

L'OXYDATION AU PERSULFATE DES ACIDES HUMIQUES DU SOL

F. MARTIN, F.J. GONZALEZ-VILA

CENTRO DE EDAFOLOGIA Y BIOLOGIA APLICADA DEL CUARTO

Aptdo 1052 - SEVILLA (ESPAGNE)

RESUME

On a mis au point une méthode d'oxydation des acides humiques avec un agent oxydant en milieu acide, le persulfate potassique. Leur application à trois acides humiques provenant d'autres types de sols, donne des produits de nature très différentes. Le persulfate ne dégrade que partiellement les acides humiques, laissant un résidu qui a été dégradé par le permanganate après méthylation au diazométhane. Dans cette dernière oxydation les composés isolés sont aussi différents, ce qui permet de différencier entre eux les acides humiques d'origines diverses.

SUMMARY

A new oxydation method at acid pH applied to humic acids has been developed. The potassium persulfate used to oxidize three samples of humic acids isolated from three types of soil, yields products of different nature. Persulfate oxidation degrades only about 40% of the starting material. The residues of the above oxidation were oxidized after methylation with potassium permanganate. This second oxidation yields also products quite different in the three samples. With this sequential degradation, it is possible to differentiate among humic acids from soils formed under differing climatic environments.

"L'OXYDATION AU PERSULFATE DES ACIDES HUMIQUES DU SOL"

F. MARTIN ET F.J. GONZALEZ-VILA

ESPAGNE

La dégradation oxydative a été amplement utilisée avec les substances humiques pour établir la connaissance de sa structure. Les agents oxydants employés sont nombreux, et la plupart d'entre eux dans un milieu alcalin. Il en résulte souvent le caractère drastique de leurs actions, à l'origine parfois de la formation d'artefacts, surtout si on n'élimine pas l'oxygène atmosphérique, et par ailleurs de la valeur peu élevée des produits identifiés.

Selon HAYES (1), l'idéal serait de trouver des méthodes de dégradation d'agressivité croissante qui en permet une application séquentielle, bien que selon Neyroud et Schnitzer (2), les différents agents oxydants donnent lieu aux mêmes types de composés et il n'est pas possible de détecter différences qualitatives entre différents échantillons.

Récemment, on a mis au point une méthode d'oxydation des substances humiques avec un agent oxydant en milieu acide, le persulfate potassique (3) qui, bien qu'il ait l'un des potentiels d'oxydation les plus élevés, ne dégrade que partiellement les substances humiques, en laissant, dans le cas des acides humiques un résidu insoluble entre 60-70 %. L'emploi du persulfate, utilisé communément pour oxyder et déterminer la matière organique dissoute dans de l'eau de mer (4), est une technique rapide et simple qui permet l'application postérieure d'autres méthodes dégradatives quand on les utilise avec des acides humiques.

Dans ce travail, on inclut l'oxydation de trois échantillons des acides humiques au persulfate et l'oxydation postérieure avec du permanganate potassique du résidu méthylée de la première oxydation.

MATERIEL ET METHODES

Les acides humiques employés proviennent de trois sols différents. Dans le tableau 1, on en montre quelques caractéristiques :

Tableau 1 - Caractéristiques des sols
d'où l'on a extrait les acides humiques

Ordre	Profondeur	Origine	pH	% C
1. Typic Chromoxerert	0-20	Sevilla (Espagne)	7.5	1.0
2. Humic Haplorthod	20-30	Lugo (Espagne)	3.3	6.6
3. Inceptisol	0-20	Huelva (Espagne)	3.4	6.4

Dans le tableau 2, on donne les renseignements de l'analyse élémentaire et de quelques groupes fonctionnels des acides humiques.

Tableau 2 - Analyse élémentaire et groupes fonctionnels des acides humiques

	C	H	N	O	COOH (meq/g)	OH total (meq/g)
HA-1	57.7	5.6	5.8	30.9	3.1	2.5
HA-2	59.4	4.2	3.3	33.1	4.2	6.4
HA-3	57.1	4.5	3.4	35.0	3.3	2.7

L'oxydation au persulfate a été décrite antérieurement (3) et en résumé, elle consiste à oxyder dans une petite bombe de digestion (Autoclave 3. Perkin Elmer) en agitation 200 mg d'acide humique suspendus dans 30 ml d'eau distillée. On leur ajoute 30 ml d'une solution à 5 % de persulfate potassique et on chauffe à 140°C pendant une durée de 2 heures. On refroidit l'autoclave et on sépare les acides humiques non dégradés par centrifugation. On extrait le liquide surnageant dans un extracteur liquide-liquide avec méthyle-éthyle-cétone. On évapore cette dernière et on méthyle le résidu au diazométhane. Les produits d'oxydation ont été séparés et identifiés dans un spectromètre de masses HP 5992 B en utilisant une colonne de SP 2250 à 3 % sur Chromosorb AW DMCS 80-100 mesh.

