

OBSERVATIONS SUR LE PROCESSUS DE DÉGRADATION OXYDATIVE
DE QUELQUES PRODUITS PÉTROLIERS DANS L'EAU MARINE
(RECHERCHES PRÉLIMINAIRES)

Bărbulescu Nicolae¹, Serbanescu Octavian² et Piescu Victoria²

)¹ Institut Polytechnique București

)² Institut Roumain de Recherches Marines Constanța

ABSTRACT:

The authors present preliminary data concerning the oxidizing possibilities in the sea water of some organic compounds from crude oil. In the paper the studies are 8 hydrocarbons followed in time by RMN and IR are presented.

CONSIDERATIONS GÉNÉRALES

La biodégradabilité des composés pétroliers dans le milieu marin, sur l'intervention des microorganismes pétrol-oxydantes constitue à présent une étape très utile dans le processus de dépollution de l'eau.

Le processus de dégradation du pétrol est expliqué par les réactions d'oxydation biologique, produites par les microorganismes en conditions d'aérobiose, et par les réactions d'oxydation; un très important rôle est attribué à la température et à l'absorption de la lumière (6, 7).

L'oxydation dans l'air des alcanes, alkènes nonconjugués et des hydrocarbures aromatiques, a lieu par la réaction

radicalique en chaîne par autocatalyse. La réaction est déclanchée par les radicaux libres qui se forment par l'attaque des microorganismes.

L'étude d'identification des produits pétroliers dans le milieu marin et la dynamique de biodégradabilité de ces produits, constituent un problème largement étudié (1, 2, 4, 6).

Les plus efficaces méthodes utilisées pour détecter les composés organiques qui se forment pendant le processus de dégradation oxydative du pétrol brut, sont la spectroscopie en U.V., la spectroscopie I.R. et l'analyse gaz-chromatographique.

Actuellement on pratique avec de bons résultats, les spectres de résonance magnétique nucléaire, qui déterminent la structure des combinaisons organiques cette dernière méthode a été utilisée dans ce travail (5, 3).

TECHNIQUE DE TRAVAIL

Pour connaître les mécanismes de la biodégradation du pétrol brut on a effectué d'expériences préliminaires en régime d'oxydation contrôlée de quelques composés organiques susceptibles à se former pendant la biodégradation du pétrole brut.

On a choisi huit models d'hydrocarbures, contenant les types suivants: hydrocarbures saturées acycliques linéaires et ramifiées, cycliques et polycycliques et aromatiques, n-octadécane, 2, 4, 6, 8, 10 - pentametyltridécane, n-dodecyl cyclohexane, 1, 4 -dicyclohexyl benzène, 1, 4 -dyneopentylbenzène, dyphényle.

Le processus de dégradation des hydrocarbures a été expérimenté dans une installation spécifique d'oxydation qui contenait de l'eau marine, bien aérée. (Fig.1)

L'hydrocarbure soumise aux processus d'oxydation a été adsorbée à la surface d'un matériel pulvérulenté, qui était pratiquement inoxydable.

Les expériences ont été effectuées en utilisant 10 cm³ d'hydrocarbure et 100 cm³ agent adsorbant. En colonne latérale on avait 1500 cm³ d'eau marine.

Le principe de fonctionnement de l'instalation état le suivant:

- le gazomètre G₁ était rempli avec de l'air, et le gazomètre G₂ avec de l'eau. Les robinets R₁, R₂, R₆, R₇, R₈ ont été

fermés et les robinets R_3 , R_4 et R_5 se sont ouverts;

- toute cette installation a été thermostatée à $20 \pm 1^\circ\text{C}$

- une circulation d'air était assurée dans l'installation avec un débit de 60 l/h.

