

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
INSTITUT DES SCIENCES DE LA MER ET DE L'AMENAGEMENT DU LITTORAL
ISMAL

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER

Option : ENVIRONNEMENT

Thème :

Essai de dégradation du lindane par le fer à la valence zéro

Présenté par : Melle Babali Nadhéra.

Soutenu devant la commission d'examen composée de :

Mr Boulahdid M. (président).

Mme Harik D. (examinatrice).

Melle Louanchi F. (examinatrice).

Mr Boussahel R. (promoteur).

Promotion 2003-2004

SOMMAIRE

Introduction	01
Chapitre I : synthèse bibliographique	02
I - Les pesticides	03
I. 1 - Définition, Historique	03
I. 2 - Dangers des pesticides	03
I.2.1 - Effets aigus et chroniques	04
I.2.2 - Spécificités des organochlorés les rendant les plus dangereux	04
I.3 - La contamination des milieux aquatiques	05
I.4 - Législation en vigueur	07
II - Méthodes d'élimination des pesticides présents dans l'eau	07
II. 1 – Procédé par transformation (Oxydation par l'ozone)	07
II. 2 – Procédés par rétention	08
II. 2. 1 - Par Le charbon actif	08
II. 2. 1. 1 - Charbon actif en poudre (CAP)	08
II. 2. 1. 2 - Charbon actif en grains (CAG)	08
II. 2. 2 - Rétention membranaire	09
III - Dosage des pesticides dans l'eau	10
III. 1 -Extraction-concentration	10
III. 1. 1 - Extraction liquide-liquide (E-L-L)	10
III. 1. 1. 2 - L'extraction en phase solide (EPS)	10
III. 1. 1. 3 - La micro extraction en phase solide (SPME)	11
III. 2 - Détermination	11
IV - Le lindane	12
IV. 1 -Propriétés chimiques et physiques	12
IV. 2 - Toxicité :	13
IV. 2. 1 - Toxicité à court terme	13
IV. 2. 2 - Toxicité à long terme	13
IV. 3 - Dégradation et métabolisation	14
IV. 4 - Les Résidus du lindane	15
VI. 4. 1 - Dans les aliments	15
VI. 4. 2 - Dans l'environnement	15
V - Utilisation du fer à la valence zéro dans la dégradation des différents polluants	16
V.1 - Mécanismes de déshalogénéation	16

V. 2 - Quelques applications	19
Chapitre II : produits, matériel et méthodes	21
I - PRODUITS ET MATERIELS	22
II - Protocole expérimental	22
II. 1 – Réaction de dégradation en batch	22
II. 1 – Méthode d'analyse	22
Chapitre III : résultats et discussion	24
I - Influence de la concentration initiale du pesticide	25
II - Influence de la quantité du fer	27
III - L'influence du pH de la solution	28
IV - Influence de la présence du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	30
Conclusion	32
Bibliographie	33
Liste de tableaux et figures	38

Introduction

Les pesticides sont devenus un outil indispensable pour lutter contre les ennemis des cultures en agriculture (insectes, parasites). Ce sont aussi des substances destinées à des fins sanitaires pour l'homme et les animaux. Leur première utilisation remonte aux années 40, leur action sur l'augmentation du rendement agricole s'est fait tout de suite sentir, mais après quelques années d'utilisation, des accusations d'atteinte à la santé et à l'environnement se sont fait entendre. Plusieurs études ont démontré les effets néfastes et ont confirmé ces accusations.

Le danger des pesticides est dû au manque de sélectivité vis-à-vis de leurs cibles, ils sont absorbés par les animaux et l'homme via la nourriture, l'eau d'alimentation ou l'air respiré. De nombreux travaux scientifiques ont montré que les pesticides peuvent avoir des effets toxiques, mutagènes, tératogènes ou cancérogènes. Leur utilisation à grande échelle a généré une contamination inquiétante des milieux aquatiques. Compte tenu de leurs dangers, les instances sanitaires internationales ont limité sévèrement leur présence dans les eaux potables. Pour se conformer à ces normes, les producteurs d'eau ont été obligés d'introduire des procédés d'élimination de ces polluants dans leurs filières de traitement. Certains d'entre eux utilisent la rétention comme principe (l'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grain et les procédés membranaires), d'autres, la transformation (l'oxydation à l'ozone ou à l'ozone couplée au peroxyde d'hydrogène). Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients et surtout un coût.

Les eaux algériennes ne sont pas exemptes de cette forme de pollution comme indiqué par une étude effectuée dans la région de Staouali. Les résultats obtenus montrent la présence de pesticides organochlorés (lindane, heptachlore, 2.4 et 4.4 DDT, 2.4 et 4.4 DDE) et de pesticides organophosphorés (diazinon et parathion méthyle). Dans plus de 30% des échantillons analysés, la concentration de certaines de ces molécules dépassaient les valeurs guides de l'OMS [1]. L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'élimination d'un pesticide par une réduction au fer à la valence zéro. Notre choix s'est porté sur le lindane, un insecticide organochloré interdit d'utilisation depuis l'année 2002 dans beaucoup de pays mais largement utilisé encore dans les pays en voie de développement car les pays développés liquident leur stocks qui continuera de laisser son empreinte pendant des années encore du fait de sa persistance.

Dans un premier chapitre, nous exposons une synthèse bibliographique sur les pesticides, les méthodes analytiques et les méthodes d'élimination les plus utilisées ainsi que sur le procédé choisi : la réduction par le fer à la valence zéro. Le deuxième chapitre contient la présentation du matériel et méthodes expérimentales utilisés. Nous présentons dans un troisième chapitre les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I - Les pesticides

I. 1 - Définition, Historique

Les pesticides (de l'anglais pests, c'est-à-dire insectes, animal ou plantes nuisibles) sont des produits chimiques utilisés, purs ou en mélange, également appelés produits phytosanitaires. On les emploie par centaines de milliers de tonnes sur les continents dans des buts sanitaires (lutte contre les insectes et les rongeurs), en agriculture, produits nettoyants et antimicrobiens; et produits de préservation des matériaux et du bois [1], [2].

Les premières formes de pesticides sont apparues en tant qu'antiparasitaires qui ont probablement fait leur apparition à l'époque de la Rome ancienne [2]. L'utilisation de la célèbre bouillie bordelaise, en 1885, est considérée comme la première lutte chimique [3], mais l'emploi de produits synthétisés a commencé dans les années 1930 et s'est généralisé à la fin de la Seconde Guerre mondiale [2].

Le premier critère utilisé pour classer ces molécules repose sur leur *activité biologique*. Ainsi, selon les cibles visées, on distingue plus de quinze familles dont les plus connues sont les insecticides, les herbicides, les fongicides : ayant des propriétés anti-cryptogamiques (cryptogamique : se dit des affections causées aux végétaux par des champignons parasites microscopiques [4 et 5]), les rodenticides : raticides ayant des propriétés anti-coagulantes pour les rongeurs, nématocides détruisant les vers, mollusquicides détruisant les limaces et les escargots, les acaricides détruisant les acariens [1 et 3].

Le second critère concerne le *groupe chimique*, on compte 45 familles dont les principaux sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les phénoxy et les pyréthrinoïdes [4], [2].

I. 2 - Dangers des pesticides

Les pesticides, du fait de leur caractère destructeur, attaquent leurs cibles en altérant les mécanismes indispensables à leur développement ou à leur survie et cela repose sur leur affinité pour les molécules biochimiques, de ce fait, ils sont susceptibles d'exercer cette action contre des organismes non ciblés [5].

Même si les études sont généralement effectuées sur des animaux exposés à des concentrations plus élevées que l'exposition réelle que subissent les humains, les experts se réfèrent aux conclusions de ces études pour extrapoler les effets sur la population humaine car il est difficile, voire impossible, de démontrer quels sont les effets des pesticides sur les êtres humains. Les données sur la toxicité de la faune ont mis en évidence que les individus immatures (stades pré-natal et post-natal) ont tendance à afficher une sensibilité accrue aux pesticides, que ces effets

pouvaient se manifester plus tard au cours de leur vie et qu'ils pouvaient même se transmettre d'une génération à l'autre [2].

I.2.1 - Effets aigus et chroniques

Les effets aigus (ou à court terme), également appelés « toxicité létale », se produisent généralement tout de suite après une forte exposition à des pesticides (cas d'un accident par exemple) ou à certains insecticides utilisés sous forme granulaire, tel le carbofurane et le terbufos, qui sont hautement toxiques pour les oiseaux qui les prennent pour des petits cailloux avalés afin d'aider la digestion. Dans le cas du terbufos, le taux de mortalité est d'environ 50 % [2]. Pour les organismes marins, cette toxicité considère la concentration d'un pesticide qui tue la moitié de la population à la fin du temps d'exposition. Cela dépend de l'espèce (capacité de métabolisation), du stade du développement, de la variation des réserves en graisses [5].

L'effet chronique ou toxicité sublétales, se développe sur une longue période de temps, persistant plusieurs années après l'exposition initiale. L'effet peut être relié à une exposition à long terme ou répétée d'un pesticide à faible dose. Les effets chroniques des pesticides sur la santé sont typiquement le cancer, la perturbation du développement du fœtus et de l'enfant et le dérèglement des systèmes reproducteur, endocrinien, immunitaire et/ou nerveux central (effets neurotoxiques).

L'identification de plusieurs effets à long terme est controversée à cause de l'inconsistance des recherches et des contradictions entre les études actuelles, ainsi qu'en raison des lacunes dans les données. Il est donc difficile d'avancer une preuve permettant de lier de façon concluante les pesticides à certains états de santé [2], [5].

I.2.2 - Spécificités des organochlorés les rendant les plus dangereux

Alors que les sels minéraux, les dérivés organométalliques, ont une solubilité allant à peu près du gramme à quelques centaines de gammes par litre d'eau, la solubilité des pesticides organochlorés est seulement de l'ordre du milligramme. La solubilité du DDT dans l'eau est de $0,04\text{mg.L}^{-1}$. Les composés organochlorés sont pour le plus part des produits stables et certains peuvent persister plusieurs années dans les eaux, ils mettent généralement dix ans pour se dégrader à 50%, alors que les organophosphorés sont détruits en quelques jours [2]. Les organochlorés sont particulièrement étudiés du fait que certains d'entre eux appartiennent au POP (polluants organiques persistants) qui se retrouvent dans l'environnement sous l'effet d'activités anthropiques. Ils présentent trois caractéristiques : liposolubles, persistants et semi-volatils

Tableau n °1 : Description des principaux groupes chimiques de pesticides [3]

Groupes chimiques de pesticides	Première utilisation	Exemples	Types	Effets
Organochlorés	1942	aldrine; chlordan; DDT; dieldrine; endrine; heptachlore; lindane; méthoxychlore; hexachloro- benzène (HCB);	Insecticides; acaricides; HCB et PCP sont des fongicides	Persistants; bioaccumulables; entravent la capacité de reproduction, le développement et la résistance aux agressions environnementales; dépresseurs des systèmes nerveux, endocrinien et immunitaire.
Organophosphorés	Peu après 1940	schradan; parathion; malathion	Insecticides; acaricides	Non persistants, inhibent la cholinestérase (certains sont systémiques), pas très sélectifs, toxiques pour l'homme.
Carbamates	Apparus dans les années 1930 mais très utilisés depuis 1955 environ	carbaryl; methomyl; propoxur; aldicarbe	Fongicides; insecticides; acaricides	Non persistants, inhibiteurs de la cholinestérase, pas très sélectifs, toxiques pour les oiseaux et les poissons.
Phénoxy	Distribution commerciale à grande échelle : 1946	2,4-D 2,4,5-T	herbicides	Produits sélectifs, effets mal connus chez les mammifères et les humains. Cancérigène, source de dioxine
Pyréthroïdes	1980	Fenpropanthrine; deltaméthrine; cyperméthrine	insecticides	Spécifiques à la cible : toxiques pour les espèces aquatiques.