Le résidu de l'oxydation antérieure a été méthylée avec un spectromètre de masses HP 5992 B en utilisant une colonne de SP 2250 à 3 % sur Chromosorb AW DMCS 80-100 mesh.

Le résidu de l'oxydation antérieure a été méthylée avec un excès de diazométhane et oxydé avec du permanganate potassique selon la méthode décrite par Khan et Schnitzer (5). L'identification des produits obtenus se réalise de la même façon que dans le cas antérieur.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'oxydation avec le persulfate semble quantitativement assez constante dans tous les acides humiques étudiés, mais les divergences apparaissent quant aux produits formés. Ainsi, le HA-1 donne lieu à six alkyle-phthalates (diéthyle, dibuthyle, diisobuthyle, dioctyle, 2-éthyle-hexyle plus deux non identifiées), deux acides gras saturés linéaires ($n-C_{12}$ et $n-C_{14}$), et trois acides ben enepolycarboxyliques (1,2- ; 1,3- ; et 1,2,3,4-).

Le HA-2 produit cinq acides gras normaux ($n-C_{12}$, $n-C_{14}$, $n-C_{15}$, $n-C_{16}$ et $n-C_{18}$), sept acides gras ramifiés (C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{19} , C_{20} , et C_{21}), et deux acides benzène polycarboxyliques (1,2- ; et 1,2,3-).

Le HA-3 est celui qui produit le plus de composés d'oxydation : trois acides gras normaux ($n-C_{14}$, $n-C_{16}$ et $n-C_{18}$), sept acides benzène-polycarboxyliques (1,2- ; 1,2,3- ; 1,3,5- ; 1,2,3,4- ; 1,2,4,5- ; 1,3,5- ; et 1,2,3,4,5-), neuf acides phénoliques (3-OH ; 3,4-diOH ; 3-OH,1,2-COOH ; 2-OH,1,5-COOH ; 3-OH,1,2,4-COOH ; 2-OH,1,3,5-COOH ; 5-OH,1,2,3,4-COOH ; 2-OH,1,3,4,5-COOH ; 6-OH,1,2,3,4,5-COOH) et trois alkyle-phthalate (dibuthyle, diisobuthyle et 2-éthyle-hexyle).

On observe que les trois acides humiques produisent des composés différents dans l'oxydation au persulfate. Le HA-1 est l'acide humique le plus polymérisé ; il provient d'un sol soumis à des cultures intenses depuis des centaines d'années. Selon SCHNITZER et KHAN (6), la macromolécule humique posséderait une structure poreuse et de nombreux sites favorisant d'adsorption de composés organiques, comme les phtalates. Selon MATSUDA et SCHNITZER (7), les complexes HA-phtalates peuvent se solubiliser ou se disperser. En tenant compte que le persulfate oxyde la matière organique dissoute ces complexes seraient dégradés libérant les phtalates.

Le HA-2 provenant d'un sol podzolique, produit presque exclusivement des acides gras. La présence des acides gras dans les substances humiques de différentes origines a été mise en évidence par SCHNITZER et al. dans divers travaux (8). Ces composés se trouvant fixés avec une force différente sur la charpente humique bien que la majorité se libère seulement après une hydrolise alcaline. Les trois acides humiques produisent des acides gras, mais en quantité différente, ce qui semble indiquer que l'origine et l'évolution des acides humiques déterminent la teneur de ces composés. D'autre part, les acides gras de chaîne normale constituent la plus grande partie des acides gras présents, mais dans l'oxydation avec le persulfate du HA-2, la relation entre acides gras de chaîne normale et ramifiée est presque l'unité.

Le HA-3 provient d'un Inceptisol, c'est un acide humique jeune, peu polymérisé. Les produits, qui sont faiblement unis, sont constitués par des acides benzène polycarboxyliques et phénoliques, composés normalement obtenus par la dégradation avec d'autres agents oxydants plus agressifs, étant le HA-3 est le seul des trois acides humiques où après l'oxydation au persulfate se produisent ces composés.

On peut dire alors que l'oxydation au persulfate est une dégradation partielle qui libère des composés peu résistants ou faiblement fixés sur la charpente, mais la nature des produits libérés sont différents selon l'acide humique et non les mêmes produits mais en proportion divers comme le font d'autres agents oxydants aussi ménagés qu'énergiques.

Les résidus de l'oxydation avec le persulfate (60-70 % de l'échantillon) furent méthylées et s'oxydèrent avec du permanganate potassique.

Le HA-1 produit trois acides dicarboxyliques aliphatiques (malonique, succinique et adipique), huit benzène polycarboxyliques (1,2- ; 1,3- ; 1,2,3- ; 1,2,4- ; 1,2,3,4- ; 1,2,3,4,5- et 1,2,3,4,5,6-) ainsi qu'un composé avec pic de bas a m/e 291 décrit par ORTIZ de SERRA et SCHNITZER (9).

