

Etude systématique des produits de dégradation photolytique des composés du tributylétain

Recovery of all species from photolytic degradation of tributyltin compounds TBTX (X = Cl, OSn Bu₃)

K Duhamel*, G Blanchard*, G Doranget† and G Martin*‡

*Laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, †Laboratoire de Chimie des Eaux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 35700 Rennes, France

Received 13 May 1986 Accepted 30 August 1986

Malformations in shellfish have been reported by many authors. They attributed the cause of the deformity to the presence in water of organotin compounds used in the formulation of antifouling paints, for example bis(tributyltin)oxide (TBTO) and tributyltin chloride (TBTC). The behaviour of these compounds has been examined under abiotic laboratory conditions. The influence of many parameters such as sunlight, pH, oxygen, salinity have been examined. The degradation compounds obtained have been identified: (1) In the gas phase two major products, butene-1 and butene-2, are observed with consumption of oxygen; (2) In the liquid phase, three main products are obtained, butanol-1, butanol-2 and butanone 2. The identified products represent a small part of the total concentration, suggesting a competing process such as formation of butyltin polymers; (3) In fresh water an amorphous solid phase is observed while in seawater a white crystalline precipitate appears.

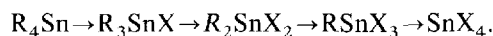
Keywords: Photolytic degradation, kinetics, bis(tributyltin)oxide, tributyltin chloride, antifouling paints.

INTRODUCTION

La production des composés organostanniques a crû considérablement ces vingt dernières années, passant de 5000 tonnes en 1965 à 35000 tonnes en 1980.¹ Si les deux tiers, environ, de la produc-

tion mondiale sont absorbés par la stabilisation du P.V.C., le reste se partage pour l'essentiel entre la catalyse chimique (mousse de polyuréthane) et la formulation de biocides. Ce dernier domaine couvre un grand nombre d'applications: peintures antisalissures, protection du bois, produits phytosanitaires dont l'utilisation croissante comporte un risque non négligeable pour le milieu naturel. De nombreux travaux ont été publiés dans le but de modéliser la dégradation des organostanniques tant sous l'aspect chimique ou photolytique que du point de vue biologique.

Ainsi, d'après Blunden et al.^{2,3} la dégradation d'un organostannique peut être schématisée comme la perte progressive des groupements alkyle ou aryle liés à l'étain:



Un tel modèle impliquerait une diminution de l'activité biologique, perspective séduisante, puisque l'emploi de ces composés n'entraînerait alors aucune pollution de l'environnement.

Or, des études récentes portant sur le chlorure et l'oxyde de tributylétain, couramment utilisés comme agents actifs dans les peintures antisalissures, ont mis en évidence la toxicité de ces composés vis-à-vis des huitres au stade larvaire⁴ et adulte.^{5,6}

Dans le cadre d'une collaboration avec l'IFREMER (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer), nous avons dans ce travail exploré systématiquement les produits

‡Author to whom correspondence should be addressed.

d'évolution de l'oxyde et du chlorure de tributylétain en milieu aqueux en nous plaçant dans des conditions proches de celles rencontrées dans le milieu naturel et en étudiant l'influence de paramètres tels que la lumière, le pH, l'oxygène, la salinité.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Produits

Le chlorure de tributylétain, Bu_3SnCl (96%), (TBTC), provient d'Aldrich Chemical Company, l'oxyde de bistributylétain ($\text{Bu}_3\text{Sn}_2\text{O}$) (97%) (TBTO) de Fluka S.A. Tous les réactifs utilisés sont de qualité Recta pur.

Mise en solution et déroulement des essais

Etude de la dégradation en fonction du temps des deux composés [Bu_3SnCl , ($\text{Bu}_3\text{Sn}_2\text{O}$)] dans l'eau distillée

Afin de suivre l'évolution au cours du temps des formes organostanniques en solution, une quantité de produit inférieure au seuil de solubilité a été introduite dans de l'eau bidistillée. Maintenues sous agitation à l'obscurité durant 48 jours, puis filtrées sur membranes millipore $0.22\ \mu\text{m}$ afin de s'assurer de leur homogénéité, les deux solutions ont été exposées à la lumière solaire durant 3 mois d'été en flacon de verre (qui absorbe les radiations inférieures à 290 nm).

Les produits étant peu solubles:^{7,8} 17 à $18\ \text{mg dm}^{-3}$, nous réalisons des solutions à $10\ \text{mg dm}^{-3}$.

