{-4}min^{-1})	$k'C_0$ ($10^{-7} \text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)
0.5	1.6	0.8
1.0	5.8	2.9
5.0	6.4	3.2
10	8.9	4.4
20	9.8	4.7

Les résultats rapportés dans le tableau ci-dessus montrent que la disparition du 2-MP augmente environ d'un facteur 6 quand la concentration en ions nitrates augmente d'un facteur 40. Ce phénomène est dû essentiellement aux caractéristiques spectrophotométriques des ions nitrates : la faible valeur du coefficient d'absorption molaire des ions nitrates à 310 nm ($\epsilon = 5,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors qu'il est de 7,2 à 302 nm), nécessite de travailler à concentrations élevées afin de suivre l'évolution des sous produits par HPLC pour des temps d'irradiation raisonnables.

IV-4- Influence de l'oxygène

L'influence de la concentration de l'oxygène moléculaire sur la transformation du 2-méthylphénol a été étudiée en comparant les cinétiques de disparition dans différentes conditions. Les expériences ont été réalisées sur le 2-MP (5×10^{-4} M) et nitrates (2×10^{-2} M) en présence d'air et en faisant barboter l'azote et l'oxygène. Une légère diminution de la vitesse de dégradation a été observée en présence de N_2 . D'un autre côté, les constantes apparentes k' observées varient peu pour les différentes conditions. L'oxygène n'a donc pas une grande influence sur ce processus, tableau 4.

Tableau 4 : Constantes apparentes (k') de la vitesse de disparition du 2-méthylphénol (5.10^{-4} M) en présence d'ions nitrates (2.10^{-2} M).

2-MP	Constantes apparentes k' (10^{-4}min^{-1})		
	N_2	Air	O_2
	8.2	9.8	10.2

IV-5- Influence du pH

L'influence du pH sur la dégradation du 2-MP (5.10^{-4} M) photoinduite par les ions nitrates (2.10^{-2} M) a été étudiée

dans le domaine de pH 4 - 8. Les constantes apparentes augmentent à pH 4.0, tableau 5. Les réactions de nitration sont favorisées en milieu acide. Ce phénomène peut être attribué à une nitration par HNO₂ (pKa = 3.4).

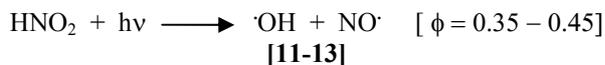


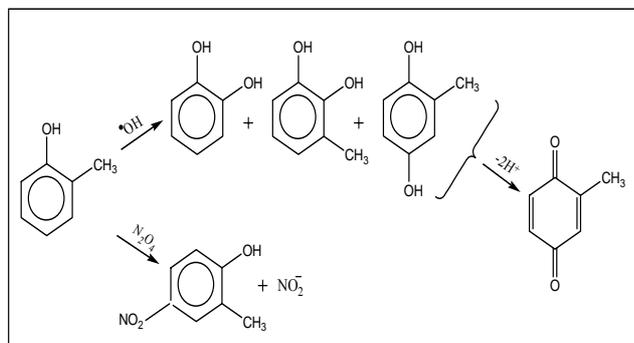
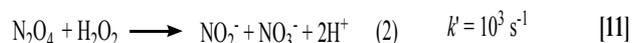
Tableau 5 : Constantes apparentes (*k'*) de la vitesse de disparition du 2-méthylphénol (5.10⁻⁴ M) en présence d'ions nitrates (2.10⁻² M) et à différentes valeurs de pH.

2-MP	Constantes apparentes <i>k'</i> (10 ⁻⁴ mn ⁻¹)			
	pH Exp.	pH = 4.0	pH = 6.0	pH = 8.0
	9.8	14.0	10.6	7.2

V- MECANISMES ET DISCUSSIONS

Lors de l'excitation des ions nitrates, les réactions d'oxydation observées sont le plus souvent des hydroxylations en positions *ortho* et *para* du groupement OH. Elles sont attribuées aux radicaux hydroxyle. Ainsi la formation du pyrocatechol et du 3-méthylpyrocatechol résulte de l'hydroxylation du 2-méthylphénol avec ou sans déméthylation. La réaction se passe très probablement par la formation intermédiaire d'un adduit composé phénolique ·OH comme cela a été mis en évidence dans le cas du phénol, Land et Ebert [14] et des chlorophénols, Getoff et Solar [15]. La méthylhydroquinone résulte d'une hydroxylation du 2-méthylphénol en position *para* de la fonction phénol. La méthylbenzoquinone est un photoproduit secondaire de la méthylhydroquinone.

Il est intéressant de noter que la formation du produit nitré se fait en positions *para* de la fonction phénol.



CONCLUSION

L'excitation du 2-méthylphénol à 313 nm en présence des ions nitrates en solution aqueuse conduit à un mélange complexe de photoproduits: des produits d'oxydation et de nitration.

La dégradation photoinduite du 2-méthylphénol en présence des ions nitrates suit une cinétique d'ordre 1. L'importance relative des réactions d'oxydation par rapport aux nitrations dépend de la concentration des ions nitrates.

Le photoproduit de nitration (4-nitro-2-méthylphénol) est favorisé à pH acide.

Ces effets ont une importance majeure dans les milieux naturels. Les ions nitrates représentent une des principales sources de radicaux hydroxyle dans les eaux naturelles. Les réactions de nitration ne sont pas souhaitées car elles peuvent conduire à des composés mutagènes.

REFERENCES

- [1]- *Dangerous Prop. Ind. Mater. Rep.*, **5**, (1985), p 30.
- [2]- *Dangerous Prop. Ind. Mater. Rep.*, **6**, (1986), p 41.
- [3]- O. C. Zafiriou et M. B. True, *Marine Chem.* **8**, (1979), p 33.
- [4]- H. Russi, D. Kotzias et F. Korte, *Chemosphere*, **11**, (1982), p1041.
- [5]- D. Kotzias, H. Parlar et F. Korte, *Naturwissenschaften*, **69**, (1982), p 444.
- [6]- W. R. Haag et J. Hoigné, *Chemosphere*, **14**, (1985), p 1659.
- [7]- J. Fulkerson Brekken et P. L. Brezonik, *Chemosphere*, **36**, (1998), p 2699-2704.
- [8]- R. Andreozzi, R. Marotta et N. Paxeus. *Chemosphere* **50** (2003), p. 1319-1330.
- [9]- R.G. Zepp, J. Hoigne et H. Bader, *Environ. Sci. Technol.* (1987), **21** p. 443-450.
- [10]- P. Warneck et C. Wurzinger, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), p 6278-6283.
- [11]- R.Zellner, M. Exner et H. Herrmann, *J. Atm. Chem.* **10** (1990), p 411-425.
- [12]- D.Vione, V.Maurino, C.Minero, M.Vincenti et E.Pelizzetti, *Chemosphere* **44**,(2001), p237-248.
- [13]- J.N.Lemercier, S.Padmaja, R.Cueto, G.L.Squadrito, R.M.Uppu, et W.A.Pryor, *Arch. Biochem. Biophys.*, **345** (1997), p160-170.
- [14]- E. J. Land et M. Ebert, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, (1967) p. 1181
- [15]- N. Getoff and S. Solar, *Radiat. Phys. Chem.* **28** (1986) p. 44.
- [16]- J.Suzuki, T. Hagino et S. Suzuki, *Chemosphere*, **16** (1987), p.859.