Le HA-2 donne naissance à une série de composés non identifiés et, en plus à quatre benzène polycarboxyliques (1,2,3,4- ; 1,2,4,5- ; 1,2,3,4- et 1,2,3,4,5,6-), et la même chose se produit dans le HA-3 mais les composés non identifiés, avec moins de temps de rétention que les acides benzène polycarboxyliques sont différents de ceux de HA-2. Dans les trois acides humiques apparaissent aussi phtalate de dibuthyle et 2-éthyle-hexyle phtalate.

Ces résultats semblent indiquer que la première oxydation au persulfate affecte d'une façon différente les trois acides humiques en modifiant la portion non dégradable, ou bien cette seconde partie dégradée y est différente dans chacun d'entre eux.

Il est intéressant de souligner que dans aucun des acides humiques n'apparaissent des acides phénoliques lors de l'oxydation au permanganate. Il est possible que n'étant pas les groupes hydroxydes protégés par la méthylation, l'oxydation avec du persulfate détruit ces groupes, bien que dans le cas de l'oxydation des acides humiques dans méthyle avec du permanganate et de l'acide peracétique on ils se libèrent des acides phénoliques (10).

CONCLUSION

Les renseignements donnés dans ce travail permettent de supposer que, bien qu'en acceptant l'hypothèse de NEYROUD et SCHNITZER (2), selon laquelle une macromolécule humique serait formée de deux phases : l'une comprendrait des composés absorbés et des composés en voie de transformation, et l'autre serait un hétéropolymère formé à base d'acide des benzènepolycarboxyliques, dérivés phénoliques et composés aliphatiques divers, l'oxydation avec du persulfate ne donne pas lieu aux mêmes composés, ce qu'indiquerait que cette première phase, ou matérielle plus facilement dégradable est différente dans chaque acide humique.

L'oxydation postérieure avec du permanganate ne produit pas non plus les mêmes composés bien que, à ne pas connaître le mécanisme d'oxydation du persulfate, celui-ci peut affecter le reste de la macromolécule. Cependant le HA-1 produit les mêmes composés que d'autres acides humiques étudiés par d'autres auteurs, ce qui semble indiquer que dans ce cas l'action du persulfate ne modifie pas la structure du résidu non dégradé.

Le fait de l'absence de composés phénoliques entre les produits d'oxydation avec du permanganate est en train d'être étudiée actuellement en procédant à l'oxydation avec du persulfate des acides humiques méthylés.

REFERENCES

1. HAYES, M.H.B., SWIFT, R.S. - The chemistry of soil constituents. John WILEY, Chichester (1978).
2. NEYROUD, J., SCHNITZER, M. - Soil Organic Matter Studies. IAEA. Vienna (1975) 157.
3. MARTIN, F., SAIZ-JIMENEZ, C., GONZALEZ-VILA, F.J. - Soil Sci. (en prence).
4. GERSHEY, R.M., MCKINNON, M.D., WILLIAMS, P.J. le B., MOORE, R.M. - Mar. Chem. 7 (1979) 289.
5. KHAN, S.U., SCHNITZER, M. - Can.J.Soil Sci. 52 (1972) 43.
6. SCHNITZER, M., KHAN, S.U. - Humic Substances in the Environment Marcel DEKKER, New-York (1972).
7. MATSUDA, K., SCHNITZER, M. - Bull. Env. Cont. Toxicol. 6 (1971) 200.
8. SCHNITZER, M., NEYROUD, J. - Fuel 54 (1975) 17.
9. ORTIZ de SERRA, M.I., SCHNITZER, M. - Soil Biol. Biochem. 5 (1973) 287.
10. SCHNITZER, M., SKINNER, S.I.M. - Soil Sci. 118 (1973) 322.

COMMUNICATION N° 3

Question de Monsieur W. FLAIG

Your interesting results could be the cause to discuss about the structure of humic acids. By viscosimetric measurements of synthetic humic acids we found, that the increase of nitrogen content causes a diminution of the pore size of the macromolecule of humic acids. What was the nitrogen content of HA-1 after oxydation with sodium persulfate ?

By model experiments with the linear polymers of polyetherurea, which coil by interactions of the NH- and C=O groups, we came to the conclusions, that the spheric shape of humic acids is caused by main valences and not by intermolecular forces. What is your opinion about this problem ?

Réponse de Monsieur F. MARTIN

The nitrogen content of the HA-1 decreases from 5.8 to 3.5 % after oxydation. The material removed comprises, in addition to the oxydation products, aminoacids and carbohydrates. As we have not studied by physical methods the humic acids before and after oxydation, we cannot give you an opinion about your interesting finding with the synthetic polymer.