Examen du rôle de la composition de l'eau—Analyse des produits de dégradation obtenus après plusieurs mois

Dans des flacons dits 'à pénicilline', fermés hermétiquement par des bouchons munis de septum, $250\ \text{cm}^3$ de composé sont introduits dans $50\ \text{cm}^3$ de solution, ce qui représente une pollution potentielle de $2.2\ \text{mg dm}^{-3}$ d'étain pour le TBTC et de $1.16\ \text{mg dm}^{-3}$ d'étain pour le TBTO.

D'après les travaux effectués au laboratoire⁹ sur un autre composé organométallique, le plomb tétraéthyle, nous avons pensé que les variables importantes de l'évolution étaient la lumière, le pH, l'oxygène et la salinité.

Aussi, deux essais ont été menés en parallèle: une série de flacons est maintenue à l'obscurité,

une autre est exposée durant 3 mois d'été à la lumière solaire.

Pour préciser l'influence du pH, des échantillons sont conditionnés à pH légèrement acide (pH de l'eau bidistillée non désaérée), d'autres à pH faiblement basique (pH de l'eau de mer).

Une approche du rôle de la salinité est réalisée en dopant ou non des échantillons de $35\ \text{g dm}^{-3}$ de chlorure de sodium.

Le rôle de radicaux $\text{OH}\cdot$ susceptibles d'être générés par photolyse dans l'eau est mis en évidence en provoquant des conditions de production assez intenses en dopant des eaux, soumises à la lumière, par de l'eau oxygénée.

L'importance de l'oxygène intervenant dans les réactions photolytiques est vérifiée en comparant des échantillons très aérés (barbotage de O_2 ou air) à des échantillons désaérés (barbotage d'azote).

NB: Compte tenu du nombre de paramètres étudiés et afin de clarifier la compréhension du texte, nous avons codifié chaque série de flacons (Tableau 1).

Par exemple, le flacon codé C112 contient $250\ \text{mm}^3$ de chlorure de tributylétain dans $50\ \text{cm}^3$ d'eau bidistillée à $35\ \text{g dm}^{-3}$ en chlorure de sodium ajustée à pH 8.3.

Méthodes d'analyses

Lors des essais en dynamique, seuls les composés organostanniques présents en solution ont été dosés en fonction du temps.

Après l'établissement du régime stationnaire des formes en solution, quatre types d'analyses sur les essais en statique ont été effectuées:

- analyse des gaz formés dans l'atmosphère emprisonnée dans la partie supérieure du flacon ($10\ \text{cm}^3$ pour $50\ \text{cm}^3$ d'eau);
- analyse des composés organiques solubles dans la phase aqueuse;
- analyse des composés organostanniques présents en solution;
- analyse des phases solides déposées au fond du flacon ou en suspension dans la solution.

Analyse des gaz formés

Prélèvements Le prélèvement de la partie gazeuse contenue dans les flacons se fait par aspiration à l'aide d'une seringue de chromatographie gazeuse à travers un septum.

Tableau 1 Codification des flacons

X	Y	I		
C			250 μ l de chlorure de tributylétain	
			Nature du polluant étudié	
O			250 μ l d'oxyde de bistribylétain	
			Eau bidistillée	
			Nature de la solution aqueuse	
			Eau bidistillée + 35 g dm ⁻³ NaCl	
			Paramètres étudiés	
			pH O ₂ mg dm ⁻³ H ₂ O ₂	
1	6.3	8.6	0	Afin de suivre l'influence du pH, 2 séries ont été conditionnées. L'une sans modifier le pH de l'eau bidistillée, l'autre en ajustant le pH à celui de l'eau de mer avec une solution de soude diluée.
2	8.3	8.6	0	
3	5.8	10.4	250 μ l	L'influence d'un générateur de radicaux libres est mesurée par ajout d'eau oxygénée, le mécanisme de dégradation étant radicalaire
4	6.3	27.0	0	La concentration en oxygène dissous ayant une grande importance dans les mécanismes photolytiques, la solution est saturée par un barbotage de 10 min en O ₂
5	6.3	2.4	0	Afin de simuler un milieu anaérobie où la concentration en O ₂ est pauvre, la solution est désaérée par un barbotage de 10 min en N ₂

Tableau 2A Etalonnage de la colonne Porapak Q

Composés	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	Butène 1	Butène 2
Temps de rétention min	0.5	0.77	1.21	1.77	5	16.20	18.58

Techniques L'analyse chromatographique des composés formés est effectuée dans les conditions décrites ci-dessous:

- chromatographie Girdel série 3000,
- colonne Porapak Q, longueur 1.8 m et diamètre interne $\frac{1}{4}$ pouce,
- température du four 80°C, de l'injecteur 100°C et du détecteur 150°C,
- intensité du catharomètre 200 mA,
- gaz vecteur N₂,
- volume injecté: 500 mm³.