I.3 - La contamination des milieux aquatiques

Quelque soit leur mode d'utilisation, la plus part des pesticides utilisés parviennent au sol. A la surface du sol, ils peuvent se volatiliser dans l'atmosphère, être entraînés par ruissellement ou se dégrader sous l'action du rayonnement solaire par photodégradation. Dans le sol, le comportement des produits phytosanitaires est la résultante de l'action simultanée de phénomènes physiques, chimiques et biologiques [4] et est dépendante de deux principales

En raison du grand nombre des microorganismes qu'il contient, l'écosystème sol, possède un pouvoir de détoxification très élevé pour les pesticides biodégradables et cela en les utilisant comme source de carbone. En ce qui concerne les organochlorés, ils sont entraînés par lessivage, absorbés par les constituants du sol, ou absorbés par les végétaux. L'entraînement par lessivage est dû à l'infiltration de l'eau dans le sol. Son importance varie avec les produits, les caractéristiques du sol et les apports d'eau (précipitation, irrigation) [4]. Lorsque les précipitations dépassent les capacités de rétention et d'infiltration du sol, il y a ruissellement érosif vers les eaux de surface et les eaux marines des molécules de pesticides et cela soit sous forme dissoute soit fixées sur les particules de sol transportées [7].

Les phénomènes d'adsorption, au niveau des constituants organiques et minéraux du sol, entraînent une immobilisation temporaire des produits phytosanitaires et de leurs métabolites, c'est ce qu'on appelle « les résidus liés » [4], [7]. Adsorbées, les molécules ne sont plus dégradées, entraînées par lessivage ou absorbées par les plantes.

Enfin la désorption de ces molécules, conduit à la contamination des eaux souterraines [4], il est à noter que les eaux souterraines sont plus contaminées par les métabolites des pesticides que par les molécules mères [8].

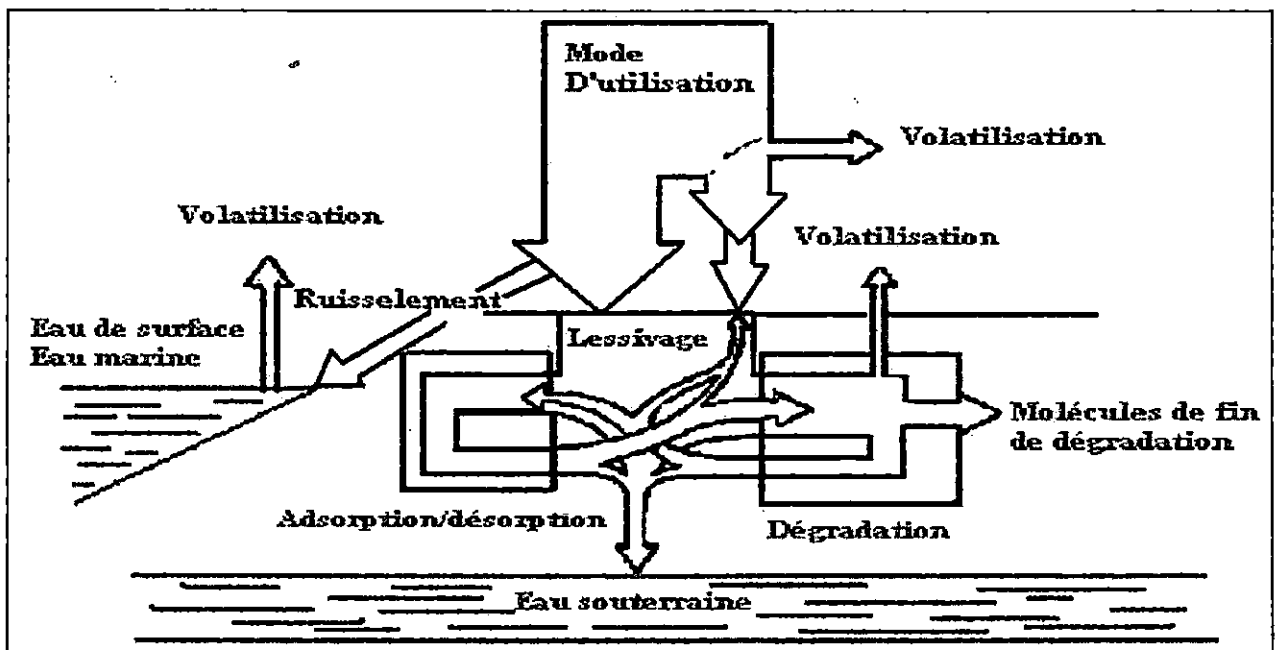


Figure n° 1 : La contamination des milieux aquatiques par les pesticides [4].

I.4 - Législation en vigueur

Sur le plan international, les normes les plus utilisées sont les valeurs guides de l'OMS et la directive européenne n° 98/83.

Les valeurs guides de l'OMS prennent en considération seulement la santé humaine et ne se préoccupent pas de l'environnement (voir tableau n° 2) [9]. La directive 98/83/CE, limite la présence des différentes molécules de pesticides et leurs métabolites à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la somme de ces produits, à l'exception de l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore dont les limites ont été fixées à $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces normes sont beaucoup plus sévères que celles de l'OMS (jusqu'à 20 fois plus basses) car elles visent la protection de l'environnement en plus de la santé humaine [10].

Tableau n° 2 : Les valeurs guides de l'OMS de quelques pesticides [9].

Pesticides :	Valeur guide ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Atrazine	2
Chlordane	0.2
DDT	2
isoproturon	9
lindane	2
Simazine	2
Aldrine	0.03
Dieldrine	0.03
molinate	6

II - Méthodes d'élimination des pesticides présents dans l'eau

II. 1 – Procédé par transformation (Oxydation par l'ozone)

LAPLANCHE et col. ont étudié l'oxydation par l'ozone des principaux insecticides organophosphorés : le malathion, le parathion, le méthylparathion et le fenitrothion. Ces composés sont, pour des concentrations initiales comprises entre 87 et $125 \mu\text{g.L}^{-1}$, dégradés entre 80 et 85 % quand la dose d'ozone atteint $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ [13].

PRENGEL et MAUK montrent que l'ozonation du DDT (organochloré) en solution aqueuse est très lente. Sa vitesse d'oxydation est cependant accélérée quand l'ozonation a lieu en présence de radiation UV ou de H_2O_2 , mais ces méthodes ne sont plus utilisées car elles forment trop de métabolites lorsque les eaux sont chargées en pesticides [13], [14].

L'ozone est un oxydant puissant qui dégrade les molécules avec cependant plus ou moins d'efficacité. Par exemple, il est totalement inefficace envers le lindane, à des doses compatibles avec des applications à grande échelle, et le taux maximal d'abattement atteint pour l'élimination de l'atrazine ne dépasse pas 60 %[15]. De plus, il faut prendre en compte les contraintes induites par la mise en œuvre d'une ozonation, à savoir la nécessité de mettre en place une filtration sur charbon actif en grains en aval afin de retenir d'une part, les sous produits d'oxydation nocifs, et d'autre part, les bromates (composés cancérigènes) qui peuvent se former si l'eau brute contient des bromures [15].

II. 2 – Procédés par rétention

II. 2. 1 - Par Le charbon actif

Il existe deux procédés distincts d'adsorption par le charbon actif ; l'un utilise le charbon actif en poudre (CAP), l'autre le charbon actif en grains (CAG). Tous les deux reposent sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur du charbon des matières organiques contenues dans l'eau par interactions chimiques ou physiques. Chacun est utilisé dans des conditions bien spécifiques [15].

II. 2. 1. 1 - Charbon actif en poudre (CAP)

Le CAP est utilisé par injection de barbotine (mélange eau-charbon en suspension). Cette injection s'effectue idéalement le plus en amont possible dans la filière de traitement afin d'obtenir le temps de contact le plus long possible. Il permet notamment de traiter des pollutions accidentelles.

II. 2. 1. 2 - Charbon actif en grains (CAG)

Le CAG est utilisé dans le cas de pollutions chroniques, mais pour des taux relativement faibles afin de ne pas arriver trop rapidement à une saturation du média. Les concentrations moyennes en pesticides doivent être inférieures à $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$. Il s'utilise en lits filtrants généralement placés en fin de chaîne de traitement, lits dans lesquels l'eau percole pendant dix à quinze minutes.

Tout comme pour le CAP, il faut éviter que le CAG ne soit complètement saturé, ce qui nécessite une surveillance permanente de la concentration des pesticides en sortie du traitement. En général, on le remplace dans les pays de l'union européenne dès que cette concentration dépasse $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

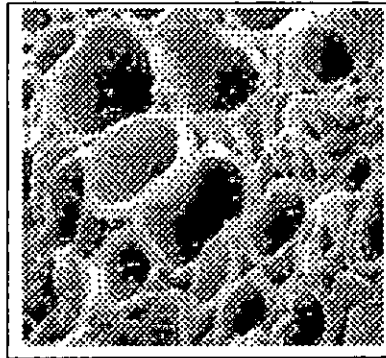


Figure n° 2 : Photographie au microscope électronique d'un grain de charbon actif à base de noix de coco. PICA France [14].

II. 2. 2 - Rétention membranaire

Les trois types de rétention membranaires exploités dans ce domaine sont : l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

En ce qui concerne la nanofiltration, des études récentes ont montré que l'efficacité de la nanofiltration dépend non seulement de la structure des membranes, mais aussi de la matrice de l'eau : en effet, la matière organique que celle-ci contient (notamment les composés humiques) permet de former des complexes avec les pesticides à éliminer ; ces macro molécules sont alors plus facilement retenues par les membranes. Par contre, il semble que la présence d'ions Ca^{+2} ne favorise pas la formation de ces complexes. La nanofiltration est surtout utilisée dans le cas d'eaux difficiles contenant des nitrates en plus des pesticides [14], son bas prix et la non reminéralisation de l'eau produite font d'elle une méthode d'avenir [16].

Dans le cas de l'osmose inverse, la perméabilité de la membrane peut être suffisamment petite pour permettre de filtrer quasiment toutes les impuretés, sels, ainsi que bactéries et virus [15], son rendement est bon mais elle présente l'inconvénient de consommer beaucoup d'énergie et de rendre obligatoire la reminéralisation de l'eau produite.

Il est aussi possible de coupler un procédé membranaire avec du CAP, c'est : « le procédé Cristal » [17]. Dans ce cas là, on utilise des membranes d'ultrafiltration, une barbotine de CAP étant injectée dans une boucle de recirculation à des concentrations allant de 5 à 20 $mg.l^{-1}$. Comme dans le cas de la nanofiltration, cette configuration permet d'obtenir de bons rendements en terme d'élimination des pesticides. L'exploitation de ce procédé est souple en terme d'adaptation des taux de traitement à mettre en œuvre par rapport aux concentrations en

pesticides mesurées. De plus, il s'adapte parfaitement et rapidement aux variations des qualités de l'eau à traiter, comme par exemple pour les eaux karstiques nécessitant une clarification et une élimination des pesticides [14]. Son principal inconvénient est la production de boues qu'il faut gérer.

