UTILISATION DU FER A LA VALENCE ZERO POUR L'ELIMINATION DE CERTAINS PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES PRESENTS DANS LES EAUX DE REJET

R. BOUSSAHEL[1], B. WELTE[2], M. BAUDU[3], A. MONTIEL[2]

[1]Hôpital Central de l'Armée. Service de Toxicologie BP 244 Kouba 16050 Algérie.
Fax : 021 54 52 38 Email : r_boussahel@yahoo.fr

[2]Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris (SAGEP),9 rue Schoelcher 75014 Paris, France.

[3]Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences,123 Avenue Albert Thomas 87060 Limoges, France.

INTRODUCTION:

Les pesticides sont devenus un outil incontournable de l'agriculture moderne. Leur utilisation à une grande échelle et parfois abusive a généré des pollutions inquiétante de l'environnement en général et des eaux souterraines et de surface en particulier. Compte – tenu du danger qu'ils présentent pour la santé humaine (certains d'entre eux sont suspectés d'être cancérigènes et / ou mutagènes) leurs résidus dans les eaux potables ont été sévèrement limités par les instances sanitaires internationales. Ces contraintes ont obligé les producteurs d'eau potable à insérer dans leur filières de traitement des procédés d'élimination de ces polluants. Le charbon actif en poudre (CAP) ou en grains (CAG) est largement utilisé pour ses capacités adsorbantes. Très efficace avec les produits apolaires, il l'est beaucoup moins avec les produits polaires (1). On utilise aussi l'ozone qui dégrade ces composés par oxydation. Il doit être couplé à un filtre en CAG pour affiner le traitement (2). Ces polluants sont aussi éliminés par des techniques membranaires telles que l'ultrafiltration couplée au CAP (3) ou la nanofiltration (4). L'élimination de ces contaminants par la réduction chimique avec du fer à la valence zéro est de plus en plus citée dans la littérature. Ainsi, la dégradation de certains herbicides de la famille des s – triazines est décrite comme une réaction rapide de déshalogénation et / ou de désalkylation (5), (6), (7). Les capacités réductrices de ce métal ont aussi été montrées pour certains pesticides organochlorés (8), de même que pour certains herbicides (9) ou carbamates (10). En présence d'eau la réduction du composé organique chloré est la suivante :

$$Fe^{0} + RCl + H^{+} \rightarrow Fe^{2+} RH + Cl^{-} \qquad (1)$$

Dans une récente étude nous avons mis en évidence l'efficacité de ce métal dans la dégradation de certains pesticides organochlorés (lindane, heptachlore, DDE, DDT, endosulfan). Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de déchloration est proportionnelle à la surface spécifique du fer et aussi dépendante du pH de la solution (11). L'objectif de la présente étude est d'explorer ces mêmes capacités réductrices pour trois pesticides organophosphorés (diazinon, malathion et parathion méthyl).

MATERIEL ET METHODES

Le fer en poudre 100 mesh pur, à 99% utilisé lors de cette étude a été acquis chez Labosi. L'acide sulfurique Normapur à 95 % (Prolabo), de l'hydroxyde de sodium (NaOH) de chez Merck et du coton en verre (Prolabo) ont été aussi utilisés. L'eau distillée est produite dans le laboratoire sur un appareil Elix (Millipore). Le méthanol et l'acétate d'éthyle de qualité HPLC ont été acquis respectivement chez Prolabo et SDS. Les étalons de pesticides purs (diazinon, malathion et parathion méthyl) et le bromophos éthyl (étalon interne) ont été acquis chez Cluzeau.

Une quantité de 10 g de fer en poudre 100 mesh est introduite dans une bouteille en verre de 1 litre est lavée par 50 ml d'une solution de H_2SO_4 0,5 M pendant 10 minutes sous agitation avec un barreau aimanté. La solution de lavage est jetée et l'opération renouvelée une seconde fois. Un volume de 1 L d'une solution de pesticides de concentration de 200 $\mu g.L^{-1}$ 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 nous avons travaillé à un pH de 4 ($\pm$ 0,2), ce dernier est ajusté et maintenu à ce niveau par ajout de quelques gouttes d'une solution de H_2SO_4 3M.