Par ailleurs, afin de connaître l'importance du rôle de l'oxygène atmosphérique lors de la dégradation du polluant, l'évolution du rapport N₂/O₂ est suivie par dosage chromatographique après passage sur tamis moléculaires dont le diamètre des pores est de 5 Å.

Les conditions analytiques sont les suivantes:

- température du four 90°C, de l'injecteur 100°C et du détecteur 150°C,
- volume injecté: 200 mm³.

L'étalonnage des 2 colonnes nous donne les temps de rétention rassemblés dans les Tableaux 2A et 2B.

Analyse de la phase liquide

Prélèvement Le prélèvement de la partie liquide contenue dans les flacons se fait par aspiration à

Tableau 2B Etalonnage du tamis moléculaire

Composés	H ₂	O ₂	N ₂
Temps de rétention min	0.78	1.33	1.79

Tableau 3 Etalonnage de la colonne Porapak Q

Composés	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ COCH ₃	(CH ₃) ₃ COH	CH ₃ COC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ CHOHC ₂ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
Temps de rétention min	16.36	19.36	27.06	30.48	33.12	34.24	36.24

l'aide d'une seringue de chromatographie piquée dans le septum.

Techniques (a) Composés organiques. Une programmation de température est employée afin de séparer les différents composés organiques par chromatographie en phase gazeuse selon le protocole décrit ci-dessous:

- chromatographe Girdel série 3000.
- colonne Porapak Q longueur 1.5 m et diamètre interne $\frac{1}{8}$ pouce,
- température de l'injecteur 225°C, du détecteur 220°C,
- détecteur à ionisation de flamme polarisation 250 V,
- gaz vecteur N₂,
- programmation de la température du four: mise en route 10 min après injection à 60° (perte de charge 1.25 bars) à 200°C (perte de charge 1.95 bars) avec une vitesse de 5°C/min.,
- volume de l'injection 5 mm³,

Pour déterminer la nature des produits obtenus, un couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse à été effectué pour le service central d'analyses du CNRS (Lyon).

Les conditions de réglage du spectromètre de

masse VG micromass 305 sont les suivantes:

- résolution 1000,
- température de la source 200°C,
- ionisation: impact électronique 70 eV,
- courant de trappe 200 μA.

L'étalonnage de la colonne nous donne les temps de rétention rassemblés dans le Tableau 3.

(b) Composés organostanniques. Les dérivés de l'étain dans les différentes solutions sont séparés suivant la procédure d'analyse proposée par M et T Chemicals Inc., d'après la fiche technique Standard Test Methods no. TA-37 résumée Fig. 1.

Comme nous l'avons précisé auparavant, notre but n'est pas de reconstituer exactement l'évolution naturelle des dérivés du tributylétain en milieu aqueux mais d'isoler les rôles des paramètres du milieu (pH, salinité, oxygène). Aussi, la quantité de polluant introduite dans les solutions est elle importante comparativement aux concentrations des composés dans l'environnement. L'analyse quantitative après séparation s'est effectuée par absorption atomique avec atomisation électrothermique. Après optimisation des différents paramètres, nous avons retenu les conditions d'utilisation du spectromètre Pye Unicam SP 2900 couplé à un programmeur de température Pye Unicam SP 201, rassemblées Tableau 4.

20 cm³ Solution + 4 cm³ acide acétique + gouttes d'acide octanoïque évaporées à température ambiante

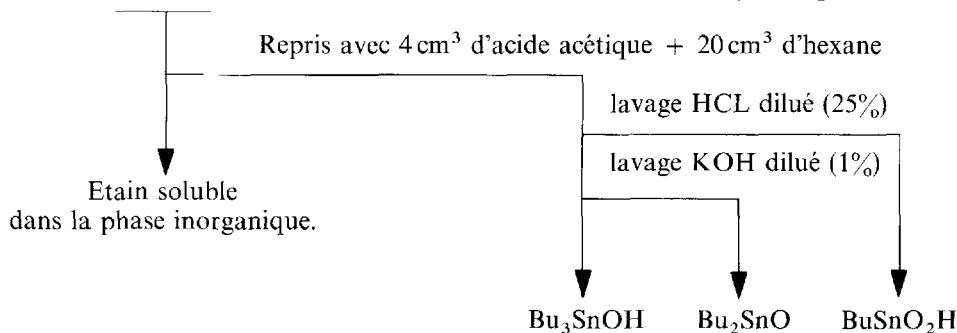
**Figure 1** Procédure d'analyse des formes de l'étain

Tableau 4 Conditions d'atomisation électrothermique

Phase	Température	Temps
Séchage	100°C	10 s
Décomposition	1100°C	10 s
Atomisation	2830°C	5 s
Nettoyage	3000°C	5 s

Analyse de la phase solide

Après filtration des solutions sur membranes Milipore de porosité $0.22 \mu\text{m}$, séchage et pesée, les résidus solides sont étudiés par diffractométrie de poudre en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les enregistrements sont effectués à l'aide d'un compteur proportionnel.