III - Dosage des pesticides dans l'eau

Compte tenu des faibles niveaux de pollution par les pesticides rencontrés dans les eaux, une étape d'extraction - concentration est obligatoire avant l'étape d'analyse proprement dite.

III. 1 -Extraction-concentration

III. 1. 1 - Extraction liquide-liquide (E-L-L)

L'extraction liquide-liquide est basée sur la partition des pesticides entre la phase aqueuse et la phase organique. Le rendement de l'opération dépend de l'affinité du pesticide envers le solvant. A titre d'exemple, la méthode officielle de l'union européenne est la suivante :

- Un volume de 500ml d'eau est extrait avec un solvant adéquat (hexane pour les organochlorés, dichlorométhane pour les organophosphorés, les triazines et les phénylurées substituées).
- Les valeurs de solvant sont de 50ml, et 2 fois 25ml, ces volumes sont réunis, un ajout de sulfate de sodium anhydre et une filtration sur du coton.
- L'extrait est concentré par évaporation sous faible flux d'azote à 28°C jusqu'à un volume de 0,5 ml. L'extrait est enfin prêt pour l'analyse.

Cette méthode, malgré sa simplicité, consomme beaucoup de temps et de solvant et nécessite un grand volume d'eau. [18]

III. 1. 1. 2 - L'extraction en phase solide (EPS)

Cette méthode d'extraction remplace peu à peu la méthode d'extraction liquide-liquide grâce à ses avantages, notamment le gain de temps et de solvants. Les taux d'extraction obtenus sont supérieurs à 80% pour la majorité des molécules étudiées. Elle consiste à piéger les pesticides sur la phase adsorbante contenue dans les cartouches lors du passage de l'échantillon [19]. Cela

dit, cette méthode d'extraction peut s'avérer inefficace si l'eau contient des particules solides [18].

III. 1. 1. 3 - La micro extraction en phase solide (SPME)

Cette méthode permet de s'affranchir totalement des solvants. Elle consiste en l'immersion d'une fibre en polydiméthylsiloxane ou en polyacrylate dans l'échantillon d'eau. Les pesticides s'adsorbent par agitation sur la fibre. Ils se désorbent par effet thermique dans l'injecteur du CPG ou par entraînement liquide dans la boucle de l'HPLC. La SPME présente quelques inconvénients qui empêchent sa généralisation par exemple la durée de vie des fibres qui reste toujours imprécises [18].

III. 2 – Analyse des résultats :

La détermination des pesticides dans l'eau se fait par des techniques chromatographiques. La chromatographie en phase gazeuse (CPG), est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition (molécules thermorésistantes) [20]. Couplée à des détecteurs spécifiques, elle permet le dosage de la majorité des pesticides. Les détecteurs les plus utilisés sont :

- Le détecteur à capture d'électrons (ECD) : réservé aux pesticides organochlorés [20].
- Le détecteur azote phosphore (NPD) : destiné pour le dosage des organophosphorés, les carbamates, les triazines et les phénylurées substituées (toutes les molécules contenant de l'azote et du phosphore) [20], [22].
- Le détecteur à spectrométrie de masse : permet une identification précise des molécules [20], [21].

La chromatographie liquide de haute performance (CLHP) est quant à elle réservée aux molécules qui ne résistent pas aux hautes températures (thermolabiles) tel que l'isoproturon. Elle est couplée aux détecteurs suivants : le détecteur UV visible, le détecteur à barrette diodes (DAD), et le détecteur à spectrométrie de masse [20]-[23].

IV - Le lindane

Le lindane est le nom commun de l'un des huit stéréo-isomères de l'hexachlorocyclohexane ($C_6H_6Cl_6$): l'isomère gamma d'hexachlorocyclohexane [HCH] (plus de 99 %). C'est un composé organochloré, solide blanc cristallin, employé à des fins commerciales depuis 1938. Il sert d'insecticide et de fumigeant, comportant un vaste éventail d'applications allant du traitement des semences pour les récoltes à la lutte contre la gale et les poux chez les animaux domestiques et de ferme, ainsi que chez les êtres humains [24]. Il est souvent employé en association avec le pentachlorophénol dans la composition des produits de traitement des bois [25]. C'est un pesticide relativement peu coûteux et, jusqu'à très récemment, il n'existait aucun substitut équivalent homologué. L'emploi du lindane a commencé à faire l'objet d'une surveillance étroite à la fin des années 1990 [24].

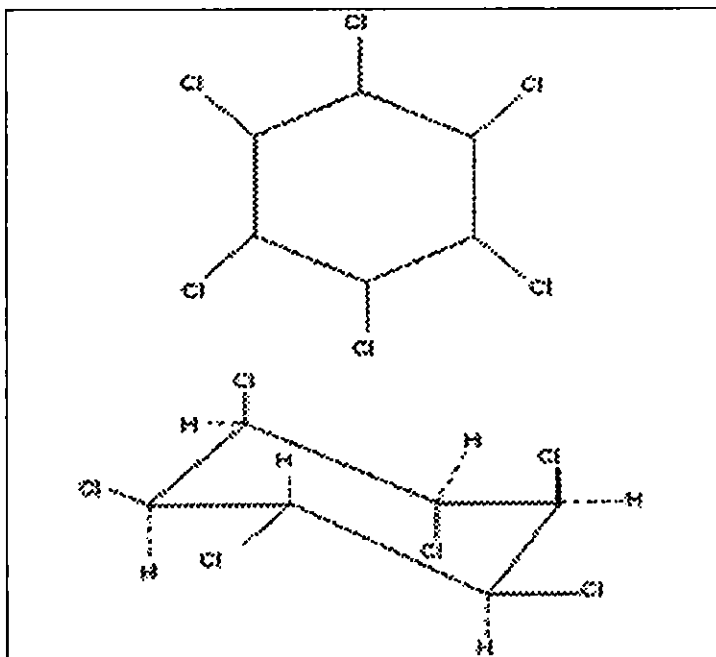


Figure n° 3 : les structures simple et détaillée du lindane [26].

IV. 1 -Propriétés chimiques et physiques

Le tableau n°2 résume les caractéristiques physiques et chimiques du lindane. Son coefficient de partage octanol /eau ($\log K_{oc}$) qui est de 3,5 indique son pouvoir d'accumulation dans les lipides des organismes [27], [28]. Il est rémanent dans l'eau et résiste à la biodégradation (demi-vie dans l'eau de 30 à 300 jours). La demi-vie du lindane dans le sol est de deux ans environ. Il est également rémanent dans l'air (demi-vie de 2,3 à 13 jours) [27], [28].

Tableau n° 3 : Caractéristiques physicochimiques du lindane [27].

Propriétés physico chimiques	Lindane (γ -HCH)
Point de fusion ($^{\circ}$ C)	112,5 à 113,5
Point d'ébullition ($^{\circ}$ C)	323,4
Densité (gr.Cm ⁻³ à 20 $^{\circ}$ C)	1,87
Hydrosolubilité (mg.L ⁻¹ à 20 $^{\circ}$ C)	7,3

IV. 2 - Toxicité :

IV. 2. 1 - Toxicité à court terme :

La toxicité des isomères varie. En ce qui concerne une exposition aiguë, le gamma-HCH est le plus toxique, suivi par l'alpha, le delta et le bêta-HCH. Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) signale des cas d'inflammation du tractus digestif, d'hémorragie, de coma et de décès consécutifs à une intoxication par le lindane [24].

De 1966 à 2003, la Réunion conjointe FAO/OMS (Food and agriculture organisation/Organisation mondiale de la santé) sur les résidus de pesticides a examiné à plusieurs reprises le cas du lindane. Une dose journalière admissible de 0,01 mg.kg⁻¹ de poids corporel a été déterminée d'après des observations de grossissement du foie réalisées dans le cadre d'une étude à court terme chez le rat [29] (ceci a été confirmé lors du meeting OMS/FAO dans le cadre du codex alimentarius en février 2004) [30].

IV. 2. 2 - Toxicité à long terme

En ce qui concerne l'exposition chronique, le bêta-HCH est le plus toxique, suivi de l'alpha, du gamma et du delta. Dans le cas de l'exposition chronique, la toxicité accrue de l'isomère bêta s'explique probablement par sa demi-vie biologique plus longue dans l'organisme et par son accumulation dans l'organisme au fil du temps [24].

Dans le cas de travailleurs ayant fait l'objet à de fortes exposition au lindane, au DDT, ou à ces deux produits, pendant des périodes allant de 5 à 13 ans, les biopsies du foie effectuées ont fait apparaître des cirrhoses et des hépatites chroniques [24]. Les données sont insuffisantes concernant le pouvoir cancérogène du lindane chez l'homme et de son pouvoir mutagène [29].

D'après différentes études consacrées à la toxicité aiguë et à la toxicité à court terme observée dans l'organisme humain, une dose atteignant $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids corporel ne provoque pas d'intoxication. Cela dit, une dose de $15-17 \text{ mg.kg}^{-1}$ se traduit par des symptômes d'intoxication graves [30], à savoir, l'inhibition du système immunitaire et la formation d'anticorps, la perturbation du fonctionnement du foie, l'endommagement de la moelle osseuse, des maux de têtes, et une irritation de la peau et des yeux [26].

IV. 3 - Dégradation et métabolisation

Le lindane est mobile à travers les sols sablonneux et ne l'est pas à travers les sols argileux. Il est par ailleurs retenu plus fortement en présence de couches d'humus d'épaisseur importante. Toutefois, d'après les résultats d'une étude de surveillance réalisée dans le sud-est des Etats-Unis, il existe un danger potentiel de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines [30].

Une série d'études de dissémination du lindane ont permis d'établir que des insecticides à caractère persistant se disséminent beaucoup plus rapidement sous les climats tropicaux que sous les climats tempérés, probablement en raison d'un phénomène de volatilisation plus important [30]. De nombreuses observations ont permis de conclure qu'il existe différents processus transformant le lindane en d'autres isomères, à savoir, le α -HCH (Cancérogène, plus rémanent et plus résistant à la biodégradation). Les ratios de transformation variant entre 4 et 7 ont été observés dans des échantillons d'air et d'eau pris loin des points d'application de ce pesticide. Plusieurs hypothèses tentent d'expliquer pourquoi une grande partie des résidus du lindane ont été trouvés sous forme de α -HCH [28], nous retiendrons les plus adoptées :

- **La photo-isomérisation** : le γ -HCH se transforme par les irradiations UV du soleil en α -HCH (qui est plus photostable) pendant les transferts atmosphériques à long terme. Les variations dans le ratio α -HCH / γ -HCH peuvent être expliquées par les variations saisonnières de la température.

- **Bio-isomérisation dans le sol et le sédiment** : Le lindane peut être transformé en d'autres isomères dans le sol ou le sédiment par les processus de dégradation biologique. L'orientation du chlore dans l'isomère γ rend irréversible la transformation en α ou β -HCH (la transformation la plus fréquente). Dans des études faites par Newlande *et al*, dans un lac simulé, plus de 80% de γ -HCH ont été convertis en α -HCH en 3 mois par une souche de *Pseudomonas putiba*.