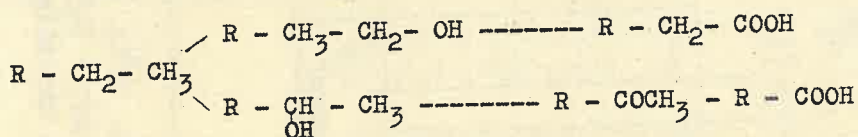
A la fin du processus d'oxydation, qui dure entre 70 et 200 heures, pour déterminer les composés organiques non dégradables, on a fait d'extraction dans tétrachlorure de carbone, à l'aide d'un appareil Soxhlet.

L'extrait de CCl_4 a été séché sur sulfate de sodium et de magnésium anhydre et puis soumis à l'analyse spectrale par la méthode de résonance magnétique nucléaire.

RÉSULTATS OBTENUS

1. Oxydation de n-octadécane

Par l'analyse comparative des spectre R.M.N. du n-octadécane pur et du matériel organique extraits après le processus d'oxydation on constate que l'attaque se produit aux groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ terminaux, en résultant des mélanges d'alcools et polyols, qui conduisent plus tard à la formation des cétones et des acides organiques, conformément aux réactions:



La demande d'oxygène enregistrée pendant le processus d'oxydation, et les spectres R.M.N. effectués sur les extraits en CCl_4 , ont démontré que:

- l'oxydation de n-octadécane commence après une petite période d'induction d'approximativement 10-12 heures;

- l'oxydation se produit premièrement sur les groupements méthyle terminaux; les produits primaires formés étant des hydroperoxydes, se transforment en présence de l'eau marine, en alcools, cétones et acides organiques;

- l'aération, qui facilite la biodégradation par l'oxygénation de l'eau marine, conduit graduellement à l'élimination des hydrocarbures alkaniques; après 100 heures, l'oxydation est complète, elle étant confirmée par les spectre R.M.N.