L'identification des composés est faite par comparaison entre les spectres obtenus et ceux publiés par l'American Society for Testing Materials (ASTM).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Evolution en fonction du temps en eau distillée

L'évolution des deux composés, le chlorure et l'oxyde de tributylétain [Bu_3SnCl et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$] est identique quant on suit les teneurs en formes, Bu_3Sn , Bu_2Sn et BuSn . La Fig. 2 traduit cette évolution.

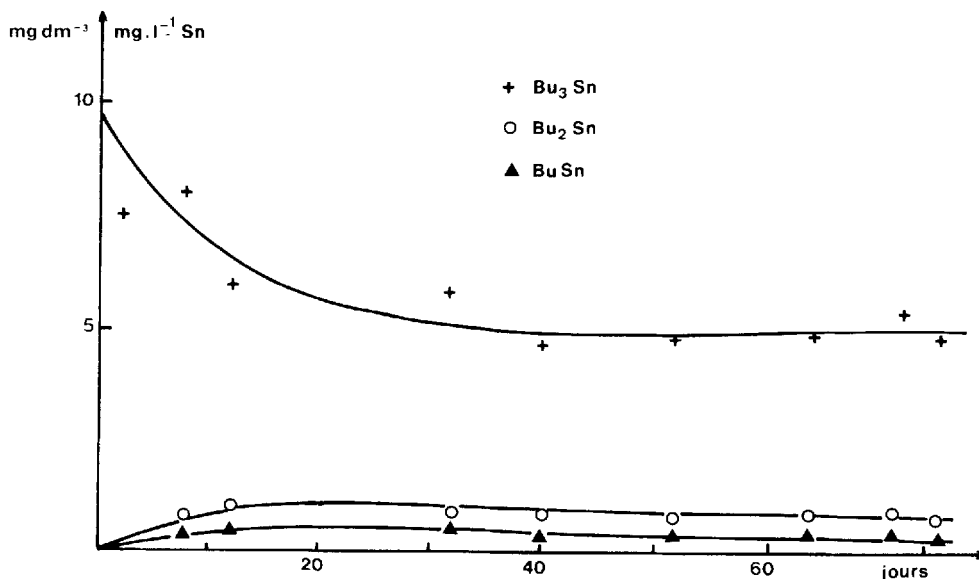


Figure 2 Essai en dynamique de la dégradation du TBTO et du TBTC

Les valeurs mesurées sont identiques pour les 2 composés, ce qui rejoint de nombreuses conclusions bibliographiques. En effet, le comportement des dérivés du tributylétain Bu_3SNX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Bu}, \text{OAc}$ et OSnBu_3), observé soit en chromatographie sur couche mince¹⁰⁻¹² ou liquide de haute performance¹³ est indépendant de la nature du groupement anionique X . Par analogie avec les composés trialkylés de l'étain de plus faible masse molaire et par conséquent plus solubles, nous considérons que la dissolution des dérivés du tributylétain produit l'ion hydraté Bu_3Sn^+ . [En milieu alcoolique (44% éthanol) le pKa est de 6.58.¹⁴]

D'après les courbes représentées Fig. 2, nous pouvons conclure qu'une durée d'irradiation de 3 mois ne conduit pas à une photodécomposition totale. Pourtant, il semble qu'un état stable ait été atteint.

C'est sur cet état que nous allons effectuer des quantifications analytiques en phase solide, liquide et gazeuse.

Il est évident que dans nos conditions opératoires une certaine masse de Sn ait disparu de la phase dissoute et l'analyse de la fraction solide doit expliquer ce déficit.

Produits obtenus en fonction de la composition des solutions

Dans les flacons conservés à l'obscurité, aucune évolution des solutions et des polluants n'a été

Tableau 5 Intensités relatives en pourcentage d'aire des composés formés (^aproduits obtenus en plus grande quantité)

Code des flacons	Nature des gaz						
	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Butène 1 ^a	Butène 2 ^a
CI ₁	0	14	14	0	3	69	0
CI ₂	0	14	13	0	2	71	0
CI ₃	0	31	1	12	0	0	47
CI ₄	0	22	20	0	0	58	0
CI ₅	0	3	0	0	0	26	71
CII ₁	0	17	10	3	5	29	46
CII ₂	0	9	6	29	3	14	39
CII ₃	0	100	0	0	0	0	0
CII ₄	0	82	17	0	1	0	0
CII ₅	0	17	6	0	1	26	50
OI ₁	0	0	14	0	0	86	0
OI ₂	0	0	13	0	0	87	0
OI ₃	10	24	1	1	0	0	54
OI ₄	0	0	9	0	0	91	0
OI ₅	0	0	0	0	0	100	0
OII ₁	0	0	9	0	0	91	0
OII ₂	0	0	10	0	0	90	0
OII ₃	15	78	0	0	0	0	7
OII ₄	0	0	11	0	0	89	0
OII ₅	0	0	0	0	0	100	0