IV. 4 - Les Résidus du lindane

VI. 4. 1 - Dans les aliments

Dans les années 1970 et 1980, la présence de résidus de lindane a été constatée partout dans le monde dans de nombreuses cultures, comme dans le miel, le poisson, et les coquillages. Les niveaux de concentration de lindane dans les produits alimentaires varient d'une année à l'autre dans les pays qui en ont fait état. Le lindane se concentre dans les tissus gras des animaux destinés à la consommation humaine et dans le lait; un certain nombre de pays ont signalé sa présence dans ce type de produits. Ainsi, plus de 90% de la consommation humaine de lindane est absorbée par voie alimentaire. Des études de suivi ont révélé la présence de résidus de lindane dans le lait maternel. Il a également été identifié dans le sérum sanguin, la graisse et le tissu adipeux [29].

VI. 4. 2 - Dans l'environnement

L'analyse des échantillons d'air atmosphérique a mis en évidence dans différents continents des concentrations comprises entre 0,039 et 0,68 ng.L⁻¹. Des concentrations de lindane nettement plus élevées (51-61 µg.L⁻¹) ont pu être enregistrées à l'intérieur des maisons, à la suite de traitements utilisant des produits à base de lindane [29]. Des résidus de lindane ont été détectés en Europe et aux Etats-Unis dans les eaux de surface, l'eau potable, les effluents industriels et les eaux usées. A Tokyo également il a été trouvé dans les eaux de pluie (29-398 ng.L⁻¹) [30]. La présence de lindane a également été déterminée dans le sol dans de nombreuses régions du monde. Ainsi, dans une étude néerlandaise réalisée en 1984, l'analyse de 96 échantillons provenant de la couche de sol supérieure de 10 cm d'épaisseur de 38 réserves naturelles a montré que : 59 échantillons contenaient moins de 10⁻³ µg.g⁻¹, 7 en contenaient de 20 à 80.10⁻³ µg.g⁻¹. En Ukraine par contre, 36 des 136 échantillons de sols prélevés à différents emplacements contenaient des teneurs comprises entre 0,1 et 5 µg.g⁻¹ [29].

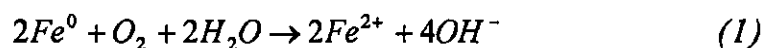
V - Utilisation du fer à la valence zéro dans la dégradation des différents polluants

Une nouvelle approche a été développée ces dernières années pour remédier à certains problèmes de contamination des eaux de surface par l'utilisation du fer à la valence zéro (Fe^0) qui est un puissant réducteur chimique, non toxique et relativement ~~pas~~ cher. Le fer a la capacité de dégrader beaucoup de composés hydrocarbonés halogénés tels que : le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthane, trichloroéthylène et certains pesticides [32]. Le Fe^0 réduit également certains oxyanions très mobiles (CrO_4^{2-} et TeO_4^-) et oxycations (UO_2^+) [33]. Cette transformation rend ces composés non toxiques et inoffensifs pour l'environnement [34].

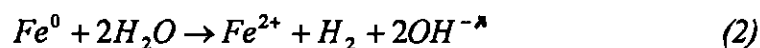
V.1 - Mécanismes de déshalogénéation [35]

Les mécanismes de déshalogénéation par le Fe^0 sont bien connus. Les équations qui s'y rapportent sont les suivantes :

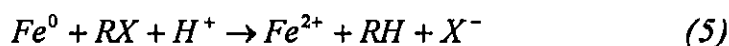
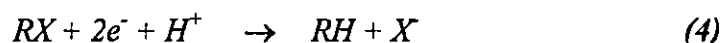
En présence d'oxygène dissous dans l'eau :



Dans des conditions anaérobies :



En présence de l'eau, l'alkyl halogéné est réduit d'après les réactions suivantes :

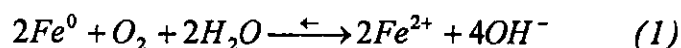


Le mécanisme d'activation du fer est dû sans doute au déplacement de l'oxygène physico ou chimisorbé à la surface du fer [36]. D'autre part, certains auteurs ont conclu en étudiant le processus de déshalogénéation des solvants chlorés [35], [37], que ce mécanisme est équivalent à une corrosion du fer avec les alkyls comme agent oxydant et dont la réaction caractéristique est une dissolution oxydative du métal à pH proche de la neutralité.

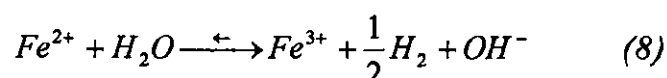
En présence d'oxygène, la corrosion du fer est rapide et conduit à la formation d'hydroxyde ferrique selon l'équation suivante :



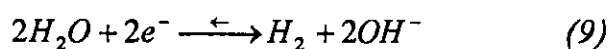
d'où :



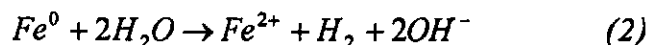
et puis :



L'eau peut également servir d'oxydant selon l'équation :



Dans ces conditions d'anaérobie, l'équation s'écrit :

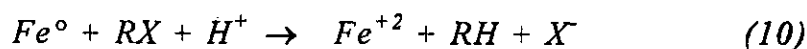


Une précipitation d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ formant une couche à la surface du fer est observée lors des deux types de corrosion. Dans ce processus, il y a la présence simultanée de trois espèces réductrices :

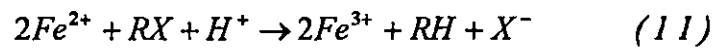
- Le fer métallique valence zéro Fe^0 ;
- Le fer ferreux Fe^{2+} ;
- L'hydrogène H_2 .

Par conséquent, il y a la possibilité d'existence de trois mécanismes de réduction :

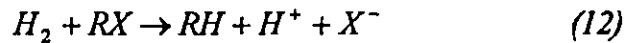
- La réduction par Fe^0 des espèces halogénées par transfert d'électron à partir de la surface du fer jusqu'à l'halogène (figure 4A) :



- Le fer ferreux joue le rôle d'intermédiaire de corrosion suivant la réaction (figure 4B) :



- L'hydrogène intervient directement suivant la réaction (figure 4C) :



Cette dernière réaction n'intervient pas directement dans la déshalogénéation car la force de réduction de l'hydrogène est faible en l'absence de catalyseurs et son accumulation à la surface du métal inhibe le processus de corrosion [35]. D'autre part, selon Weber, 1996, [38], la réduction des composés halogénés par le fer est un processus de surface par transfert d'électron.

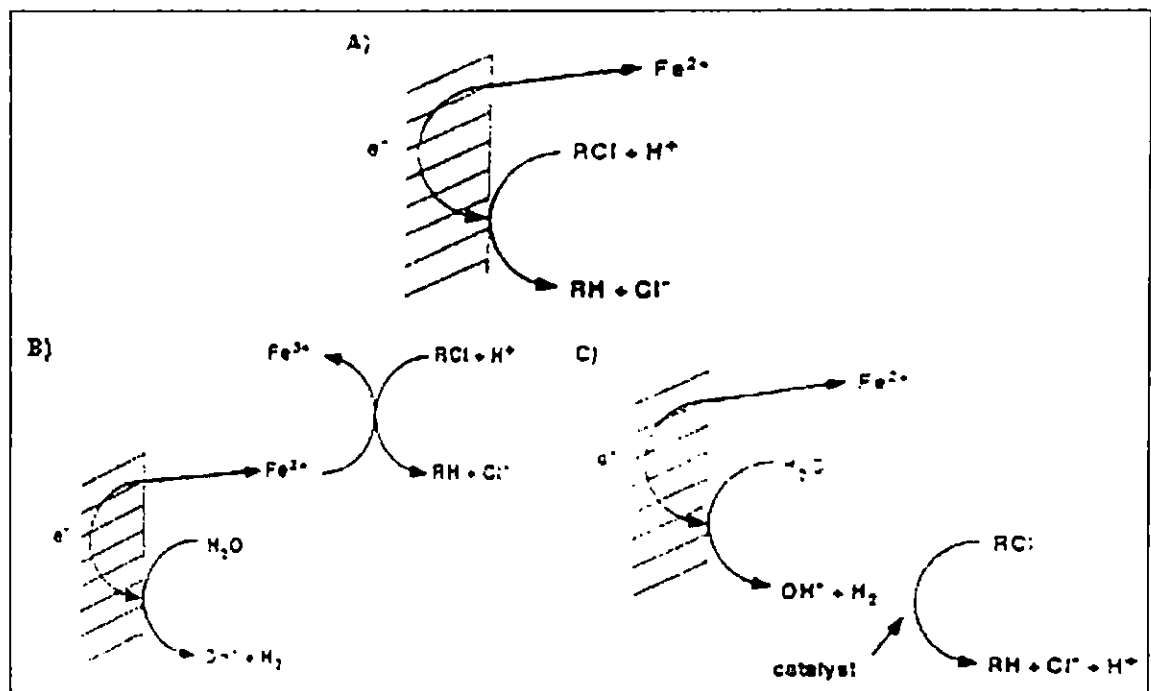


Figure n°4 : les mécanismes de réduction des composés halogénés [35].

La réaction de déshalogénéation a été décrite, comme une série de réactions en cascade [35] :

- Transport de la molécule jusqu'à la surface du métal,
- Adsorption de la molécule à la surface,
- Réaction chimique à la surface,
- Désorption des produits formés,
- Transport des produits vers la solution.

anioniques [41].

V. 2 - Quelques applications

- La réduction des colorants azoïques (rejets des teintureries) par Fe^0 à $pH = 7$ a été décrite par Nam et Tratnyeck, comme une réaction rapide qui conduit à des produits aminés et une décoloration totale [42]. Une photooxydation couplée avec cette réduction les minéralise en CO_2 [43].

- Le Fe^0 en poudre peut faire l'objet de procédés de remplacement de la destruction traditionnelle de certains pesticides organochlorés par incinération, La déchloration du DDT, DDD (1,1-dichloro - 2,2 - bis (p-chlorophenyl) éthane) et DDE (2,2 - bis (p-chlorophenyl) - 1,1 dichloro-éthylène) a été appliquée avec succès par les auteurs, ceci est amélioré par l'ajout du triton qui favorise la solubilité des polluants [44].

- Pour décontaminer une eau polluée par l'atrazine et le parathion par déchloration, le Fe^0 est utilisé en grains fins. Les auteurs ont signalé que le pH de l'eau, jouait un rôle important dans la vitesse de dégradation de ces deux pesticides, ainsi que la concentration initiale du fer [45], [46], [47], [48].

- Une autre étude a montré que la décontamination d'un mélange des triazines suit l'ordre suivant : la simazine, l'atrazine et enfin la propazine, le produit final est le même pour les trois produits ; le 4, 6 -(diamino)-s-triazine [49].

- L'utilisation du fer à la valence zéro en poudre pour dégrader les carbamates comme le carbaryl à pH 7, et température ambiante a été confirmée. Cette dégradation dépend proportionnellement du contact du contaminant avec la surface spécifique du fer [50]. D'autres produits tels que l'oxamyle et le methomyle sont réduits par le Fe^{+2} et le Cu^{+2} [51].

- La dégradation des composés organiques halogénés par le fer métallique est plus rapide quand la concentration initiale de ces composés est grande et est aussi dépendante du type de fer, de la surface spécifique (évaluée par le K_{SA}) et de la réactivité des polluants [40], [52].