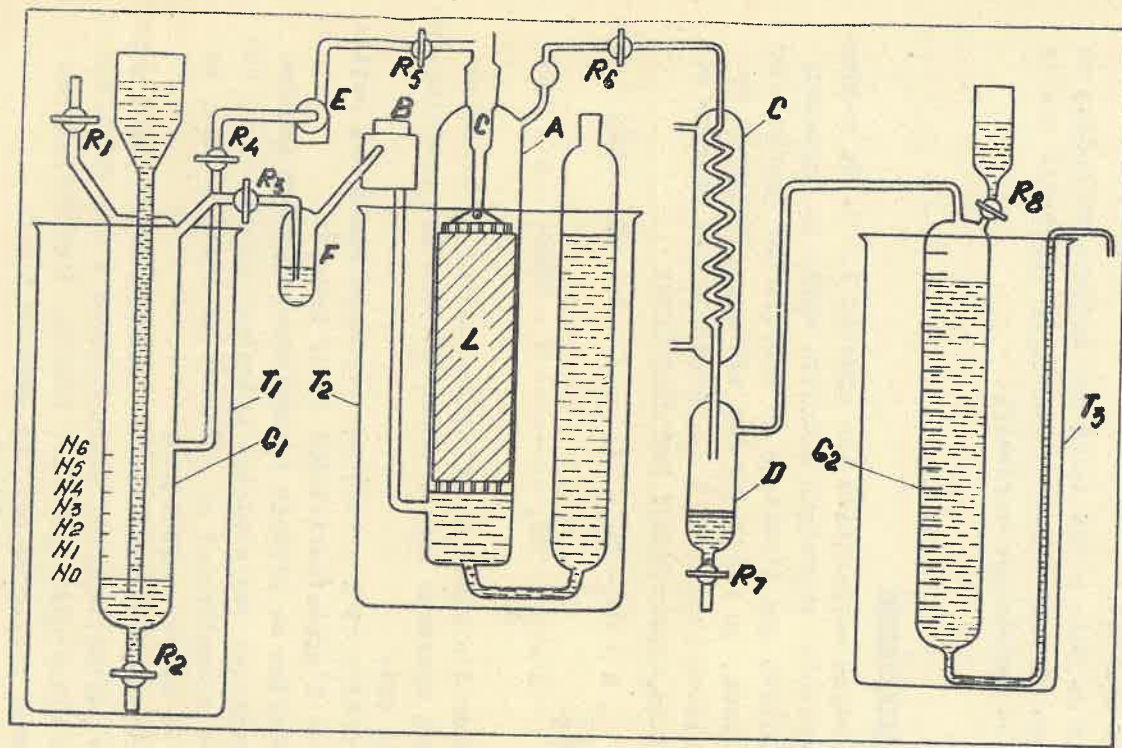


Fig.1 - Installation d'oxydation contrôlée des hydrocarbures avec de l'air, en présence de l'eau de mer:

A. Cellule de réaction où peut avoir lieu l'interréaction gaz-liquide - solide;
 B. Pompe de circulation du gaz prévue d'un dispositif de réglage du débit (type piston inoxteflon)

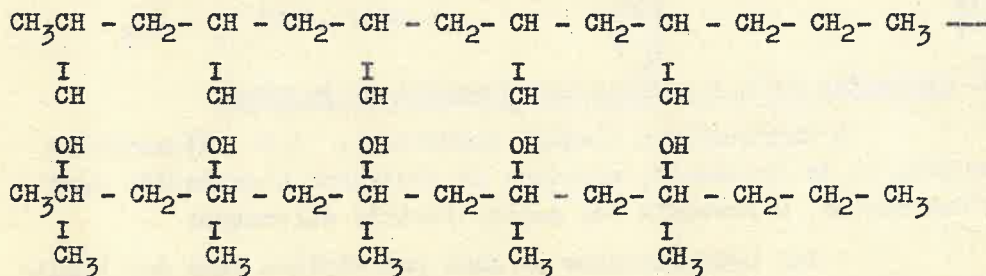
C. Réfrigérateur thermostaté à $+2$, $+4^{\circ}\text{C}$; D. Appareil à séparer les phases liquide - liquide;
 E. Appareil à séparer les phases gaz - liquide; F. Numérateur de bulles de gaz;
 G₁. Gazomètre à air initial; G₂. Gazomètre à air épuisé; R₁ - R₃. Robinets en verre;
 T₁ - T₃. Vases à thermostat.

2. Oxydation de 2, 4, 6, 8, 10 - pentaméthyle tridécane

Le processus d'oxydation de 2, 4, 6, 8, 10 - pentaméthyle tridécane a débuté après une période d'induction de 10-12 heures.

Dans les conditions de notre expérience l'oxydation complète de ce hydrocarbure se réalise après 200 heures.

Les spectres R.M.N., effectués sur l'extrait en CCl_4 ont démontré la formation d'alcools et de polyols tertiaires qui signifient également l'attaque aux groupements metyn par des processus de hydropéroxydation, suivant les réactions.



3. Oxydation de n-dodécylcyclohexane

Après l'oxydation du n-dodécylcyclohexane, à l'aide des spectres R.M.N. on a pu faire les suivantes remarques:

- la réaction d'oxydation a débuté après un délai de 80 heures de barbotage d'air;

- les spectres R.M.N., ont mis en évidence la présence des groupements = CH - OH et = C - OH; les spectres I.R. ont signalé l'apparition des groupements = C = O;

- à la fin de l'expérience on a pu extraire une masse organique de 100 ppm., qui signifie que le processus d'oxydation est limité.