N.B. L'aire est proportionnelle à la concentration.

observée. Par contre, dans l'échantillon soumis à la lumière, la composition évolue et nous allons examiner la nature et les teneurs en dérivés formés.

Nature et évaluation des composés organiques présents dans la phase gazeuse

Pour chaque échantillon, le volume injecté en chromatographie est le même (500 mm³), ce qui permet de comparer en pourcentage et en fonction des paramètres du milieu (pH, oxygène,...) d'une part les intensités relatives des différents composés formés (Tableau 5).

Nous observons alors les comportements suivants pour les composés organiques volatils.

Pour les valeurs utilisées, la variation de pH a peu d'influence; en effet, les résultats obtenus pour les flacons indexés 1 et 2 sont équivalents.

Dans le cas des flacons indexés 3, l'oxydation poussée par H₂O₂ entraîne la formation importante de CO₂ qui est absent des flacons initialement dépourvus d'O₂ ou d'H₂O₂.

Dans le cas de matrice saline, les composés plus légers sont obtenus en plus grande quantité que dans l'eau bidistillée, témoin d'une dégradation plus rapide.

La quantité de gaz libérés, principalement les produits plus légers, est plus faible dans le cas de l'oxyde comparativement au chlorure de tributylétain.

L'atmosphère surnageante des flacons est appauvrie en oxygène. La valeur importante du rapport N₂/O₂ dans les flacons indexés 3 (présence de H₂O₂) peut s'expliquer par le fait que les radicaux nécessaires à l'oxydation sont générés par l'oxygène dissous. Ainsi en présence d'eau oxygénée, il y a formation d'un plus grand nombre de radicaux, ce qui explique la disparition d'O₂.⁹

Nature et évaluation des composés présents dans la phase aqueuse

Composés organiques (a) Principaux produits organiques formés. Neuf pics principaux ont été

identifiés: les 2 premiers correspondent aux gaz dissous, oxygène O_2 et dioxyde de carbone CO_2 ; les sept autres correspondent aux composés organiques suivants: éthanal CH_3CHO , éthanol CH_3CH_2OH , propanone 2 CH_3COCH_3 , tertio-butanol $(CH_3)_3COH$, butanone 2 $CH_3COC_2H_5$, butanol-2 $C_2H_5CHOHCH_3$ et butanol-1 $CH_3(CH_2)_3OH$.

Comme pour les gaz, le volume injecté est le même, ce qui nous permet une étude comparative en pourcentage et en fonction des différents paramètres des intensités relatives des composés formés (Tableau 6).

Les composés ont des comportements sensiblement équivalents. La quantité des composés solubles est plus importante dans l'eau bidistillée qu'en matrice saline.

Les composés éthanol, propanone-2 et butanone-2 sont les plus importants.

(b) Essai d'interprétation de la formation des produits. Les radicaux libres peuvent provenir des composés organophénoliques de l'eau.

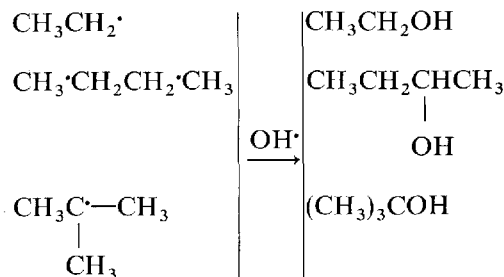
(1) Les radicaux $Bu\cdot$, résultant de la dégradation des dérivés du tributylétain sous l'influence du rayonnement solaire, on conçoit que ces radicaux puissent donner naissance à des composés gazeux ou solubles.

Les radicaux $Bu\cdot$ peuvent générer des espèces chimiques radicalaires ou non. La présence d'hydrocarbure peut être justifiée

(2) En milieu aqueux, deux types de réactions photolytiques peuvent se produire:

En présence d'oxygène l'eau conduirait aux radicaux $HO\cdot$ et $HO_2\cdot$ tandis qu'en milieu non aéré en aurait plutôt $H\cdot$ et $OH\cdot$.

Ces diverses entités chimiques réagissant permettent d'interpréter la formation d'espèces telles que les alcools



les aldéhydes et cétones pourraient résulter de l'oxydation de ces alcools.