- Les bromates (BrO_3^-), chlorates (ClO_3^-) et nitrates (NO_3^-) sont réduits en bromide (Br^-), chlorure (Cl^-) et ammoniac (NH_4^+), selon cet ordre dans des conditions aérobies et de pH neutre par le Fe^0 [53].

- La minéralisation du Méthyle tert-butyl éther (MTBE) par son oxydation en utilisant le Fe^0 est une alternative de la traditionnelle remédiation de l'eau contaminée qui consistait en un transfert de phase seulement. Les auteurs indiquent une dégradation en acétone, et à une phase ultérieure en CO_2 et H_2O , de 99% du composé à un $pH=4$ [54].

- Une étude récente a montré qu'il existe une relation étroite entre le taux de déshalogénéation du trichloroéthène par le fer à la valence zéro, le type du fer et sa surface d'oxydation et le

fractionnement isotopique du contaminant. Ce dernier est un bon indicateur de la réaction de dégradation [55].

- L'étude de la dégradation du trichloroéthylène et du cis dichloroéthylène par du fer commercial a permis à ses auteurs d'émettre l'hypothèse que le transport et la sorption vers les sites réactifs contribuent beaucoup au contrôle de la dégradation des ces produits, en plus du processus du transfert de charge [56].

- De la limaille de fer est utilisée comme filtre pour l'élimination de l'arsenic à des quantités allant jusqu'à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Sa dégradation dépend du volume de chargement de l'eau dans le filtre, les auteurs indiquent que le sulfure favorise l'oxydation du fer [57].

- La dégradation des tetrachlorides carboné (CCl_4s), qui en fonction de la surface spécifique du film oxydant (Fe^{+2}) formé à la surface du Fe^0 , l'adsorption des chromates ainsi que certaines molécules non actives sur ce film inhibent la déchloration de ces composés [58].

- La déchloration et la sorption des pentachlorophénols (PCP) par le fer métallique, l'influence de la sorption dans cette élimination est évidente et cela est due aux échanges d'ions [59].

- La réduction par des grains de fer de deux herbicides, l'alachlore et le metolachlore est aussi possible. Le produit de dégradation est le chlore pour les deux composés avec un taux plus grand pour l'alachlore ou il y a intervention de deux réactions ; l'hydrogénisation et la N- désalkylation alors que pour le metolachlore, il y a déchloration par hydrogénisation seulement [60].

- Une autre technique est utilisée pour décontaminer les eaux souterraines qui consiste à introduire une colonne d'un mélange de sable (qui sert de support) et de fer colloïdal dans les puits. Son efficacité à retenir ces colloïdes est dépendante de la concentration et de l'injection du fer, de leur force gravitationnelle et surtout du flux de l'injection qui doit être plus grand que celui de l'eau pour empêcher les colloïdes de se déplacer [61].

**CHAPITRE II : PRODUITS, MATERIEL ET
METHODES**

I - PRODUITS ET MATERIELS

- Agitateur mécanique (IKA-WERKE.GMBH & CO.KG, IKA RW 20n).
- Spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU model 1240).
- pH metre de type pHSCAN2 (Bioblock Scientific).
- Hexane pour analyse (MERCK).
- H₂SO₄ (MERCK).
- NaOH (MERCK).
- Fer en poudre 100 mesh (Labosi).
- Verreterie courante de laboratoire.

II - Protocole expérimental

II. 1 – Réaction de dégradation en batch

Une quantité de (10, 50) g de fer en poudre 100 mesh est introduite dans une bouteille en verre de 500 ml et lavée par 50 ml d'une solution de H₂SO₄ 0,5 M pendant 10 minutes sous agitation avec l'agitateur mécanique. La solution de lavage est jetée et l'opération renouvelée une seconde fois. Un volume de 1 L d'une solution de pesticides d'une concentration de 0,2 mg.L⁻¹ ou de 0,1 mg.L⁻¹ préparée dans de l'eau distillée est ajouté. Tout juste après, l'électrode du pH - mètre est immergée dans la solution. Dans le cas où le pH est de 2,0 (±-0,1), ce dernier est ajusté et maintenu à ce niveau par ajout de quelques gouttes d'une solution de H₂SO₄ 3M.

Régulièrement, des prélèvements de volumes de 5 ml de cette solution ont été effectués avec une pipette. Ce volume prélevé est introduit dans une fiole jaugée de 250 ml contenant de l'eau distillée et 4 ml d'une solution de NaOH 2,5N. Cette dernière est utilisée afin d'arrêter la réaction de déchloration Une fois que le volume est ajusté à 250 ml, l'échantillon est bien mélangé. Le prélèvement subit alors le protocole expérimental analytique qui va suivre. Chaque expérience a été reproduite trois fois.

II. 1 – Méthode d'analyse

Le volume de 250 ml de la solution aqueuse obtenue après filtration à l'aide d'un filtre en fibre de verre est extrait par, une fois, 25 ml, 15 ml puis 25 ml d'hexane, après avoir agité chaque fois pendant 10 minutes puis dégazé. Les phases organiques sont récupérées dans des erlenmeyers, séchées à l'aide de sulfate de sodium anhydre.

Les résidus du lindane sont dosés par spectrophotométrie UV - Visible. Un balayage spectral d'une solution à 50 mg.L^{-1} a permis de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale du lindane qui est ~~de~~ 203,5 nm.

Par la suite, une série de solutions étalons a été préparée à partir d'une solution mère de lindane à 1 g.L^{-1} dans l'hexane de manière que l'éventail de concentrations soit plus large que celui de la solution inconnue à analyser.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I - Influence de la concentration initiale du pesticide

Dans un premier temps, nous avons essayé d'évaluer l'influence de la concentration initiale en lindane sur le déroulement de la réaction de sa dégradation par le fer à la valence zéro. Pour cela, nous avons testé deux niveaux de concentration 0,1 et 0,2 mg.L⁻¹ pour une même quantité de fer (10g).

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 5. Ils montrent le pourcentage du lindane restant (non dégradé) en fonction du temps de contact avec le fer.

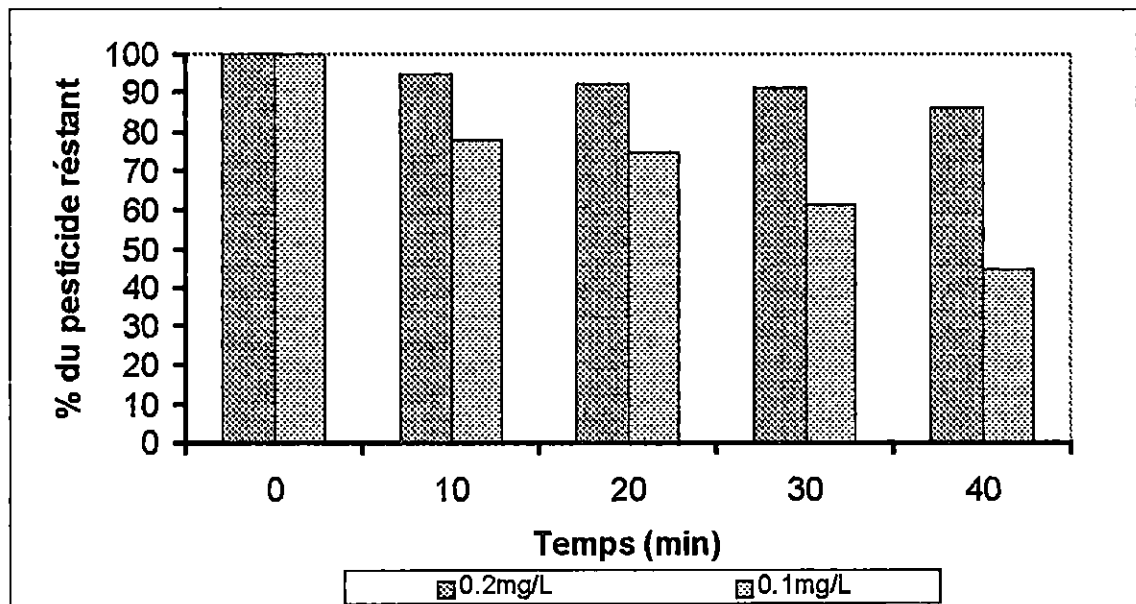


Figure n° 5 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps et de la quantité initiale du pesticide.

L'analyse de ces résultats montrent bien l'efficacité du fer à dégrader ce pesticide et que celle-ci est dépendante de la concentration initiale de ce dernier.

Ainsi, le pourcentage du lindane dégradé passe en 40 minutes de moins 20% pour $C_0=0,2$ mg.L⁻¹ à plus de 50% pour $C_0=0,1$ mg.L⁻¹. Ce constat est largement confirmé par les constantes de vitesse calculées ci - dessus. A ce titre, ces vitesses de déchloration (ou de dégradation) dans un système de batch sont décrites dans la littérature par une équation de pseudo-premier ordre [33] :

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (12)$$

où :

[C] : concentration du composé organique dans la solution en mg.L^{-1} ;

[t] : temps en heures ;

K : constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

Le tracé des courbes $\log (C_0/C)$ en fonction du temps permet de déduire les constantes K. Les coefficients de régression obtenus (figure 6) montrent bien que la dégradation du lindane peut être considérée comme une réaction de pseudo-premier ordre comme cela a été déjà mentionné pour d'autres pesticides [41], [62].

Les constantes K déduites de la figure 6 sont de $0,204 \text{ h}^{-1}$ et $1,128 \text{ h}^{-1}$ pour respectivement $C_0=0,2\text{mg.L}^{-1}$ et $C_0=0,1\text{mg.L}^{-1}$, confirmant la conclusion tirée de la figure 5. La réduction de la concentration du lindane de moitié conduit à une augmentation d'un facteur de 5,5 de la vitesse de dégradation.

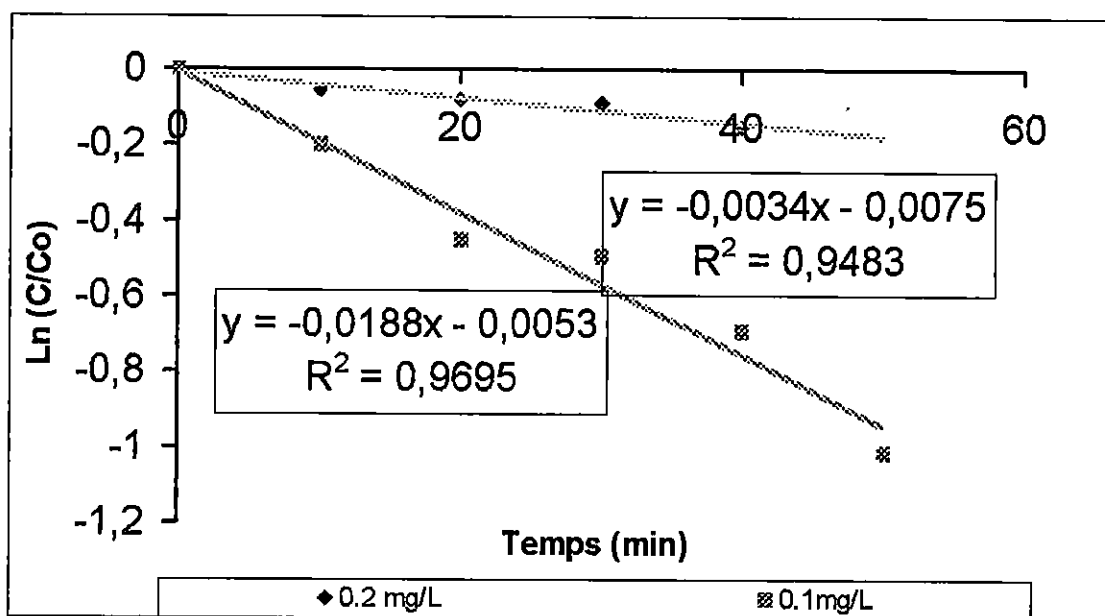


Figure n° 6 : tracé de $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_0 = 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g

II - Influence de la quantité du fer

Pour évaluer l'influence de la quantité de fer sur la vitesse de dégradation du lindane, nous avons réalisé des expériences avec une quantité de 50 g de fer et une concentration initiale de 0,2 mg.L⁻¹. Les résultats de ces expériences ont été comparés à ceux obtenus avec 10 g de fer et la même concentration initiale du pesticide. Les résultats sont illustrés dans la figure 7 et mettent bien en évidence l'influence de la quantité de fer sur la vitesse de dégradation du lindane.