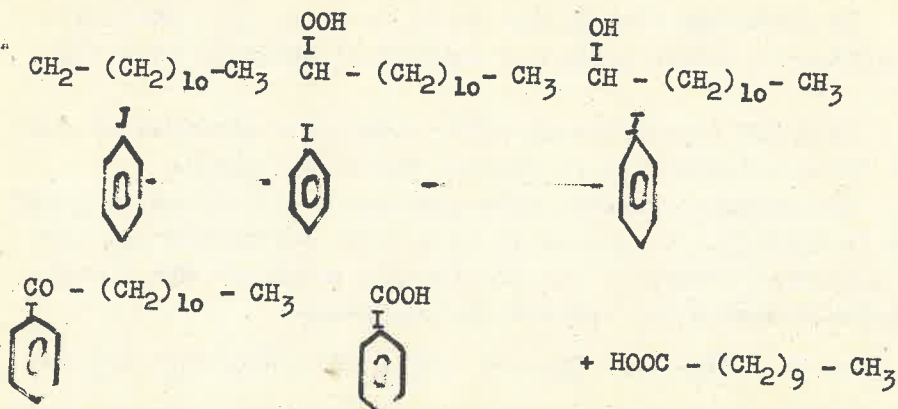
4. Oxydation de n-dodécylbenzène

L'oxydation du n-dodécylbenzène nous a permis de déceler les suivantes conclusions:

- le processus d'oxydation a débuté après 70 heures;

- la réaction d'oxydation proprement dite se produit préférentiellement à l'atome de carbone adjacent du noyan aromatique, jusqu'à la formation d'acide bezolique, conformément aux

réactions:



5. Oxydation de 1,4 - dineopentylbenzène et dyphényl

L'hydrocarbure dialkyl aromatique, 1,4 - dineopentyl benzène et le dyphenyle, soumises au processus d'oxydation dans l'eau marine, a présenté les particularités suivantes:

- les hydrocarbures ne sont pas oxydés dans les conditions d'expérience mentionnées, ni après 150-200 heures;
- les spectres R.M.N., effectués sur le matériel organique final, extrait en CCl_4 , ont démontré que ces hydrocarbures aromatiques pratiquement non dégradables.

CONCLUSIONS

On a expérimenté huit types de hydrocarbures componentes du pétrole soumises au processus de dégradation oxydative dans l'eau marine, par l'intermédiaire d'un matériel poreux.

Les spectres R.M.N. et I.R. effectués sur les extraits en CCl_4 ont remarqué que les hydrocarbures se dégradent, en commençant par les atomes de carbone terminaux; par une réaction radicalique, il se forment des mélanges d'alcools, polyols, cétones et d'acides organiques qui ultérieurement s'éliminent par transformation en CO_2 et H_2O .

La disposition pelliculaire des hydrocarbures sur la surface d'un adsorbant favorise le processus de dégradation oxydative.

Le temps de dégradation oxydative est caractéristique pour chaque hydrocarbure à part. Le plus vite se dégradent les hy-

drocarbures saturées linéaires, tandis que les hydrocarbures aromatiques restent non dégradées.

Ce genre de travail peut être appliqué pratiquement avec de bons résultats dans la lutte contre la pollution marine par les hydrocarbures.

BIBLIOGRAPHIE:

1. AUBERT M., AUBERT J., 1973 - Pollution marines et aménagement des rivages, Rev.Intern.Océanogr.Méd. (supl.):49-283.
2. AUBERT M., GAMBAROTTA J.P., 1969 - Etude des effets de la biodégradabilité de produits chimiques toxiques vis à vis de la chaîne biologique marine, Rev.Intern.Océanogr.Méd., 13: 73-105.
3. DESBAUMES E., 1972 - Determination of hydrocarbon residues in water, Water Research, 6, 8: 885-895.
4. FORET P., BELLAN G., 1972 - Données préliminaires sur les problèmes de "Biodégradabilité" de détergent issus de la pétroléochimie,, Comm.Int.Mer.Méd., 21, 5: 253.
5. LEVY E.M., 1972 - The identification of petroleum products in the marine environment by adsorption spectrophotometry, Water Research, 6, 1: 57-70.
6. LIU D.L., DUTKA B.J., 1973 - Oxydation biologique des hydrocarbures en phase aqueuse, Journal Water Poll.Contr. Contr.Federation, 45: 232-239.
7. SOLI G., 1973 - Degradation of petroleum hydrocarbures ba marine bacteria, Revue Int.Océanogr.Méd., 24:127.