L'existence de peroxydes que l'on peut imaginer résulter de l'attaque des radicaux $R\cdot$ par $HO_2\cdot$, explique peut être la réaction des solutions avec KI. Ils pourraient aussi être intermédiaires de formation des composés carbonylés

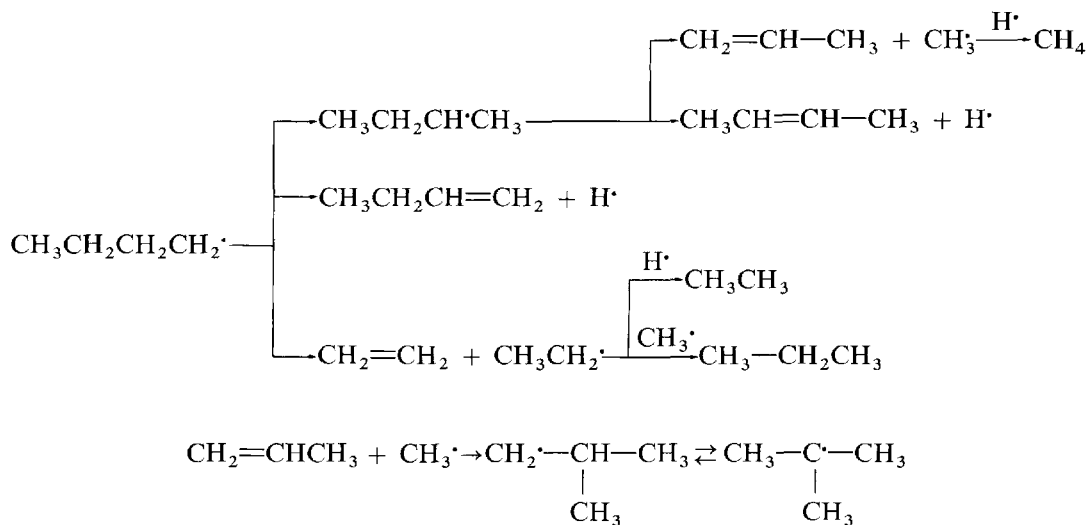
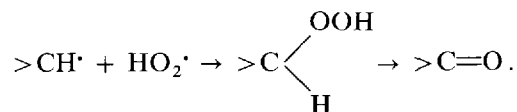


Tableau 6 Intensités relatives en pourcentage d'aire des composés formés

Code des flacons	Composés								
	O ₂	CO ₂	Ethanal	Ethanol	Propanone-2	Tertiobutanol	Butanone-2 ^a	Butanol-2	Butanol-1 ^a
CI ₁	0	10	3.4	7.4	4.9	4.9	20	0	49
CI ₂	0	5.7	2.3	5.7	1.4	0	47.3	2.9	34.5
CI ₃	1.4	3.6	5.8	7.6	19.7	1	33	16	12
CI ₄	0	10	3.5	14	3.8	1.8	33.6	0	33.6
CI ₅	0	0	0	21.5	0	0	32.3	11.6	34.5
CH ₁	0	2.6	2.6	9.3	2.6	2.6	13	7.8	60
CH ₂	0	0	2.5	0	0	0	21	0	76
CH ₃	0	0	1.8	0	7.4	0	74	0	17
CH ₄	0	0	0	0	0	0	45.5	0	54.5
CH ₅	0	0	0	13.4	0	0	13.3	20	53.4
OI ₁	1.4	4.2	1.4	8.4	0	5.6	39.4	11.3	28
OI ₂	0	2.8	0	5.7	0	5.7	20	0	65.7
OI ₃	1.1	3.4	5.1	5.4	25.7	1.7	29.1	17.1	11.1
OI ₄	0	4.3	0	13	0	0	30.4	0	52
OI ₅	0	0	4	8	12	0	20	24	32
OII ₁	0	0	0	0	3	6	15.2	0	75.8
OII ₂	0	2.7	0	15	0	0	30.1	2.7	49.3
OII ₃	0.8	1	7.6	3.4	37.5	1.7	18	8.5	21.3
OII ₄	0	6.7	2.7	0	0	2.7	33.7	0	54
OII ₅	0	0	0	10.5	0	0	26.3	31.6	63

^aProduits principalement obtenus et analysés à partir de la solution aqueuse

Composés organostanniques solubles (a) Les espèces chimiques en solution Les rapports des concentrations totales en composés de l'étain solubles sur la quantité initialement introduite sont rassemblés au Tableau 7.

La procédure analytique suivie est la même pour tous les échantillons ce qui nous permet de comparer les quantités relatives de chaque du tributylétain (Tableau 8).