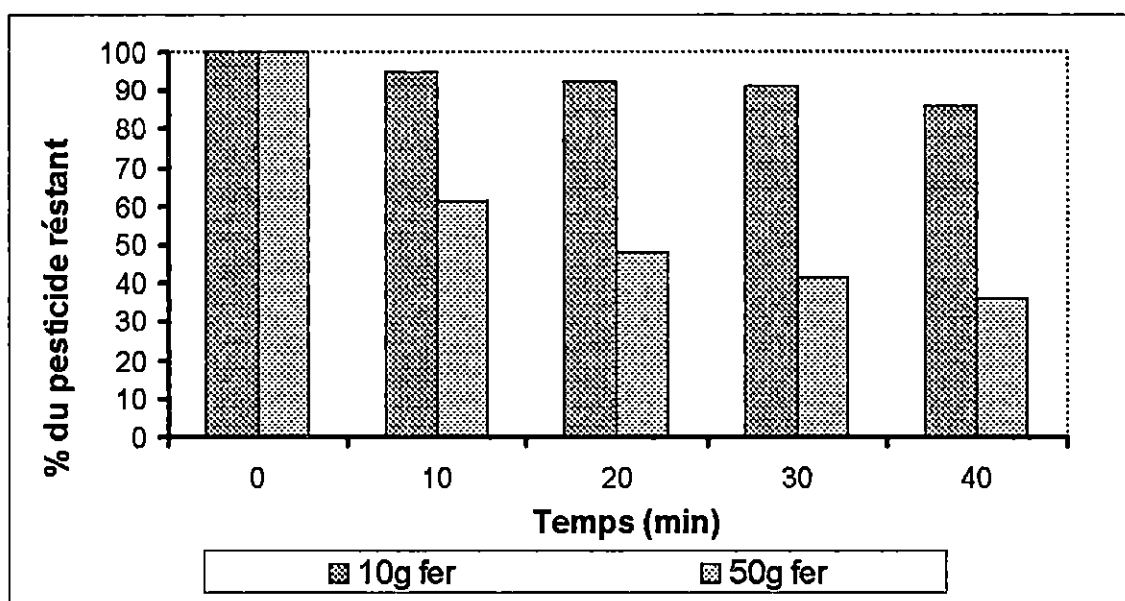


Figure n°7 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps et de la quantité de fer.

Ainsi, plus de 60 % du lindane sont dégradés au bout de 40 mn pour une quantité de 50 g. Alors que 10 g de fer ont dégradé moins de 20 % du lindane au bout du même temps. Ceci est bien visible avec les constantes de vitesse déduites des courbes $\ln C/C_0 = f(t)$ (figure 8).

Elles sont respectivement de 0,204 h⁻¹ et 1,35 h⁻¹ pour 10 g et 50 g de fer. Ainsi le constat que nous pouvons faire est que la vitesse de dégradation du lindane est multipliée par 6,6 quand la quantité de fer est multipliée par 5.

Nous pouvons dire que la déchloration du lindane par le fer est dépendante de la quantité de fer utilisée comme cela a déjà été décrit dans la littérature pour d'autres pesticides [64]. L'augmentation de la quantité de fer augmente la surface de contact et favorise ainsi la vitesse de déchloration des pesticides.

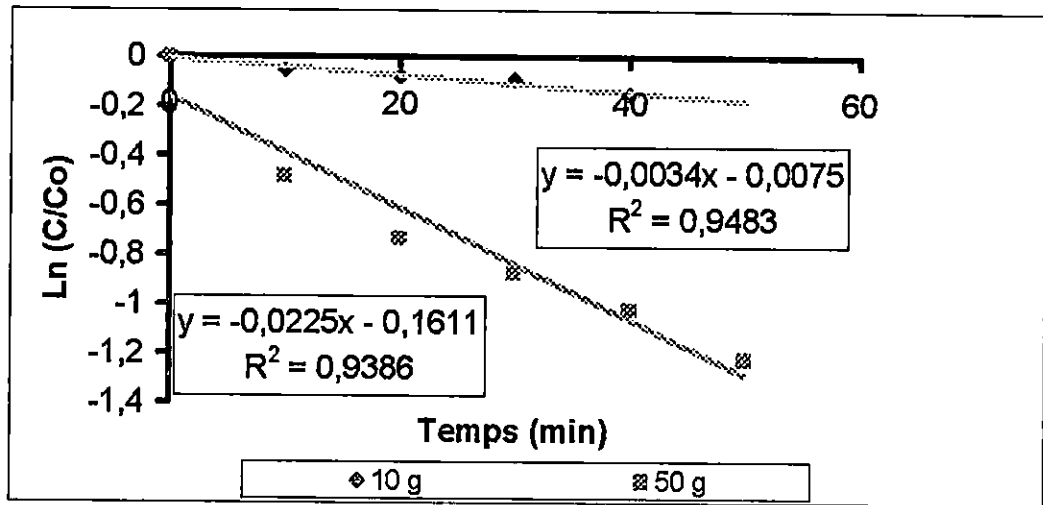


Figure n°8 : tracé de $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g et 50g.

III – Influence du pH de la solution

Pour étudier l'influence du pH de la solution sur la vitesse de dégradation du lindane par le fer, nous avons réalisé des expériences avec une quantité de 10 g de fer et une concentration initiale de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ tout en maintenant le pH de la solution à une valeur de $2 \pm 0,1$, par ajout de H_2SO_4 (3M). Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus avec la même quantité de fer et de lindane mais avec un pH libre. La différence est bien illustrée sur la figure 9 ou nous pouvons noter que la valeur du pH libre s'élève de 3 à 4 en 40 minutes. En second lieu, nous pouvons constater que la quantité du lindane dégradée dépasse 60 % dans le cas où le pH est fixé à une valeur de $2 \pm 0,1$, alors qu'elle est inférieure à 20% dans le cas où il est laissé libre.

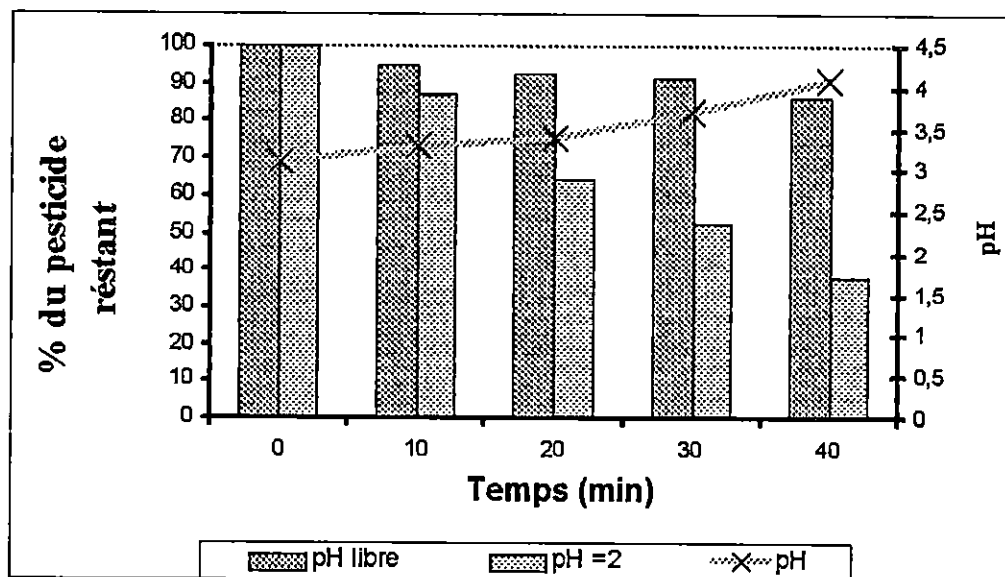


Figure n°9 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps à pH libre et $\text{pH} = 2 \pm 0,1$

Ceci est bien confirmé par les constantes de vitesse déduites de la figure 10 et qui sont respectivement de $0,204 \text{ h}^{-1}$ et $1,47 \text{ h}^{-1}$ pour pH libre et pH $2,0 \pm 0,1$.

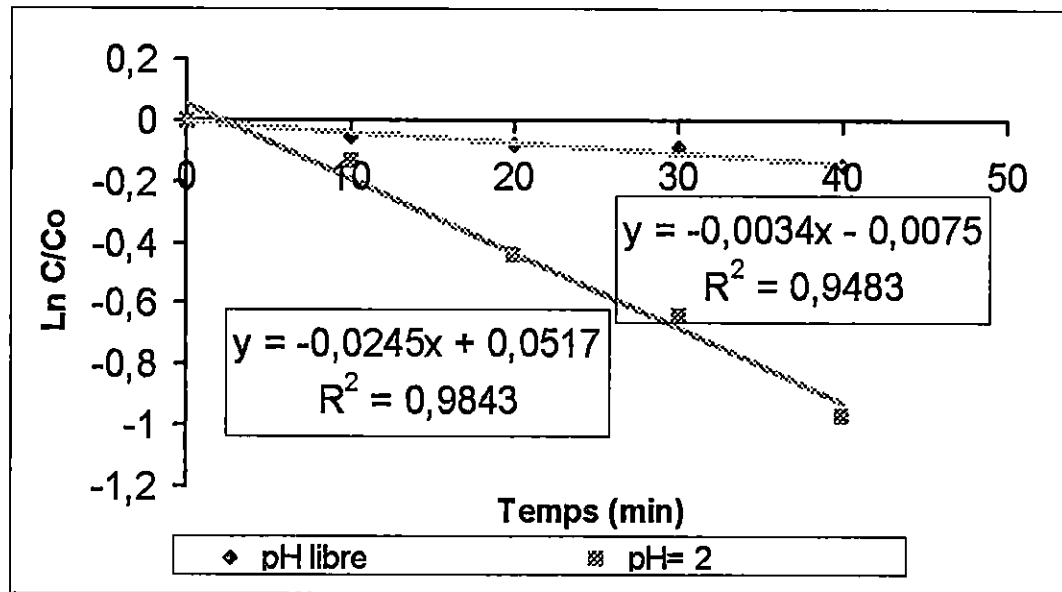
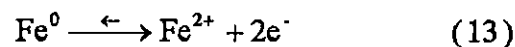
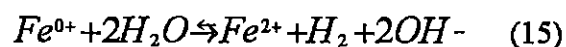
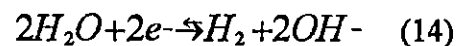


Figure n°10 : tracé de $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g, à pH libre et à pH = 2 ($\pm 0,1$)

Ainsi le maintien du pH de la solution à une valeur de $2 \pm 0,1$, permet de multiplier la vitesse de dégradation par un facteur de 7,2. La réaction de corrosion du fer se caractérise par une dissolution du métal :



De plus, l'eau seule peut servir comme oxydant :



L'équation 14 montre bien que l'oxydation du fer qui conduit à la formation de l'hydroxyde ferrique est le phénomène responsable de l'élévation du pH ; de plus il y a formation de film passif composé de magnétite (Fe_3O_4) qui peut être aussi constitué d'une double couche de Fe_3O_4 et d'une couche externe de Fe_2O_3 [65]. L'existence de ce film ralentit la vitesse de dissolution du fer et par conséquent celui de la réaction.

IV - Influence de la présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Pour évaluer l'influence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur la vitesse de dégradation du lindane par le fer, nous avons réalisé des expériences avec une concentration initiale de 2 mg.L⁻¹ d'H₂O₂. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus précédemment avec les mêmes quantités sans H₂O₂ (10g de fer et 0,2 mg.L⁻¹ de lindane). La figure 11 illustre bien cette comparaison et montre l'influence de la présence de H₂O₂ sur la dégradation du lindane. Aussi, 80% de la quantité initiale du pesticide a été dégradée au bout de 40 mn, alors qu'elle ne dépassait pas les 20% dans l'autre cas.

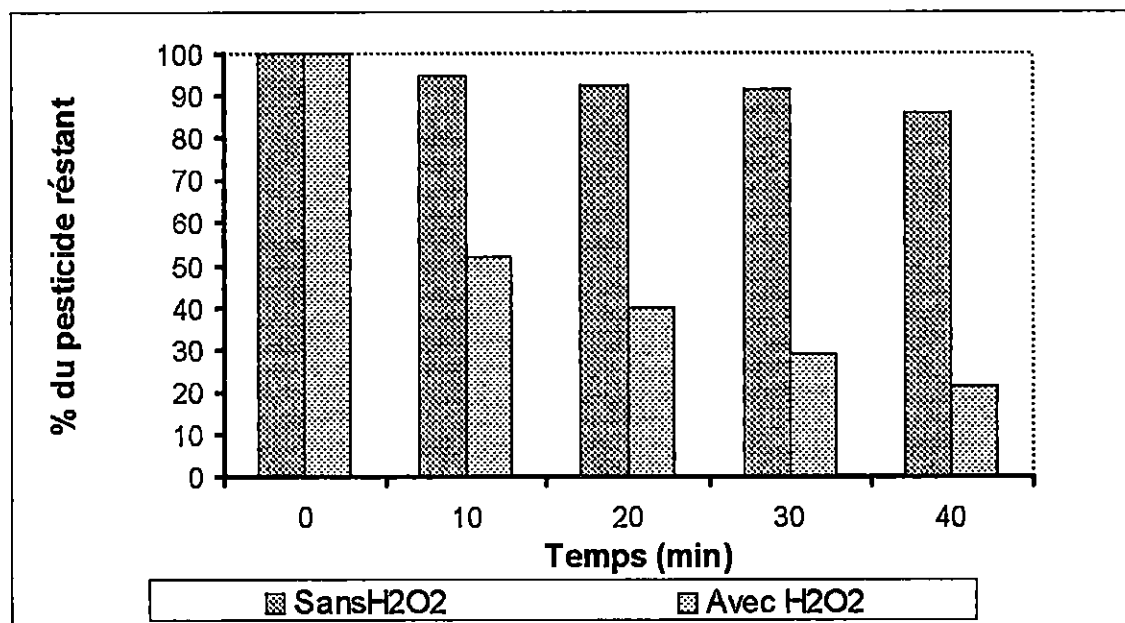
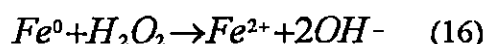


Figure n°11 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps en présence et en absence de H₂O₂

Les constantes de vitesse déduites de la figure 12 illustrent bien ce phénomène. Elles sont respectivement de 2,2 h⁻¹ et 0,204 h⁻¹ avec H₂O₂. Ainsi, l'ajout de 2 mg.L⁻¹ de peroxyde d'hydrogène multiplie la vitesse de dégradation du lindane par un facteur de 10,8.

Cette réaction d'oxydation avancée est connue sous le nom de réaction d'oxydation de type FENTON mais avec le fer à la valence zéro comme catalyseur au lieu de l'ion ferreux Fe⁺². En présence de H₂O₂, Fe⁰ est transformé en Fe⁺² [54]:



L'ion Fe^{+2} peut alors réagir avec H_2O_2 dans une réaction traditionnelle d'oxydation avancée :

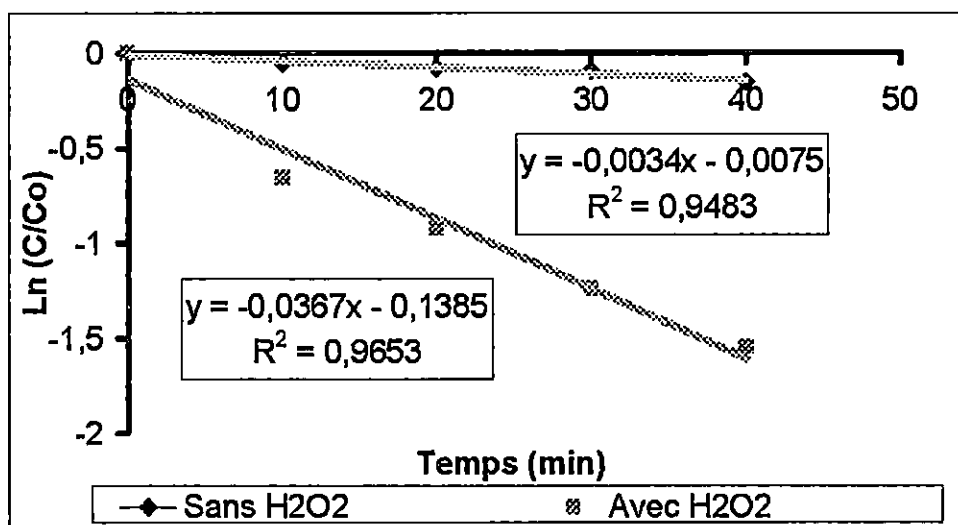
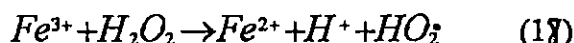
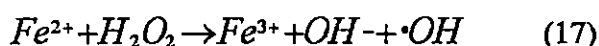
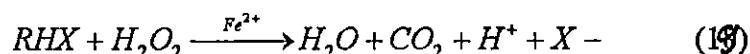


Figure n°12 : tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g, en présence et en absence de H_2O_2 à 2 mg.L^{-1}

Comme présenté dans la réaction 16, l'ion ferreux réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour former un produit extrêmement fort, le radical hydroxyle, qui est capable d'oxyder un grand nombre de produits organiques. La réaction FENTON est de plus en plus appliquée dans le traitement des eaux contaminées.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène permet de tirer le maximum d'avantage du produit de corrosion du fer, Fe^{2+} . Les réactions qui se déroulent durant l'oxydation du contaminant sont nombreuses; comme le montre l'équation 18. Le contaminant (RHX), H_2O_2 , l'ion ferreux, comme catalyseur, sont consommés pour produire de l'eau et du dioxyde de carbone. RHX représente un composé organique et X représente un halogène (tel que le chlorure) [63] :



De nos jours, le procédé FENTON est de plus en plus utilisé dans la décontamination des eaux polluées par les phénols, formaldéhyde, pesticides...etc [46], [55], [66].

Conclusion

La dépollution des eaux contaminées par le lindane, qu'elles soient usées, superficielles, ou souterraines repose sur des techniques physico – chimiques qui sont soit coûteuses (adsorption sur charbon actif, rétention membranaire) ou bien incomplètes (oxydation par l'ozone). L'utilisation du fer à la valence zéro pour sa dégradation est une méthode récente et d'avenir qui consiste en une déchloration du pesticide en rendant facile sa biodégradabilité et son caractère de persistance éliminée par l'élimination des atomes d'halogène.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'efficacité du traitement est dépendante de plusieurs paramètres :

- Le taux de dégradation du lindane est d'autant plus grand que sa concentration initiale est faible ou que la quantité de fer est grande, et cela est du à l'augmentation des sites de réaction entre le fer et le pesticide.
- Le pH acide facilite les échanges protons- chlore entre le pesticide et la solution. L'évite aussi la formation du film passif de magnétite (Fe_3O_4) et d'hématite (Fe_2O_3)
- La réaction du type Fenton obtenue par l'ajout de H_2O_2 active au maximum le processus de dégradation en donnant naissance à un oxydant très fort, le radical hydroxyle qui permet de s'affranchir du maintien du pH à des valeurs faibles tout en accélérant la vitesse de déshalogénéation.

Étant donnée que les concentrations dans les eaux réelles sont d'un ordre résiduaire, ces résultats nous laissent très optimistes quant au traitement des eaux contaminées par le lindane, et cela laisse même à espérer une décontamination *in situ* de certains milieux marins abrités ou la pollution n'est pas diluée. Il reste à optimiser les paramètres de la réaction Fenton (ratio fer / H_2O_2), poursuivre l'étude sur des eaux synthétiques afin de voir l'influence des différents composants (matière minérale, matière organique) sur la vitesse de la réaction et surtout déterminer les produits de dégradation du procédé par CPG couplée à une spectrométrie de masse.

Bibliographie

[1] : Boussahel. R., (2003), Le problème des pesticides dans les eaux potables : origine, impact et gestion. Proceeding des Journées Techniques sur les Eaux du Sud, El oued 19 et 20 mai, 09-13.

[2] : Vaillant J. R., (1973), Protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution, contrôles de déversement d'eau polluée, édition Eyrolles, 403 pp.

[3] : <http://www.parl.gc.ca/infocom/doc/36/2/envi/studies/reports/envi01/04-toc-f.htm>.

« Un choix judicieux s'impose pour protéger la santé et l'environnement »

[4] : GrosClaude G., (1999), Un point sur l'eau, usages et polluants, INRA, 208 pp.

[5] : <http://www.menv.gouv.qc.ca/pesticides/guide.htm>.

« Guide de classement des pesticides par groupe chimique »

[6] : <http://www.assoc.wanadoo.fr/erb/colqP8.htm>.

« Dangers des pesticides pour les organismes aquatiques ».

[7] : <http://www.inra.fr/actualites/NATURE/pdf/pesticif.pdf>.

« La lutte contre la pollution des eaux par les pesticides, limiter les apports, réduire les fuites »

[8] : <http://www.senat.fr/rap/102-215-1/102-215-118.html>.

« Rappel 215, tome 1 (2002-2003), office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et techniques »

[9] : http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/GDWQ/Sammury_tables/tab2c.htm

[10] : <http://www.cieau.com/toutpubl/sommaire/texte/contenu/531.htm>.

« La qualité de l'eau du robinet, les grandes questions, les pesticides, les normes »

[11] : <http://www.senat.fr/rap/102-215-1/102-215-144.html>.

« Rappel 215, tome 1 (2002-2003), office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et techniques »

[12] : <http://www.assoc.wanadoo.fr/erb/colqP3.htm>.