(b) La concentration totale des espèces de l'étain identifiées ne représente qu'une faible partie de la concentration totale cc qui tendrait à confirmer l'existence de polymères organo-

stanniques non extractibles par la méthode employée.^{15,16}

Une élévation de pH favorise la débutylation du tributylétain solubilisé ainsi que la présence de sels. En matrice saline, la quantité de composés triorganostanniques solubles est beaucoup plus faible indépendamment des paramètres étudiés jusqu'à 100 fois inférieure à celle obtenue dans l'eau bidistillée pour le flacon CI₁, indication d'une dégradation plus rapide. Les dérivés résultant de la dégradation du chlorure sont obtenus en plus grande quantité que ceux de l'oxyde, témoin d'une sensibilité plus importante au départ.

Tableau 7 Rapport des concentrations totales en composés de l'étain soluble sur la quantité initialement introduite

CI ₁	22	OI ₁	8
CI ₂	19	OI ₂	8
CI ₃	3	OI ₃	3.4
CI ₄	21	OI ₄	6.8
CI ₅	20	OI ₅	6
CH ₁	1.4	OII ₁	4.3
CH ₂	1.4	OII ₂	4.3
CH ₃	1.4	OII ₃	2.1
CH ₄	0.9	OII ₄	5.2
CH ₅	0.9	OII ₅	6

Nature des résidus insolubles Suivant le milieu de dégradation, les résidus obtenus se présentent: soit sous forme de gels (expérience dans l'eau bidistillée), soit sous forme de solides cristallisés (expérience dans des solutions contenant 35 g de NaCl par litre).

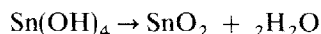
Plusieurs auteurs^{15,16} ont identifié les gels comme l'oxyde d'étain hydraté SnO₂ · xH₂O.

Dans notre cas, l'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse importante conduisant à un palier vers 150°C (due au départ de molécules d'eau non liées), puis une nouvelle

Tableau 8 Formes solubles de l'étain

	Bu ₃ SnOH	Bu ₂ SnO	BuSnO ₂ H	Sn	Etain total soluble... somme des différentes formes
Cl ₁	28.3	4.4	4.2	2.1	61
Cl ₂	13.6	6.2	2.4	2	76
Cl ₃	47	8.3	33.3	7	4
Cl ₄	9.6	1	2	2	85
Cl ₅	10.5	3	3	2.5	81
CII ₁	4	3	4.3	20	69
CII ₂	3.6	2.3	2.7	17	74.4
CII ₃	1.3	3.3	80	13	2.4
CII ₄	0	2.5	5	55	37.5
CII ₅	0	5	5	45	45
OI ₁	59	10	0.2	12	18.8
OI ₂	21	33.8	0.2	11	34
OI ₃	47.5	45	3	5	0
OI ₄	57.5	3.7	1.1	11	26.7
OI ₅	66	10	0.1	11.4	12.5
OII ₁	8	4.6	0.5	10	77
OII ₂	8	8.4	0.5	10	73
OII ₃	12	72	1.2	16	0
OII ₄	8.3	1.7	0.5	18.3	71
OII ₅	10	1.4	0.6	18.6	69

dégradation entre 200 et 300°C aboutissant à la formation de SnO₂, identifié par diffraction des R.X. Cette dernière étape pourrait correspondre au schéma suivant:



mais la perte de masse observée expérimentalement est nettement supérieure à celle attendue par le calcul (l'écart est de 4% et ne peut être imputé aux erreurs de mesure de l'ordre de 1%).

Cette constatation nous conduit à envisager, comme l'ont déjà signalé d'autres travaux^{15,17,18} la formation de composés organostanniques hydratés ou de polymères organostanniques. Cette hypothèse est confortée par la mise en évidence d'un dégagement de nature organique au cours de l'analyse thermogravimétrique entre 200°C et 300°C et par les résultats des microanalyses élémentaires effectuées sur les gels séchés à 150°C qui indiquent la présence, dans ces composés, de carbone et d'hydrogène en quantité non négligeable (Tableau 9).

A titre indicatif, nous avons fait figurer dans le Tableau 9 des formules brutes en accord avec les microanalyses.

Dans le cas des matrices salines, les précipités

obtenus sont cristallins et présentent un diagramme de diffraction X différent suivant qu'ils résultent de la dégradation photolytique de l'oxyde de bistrabutylétain ou du chlorure de tributylétain. La comparaison des mesures au fichier ASTM ne permettant pas d'identification, nous avons dû, comme précédemment, nous contenter d'établir leur formule brute à partir des microanalyses élémentaires.

Remarquons cependant que dans le cas du composé issu de la dégradation du TBTC, la formule calculée: (Bu(OH)₂ClSn)_n est très proche de celle proposée par Blunden et al.^{2,3} [Bu(OH)₂ClSn, H₂O]_n et qu'en ce qui concerne le solide provenant de la décomposition du TBTO, les analyses par spectrométrie de masse confirment la formule brute (Bu₅Sn₃O₃)_n déduite de l'analyse élémentaire.*

CONCLUSION

En milieu aqueux, la dégradation de composés

*Tous les solides obtenus ont été analysés par spectrométrie de masse. Seul le solide provenant de la dégradation du TBTO a permis d'obtenir un résultat.

Tableau 9 Résidus insolubles

Milieu	Molécule de départ	Solide obtenu	Analyse			
			%C		%H	
			Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
Eau Distillée	{ Bu ₃ SnCl (Bu ₃ Sn) ₂ O	(Bu ₂ Cl ₂ (OH) ₂ Sn ₃ O ₃) _n ·xH ₂ O gel ^a	15.4	15	3.2	3.1
		(Bu ₃ (OH) ₆ Sn ₄ O ₄) _n ·xH ₂ O gel ^a	17.7	17.5	4.0	4.0
Solution NaCl (35 g dm ⁻³)	{ Bu ₃ SnCl (Bu ₃ Sn) ₂ O	(Bu(OH) ₂ ClSn) _n cristaux	19.8	19.6	4.5	4.6
		(Bu ₂ Sn ₃ O ₃) _n cristaux	34.8	36	6.6	6.6

^aAnalyse effectuée sur le gel séché

Tableau 10 Principaux composés identifiés lors de la dégradation du TBTO et du TBTC

Phase	Composés
Gazeuse	Méthane, Ethylène, Ethane, Propane, Butène-2, Butène-1
Liquide	Butanol-2, Butanol-1, Tri-, et monobutylétain, Ethanol, Ethanal, Propanone 2, Tertiobutanol, Butanone 2, Etain soluble, Polymères organostanniques
Solide	Gels ou cristaux

du tributylétain conduit à la formation d'une grande nombre de dérivés organiques, organostanniques et minéraux dont la nature dépend du milieu (Tableau 10).

Les différences de solubilité et d'hydratation des précipités selon la forme du groupement anionique X(X=Cl, OSnBu₃) des polluants peuvent s'expliquer par les structures moléculaires des composés et de leurs sphères d'hydratation.

En matrice saline, la 'débutylation' est beaucoup plus importante. Ce phénomène est dû à la formation de composés insolubles entraînant un déplacement des équilibres.

Remerciements Ce travail a été réalisé au CNGE à Rennes en étroite collaboration avec l'IFREMER et plus spécialement Mm. Alzieu et Chaussepied. Nous les remercions de leurs aides et conseils.

BIBLIOGRAPHIE

- Davis, AG et Smith, PJ *Intern. Tin Res. Inst., Pub. 618*, London, 1982
- Blunden, SJ et Chapman, AM *Environ., Techn. Lett.*, 1982, 3: 267
- Blunden, SJ, Smith, PJ et Gillies, DG *Inorg. Chim. Acta*, 1982, 60: 105
- Alzieu, C, Heral, M, Thibaud, Y, Dardignac, MJ et Feuillet, M *Rev. ISTPM*, 1982, 45: 101
- His, E et Robert, R *CIEM*, 1980, 1980/F: 27
- His, E et Robert, R *CIEM*, 1981, 1981/F: 43
- Chapman, AH *Anal Proc.*, 1983, 20: 210
- Chromy, L et Uhacz, K *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 1968, 51: 494
- Blanchard, G Thèse Doc. Ing., Rennes, 1982
- Fish, RH, Kimmel, EC et Casida, JE *J. Organomet. Chem.*, 1975, 93: C1
- Fish, RH, Kimmel, EC et Casida, JE *Organic compounds: new chemistry and applications. Advances in Chemistry Series no. 157*, Zuckerman, JJ (ed.), ACS, Washington, 1976
- Fish, RH, Kimmel, EC et Casida, JE *J. Agric. Food Chem.*, 1977, 25: 1201
- Jewett, KL et Brinckman, FE *J. Chromatogr. Sci.*, 1981, 19: 583
- Janssen, MJ et Luitjen, JGA *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1963, 82: 1008
- Soderquist, CJ et Crosby, DJ *J. Agric. Food Chem.*, 1980, 28: 111
- Maguire, RJ et Tracz, RJ *J. Chromatogr.*, 1983, 268: 99
- Neumann, WP *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley Interscience, New York, 1970
- Clark HC et Puddephatt, RJ *Organometallic Compounds of the Group IV Elements Vol. 2, Part II*, AB McDiarmid, New York, 1972