« Pesticides dans les eaux : les difficultés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine »

[13] : Roques H., (1990), Fondement théorique du traitement chimique des eaux, Vol II, technique et documentation-Lavoisier, Paris, 904 pp.

[14] : <http://www.oieau.fr/eaudoc/pdf/phytoSan.pdf>.

« Les sous-produits de dégradation des produits phytosanitaires »

[15] : [http:// : www.gls.fr/pdf/memotec8-Eliminationpesticides.pdf](http://www.gls.fr/pdf/memotec8-Eliminationpesticides.pdf).

« L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable ».

[16]: [http:// : www.lenntech.com/francais/traitementdeseaux/osmose inverse.htm](http://www.lenntech.com/francais/traitementdeseaux/osmose inverse.htm).

« Traitement de l'eau : osmose inverse »

[17]: Boussahel R., Montiel A., Baudu M., (2002), Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration, *Desalination*, **145**, 109–114

[18]: [http : //: www.brollagency.com/fr/cpv/vigneux.htm](http://www.brollagency.com/fr/cpv/vigneux.htm).

« Ultrafiltration à Vigneux sur Seine »

[19] : Boussahel R., Boulanda S., Moussaoui K. M., Baudu M, Montiel A., (2001), Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC, *Water Research*, **36**, 1909–1911.

[20] : Boussahel R., Bouland S., Baudu M., Montiel A.,(2001), Extraction en phase solide de certains herbicides présents dans l'eau, *Journal Européen d'Hydrologie*, **33**, 75 – 82.

[21] : Tranchant J., (1995), Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 4^{ème} édition, MASSON, Paris, 700pp.

[22]: Fournier J., (1988), chimie des pesticides, édition des Trois Moutiers, Vienne, 315 pp.

[23]: Baugh P. J., (1993), Gas chromatography (a practical approach), IRL Oxford University Press, London, 426 pp.

[24]: Snyder L.R., Kirland J.J., Glajch J.L., (1997), Practical HPLC, method development, 2nd édition, John Wiley and Soon, 765 pp.

[25] : [http://:www.nrtee-trnee.ca/fre/programms/current_programms/health/lindane_f.pdf](http://www.nrtee-trnee.ca/fre/programms/current_programms/health/lindane_f.pdf)

« Etude de cas sur le lindane, TRNEE ; programme sur la santé, l'environnement et l'économie »

[26] : [http:// :www.ksurf.net/~pollution2000/pollution_de_l.htm](http://www.ksurf.net/~pollution2000/pollution_de_l.htm).

« Pollution de l'air intérieur, habitat et santé »

[27] : (zzRhône-poulenc agronomie (1986), Lindane ; dossier d'information,

[28] : [http:// :www.cec.org/files/pdf/pollutants/lindddd_fr.pdf](http://www.cec.org/files/pdf/pollutants/lindddd_fr.pdf).

« Document de décision sur le lindane, commission de coopération environnementale, 19 Avril 2000 »

[29] : Rodier J., (1996), Analyse de l'eau ; eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition, DUNOD, Paris,

[30] : <http://www.pic.int/fr/DGD/LindaneFR.doc>.

« Programme conjoint FAO/PNUE pour l'application de la procédure d'information et de consentement préalable, Documents d'orientation des décisions, lindane, Rome – Genève, 1996»

[31]: http://www.hc-sc.gc.ca/food-aliment/Friia-raaii/ip-pi/codex/pdf/e_cl04_03.pdf

« Codex alimentarius commission, 2003 ».

[32]: Cantrell K.J., Kaplan D.I. & Gilmore T.J. (1997), Injection of colloidal Fe⁰, particles in sand with shear - thinning fluids, *Journal of Environmental Engineering*, August, 786 - 791.

[33]: Wust W.F., Kober R., Schlicker O. & Dahmke A. (1999), Combined zero and first order kinetic model of the degradation of TCE and cis - DCE with commercial iron, *Environ. Sci. and Technol.*, 33, 4304 - 4309.

[34]: Bigg T., Judd J., (2000), Zero valent iron for water treatment, *Environmental Technology*, 21, 661-670.

[35]: Matheson J., Tratnyek P. G., (1994), Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. and Technol.*, 28, 2045-2053.

[36]: Siantar D.P., Schreier C.G. & Reinhard M. (1996), Treatment of 1, 2 - dibromo - 4 - chloropropane and nitrate contaminated water with zero - valent iron or hydrogen / palladium catalysts, *Water Research*, 30 (10), 2315 - 2322.

[37]: Tratnyek P.G., (1996), Putting corrosion to use: remediating contaminated groundwater with zero valent metals, *Chemistry and Industry*, July, 499-503.

[38]: Weber E.J. (1996), Iron mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism, *Environ. Sci. and Technol.*, 30 (2), 716 - 719.

[39]: Reardon E.J. (1998), Anaerobic corrosion of granular iron: measurement and interpretation of hydrogen evolution rates, *Environ. Sci. and Technol.*, 29 (12), 2936 - 2945.

[40]: Powell R.M. & Puls R.W. (1997), Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zero valent state iron, *Environ. Sci. and Technol.*, 31, 2244 - 2251.

[41]: Tratnyek P.G., Johnson T.L., Scherer M.M. & Eykholt G.R. (1997), Remediating groundwater with zero - valent metals : chemical considerations in barrier design, *Groundwater Monitoring and Remediation*, XVII (4), 533 - 554.

[42]: Sayles D.G., You G., Wang M. & Kupferle M.J. (1997), DDT, DDD and DDE dechlorination by zero valent iron, *Environ. Sci. and Technol.*, 31, 3448 - 3454.

[43]: Sangkil N., Tratnyek P. G., (1999), Reduction of azo dyes with zero-valent iron, *Water Research*, 34, 1837-1845.

[44]: Wu F., Deng N., Hua H., (2000), Degradation mechanism of azo dye C.I reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, *Chemosphere*, 41, 1233-1238.

[45]: Sayles D.G., You G., Wang M. & Kupferle M.J. (1997), DDT, DDD and DDE dechlorination by zero valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3448 - 3454.

- [46]: Singh J., Shea L.S., Hundal L.S., Comfort S.D., Zhang T.C. & Hage D.S., (1998), Iron – enhanced remediation of water and soil containing atrazine, *Weed Science*, 46, 381 - 388.
- [47]: Ghauch A., Rima J., Amine C. & Martin - Bouyer M. (1999), Rapid treatment of water contaminated with atrazine and parathion with zero - valent iron, *Chemosphere (Oxford)*, 39 (8), 1309 - 1315.
- [48]: Monson S.J., Ma L., Cassada A. & Spalding R.F. (1998), Confirmation and method development for chlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe⁰, *Analytica Chimica Acta*, 373, 153 - 160.
- [49]: Dombek T., Dolan E., Schultz J. & Klarup D. (2001), Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions, *Environmental Pollution*, 111, 21 - 27.
- [50]: Ghauch A., Suptil J., (2000), Remediation of s-triazines contaminated water in laboratory scale apparatus using zero-valent iron powder, *Chemosphere*, 41, 1835-1843.
- [51]: Ghauch A., Gallet C., Charef A., Rima J., Martin – Bouyer M. (2001), Reductive degradation of carbaryl in water by zero valent iron, *Chemosphere*, 42, 419-424.
- [52]: Stratiimann T.J., Stone A.T., (2001), Reduction of carbamate pesticides oxamyl and methomyl by dissolved Fe⁺² and CuI¹⁺, *Environ. Sci. and Technol.*, 35, 2461-2469.
- [53]: Johnson T.L. Scherer M.M., Tratnyek P.G., (1996), Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, *Environ. Sci. and Technol*, 30, 2634-2640.
- [54]: Westerhoff P., (2003), Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe⁰), *Journal of Environmental Engineering*, January, 10 - 16.
- [55]: Bergendahl, J. A., Thies T.P., (2004), Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron, *Water Research*, 38, 327-334.
- [56]: Slater G.F., Sherwood Lollar B., Allen King R., O'Hannesin S., (2002), Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero- valent iron: influence of surface treatment, *Chemosphere*, 587-596.
- [57]: Wust W.F., Kober R., Schlicker O. & Dahmke A. (1999), Combined zero and first order kinetic model of the degradation of TCE and cis - DCE with commercial iron, *Environ. Sci. and Technol*, 33, 4304 - 4309.
- [58]: Nikolaidis N.P., Dobbs G.M., Lackovic J.A., (2003), Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modelling studies, *Water Research*, 37, 1417-1425.
- [59]: Johnson T.L. *et al*, (1998), Degradation of carbon tetrachloride by zero valent iron metal: complexation effects on the oxide surface, *Journal of Contaminant Hydrology*, 29, 379-389.
- [60]: Kim Y., Carraway E. R., (2000), Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons, *Environ. Sci. and Technol*, 34, 2014 -2017.
- [61]: Eykholt G.R., (1998), Dechlorination of the chloroacetanilide herbicides alachlor and metolachlor by iron metal, *Environ. Sci. and Technol*, 32, 1482-1487.

[62]: Kaplan D.I., Cantrelle K.J., Wiestma T.W. & Potter M.A. (1996), Retention of zero - valent iron colloids by sand columns: application to chemical barrier formation, *J. Environ. Qual.*, 25, September-October, 1086 - 1094.

[63]: Boussahel R., Welte B., Baudu M., Moussaoui K. M., Montiel A. (2001), Removal of chlorinated pesticides from water by zero - valent iron, *The Second European Workshop on Water, Air and Soil treatment by advanced Oxidation Technologies: Innovative and Commercial Applications*, February 28 - March 2, Poitiers, France.

[64]: Nam S. & Tratnyek P.G. (2000), Reduction of azo dyes with zero - valent iron, *Water Research*, 34 (6), 1837 - 1845.

[65]: Zawaideh L.L. & Zhang T.C. (1998), The effect of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe^0 - water systems, *Water Science Technology*, 38 (7), 107 - 115.

[66]: Liao. C.H., Kang S.F., Hsu Y.W. (2003), Zéro valent iron reduction of nitrate in the presence of UV light, organic matter and hydrogen peroxide, *Water research*, 17, 4109-4118.

Liste des tableaux et figures

Tableau n°1 : Description des principaux groupes chimiques de pesticides.	5
Tableau n° 2 : Les valeurs guides de l'OMS de quelques pesticides.	7
Tableau n° 3 : Caractéristiques physicochimiques du lindane.	13
Figure n° 1 : La contamination des milieux aquatiques par les pesticides.	6
Figure n° 2 : Photographie au microscope électronique d'un grain de charbon actif à base de noix de coco. PICA France.	9
Figure n°3 : les structures simple et détaillée du lindane.	12
Figure n°4 : les mécanismes de réduction des composés halogénés.	18
Figure n°5 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps et de la quantité initiale du pesticide.	25
Figure n°6 : tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_0=0,1\text{mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g.	26
Figure n°7 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps et de la quantité de fer.	27
Figure n°8 : tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g et 50g.	28
Figure n°9 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps à pH libre et $\text{pH} = 2 \pm 0,1$.	28
Figure n°10 : tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g, à pH libre et à $\text{pH} = 2 (\pm 0,1)$.	29
Figure n°11 : comparaison de l'évolution des quantités restantes du pesticide en % en fonction du temps en présence et en absence de H_2O_2 .	30
Figure n°12 : tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, quantité de fer = 10g, en présence et en absence de H_2O_2 à 2 mg.L^{-1} .	31