Régulièrement, des prélèvements de volumes de 5 ml de cette solution sont effectués avec une pipette jetable de 10 ml. Ce volume prélevé est introduit dans une fiole jaugée de 1 litre contenant de l'eau distillée et 8 ml d'une solution de NaOH 2,5N. Cette dernière est utilisée afin d'arrêter la réaction de dégradation par le fer. Une fois que le volume est ajusté à 1 litre, l'échantillon est bien mélangé . Les pesticides restants (non dégradés) sont d'abord extraits de l'eau par SPE et ensuite analysés par CPG / NPD (12).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les expériences initiales ont été mené sans intervention sur le pH de la solution à traiter. Les résultats obtenus montrent que :

- le parathion méthyl se dégrade rapidement, sa concentration chute sous les 10% de la concentration initiale au bout des 20 premières minutes,
- la dégradation du malathion est moins rapide, sa concentration atteint 20% de la concentration initiale au bout de 3 heures,
- le diazinon est la molécule la plus lente à se dégrader, seuls 40% de la concentration initiale sont éliminés au bout de 3 heures,
- le pH de la solution a augmenté durant les 10 premières minutes (de 4,0 à 6,1) et puis a diminué doucement tout le long du temps restant jusqu'à atteindre une valeur finale de 5,3.

Dans une deuxième étape, nous avons travaillé à un pH plus acide afin d'essayer d'améliorer les vitesses de dégradation de ces molécules et en particulier celle du diazinon. Le pH a été maintenu autour de la valeur de 4,0 $\pm$ 0,2 par ajout d'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont été très remarquables. Les concentrations du parathion méthyl et du diazinon ont atteint des valeurs inférieures à 10% de leurs concentrations initiale au bout de 10 minutes. Le malathion a mis 20 minutes pour atteindre ce niveau de dégradation. Au bout de 30 minutes de traitement, seul ce dernier pesticide est encore détecté (concentration inférieure à 10 % de la concentration initiale).

Les coefficients de corrélation obtenus pour courbes log (C_r /C_0) = $f(t)$ dans le cas les deux expériences montrent que, comme pour les pesticides organochlorés (11), la dégradation des molécules organophosphorés étudiées par les fer à la valence zéro est une réaction de pseudo - premier ordre (tableau I). D'autre part, les constantes de vitesse de pseudo - premier ordre calculées pour ces pesticides montrent d'une façon très remarquable l'influence du pH de la solution traitée sur les vitesses de dégradation. Ainsi, cette constante est multipliée par 2,7 pour le parathion méthyl, par 13,4 pour le malathion et par 87 pour le diazinon.

Tableau I : constantes k de vitesse de pseudo - premier ordre calculées pour les pesticides organophosphorés.

	k (h^{-1})	**R^2**	**k (h^{-1}) à pH = 4**	**R^2**
Parathion méthyl	4,374	0,84	11,86	0,92
Diazinon	0,192	0,87	16,72	0,97
Malathion	0,493	0,99	6,62	0,98

Les mécanismes de dégradation des pesticides organophosphorés par le fer à la valence zéro n'ont pas été décrits dans la littérature. D'autre part, l'absence de l'atome de chlore (ou d'un autre halogène) dans ces molécules fait que nous n'avons plus affaire à une réaction de déshalogénation mais plutôt à des réactions de nitro - réduction et de désalkylation réductive.

La dégradation du parathion méthyl peut-être assimilée aux réactions de nitro - réduction abiotiques des groupes nitro - aromatiques déjà abordés dans la littérature (13).

La réduction du groupement nitro caractéristique des composés explosifs tels que le TNT par le fer en milieu acide a été déjà décrite en 1996 par Tratnyek (14). Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par l'élévation du pH durant l'étape de dégradation de ce pesticide. Grâce à sa stabilité en milieu acide et neutre comme tout les esters aryliques, cette molécule a été la moins influencée par l'abaissement du pH de la solution traitée.

D'autres voies de dégradation possibles du parathion méthyl peuvent être suggérées à savoir la désalkylation réductive par perte de un ou des deux groupements méthyl en même temps.

En s'inspirant des métabolites du malathion, les principales voies de dégradation de ce pesticide qui peuvent être proposées sont des réactions de désalkylation réductives, par la perte de groupements méthyl et / ou éthyl. La déséthylation qui se traduit par la formation d'acides organiques peut expliquer le phénomène de l'abaissement du pH de la solution traitée que nous avons constaté lors des premiers essais (figure 1). Le passage à un pH de 4 a favorisé la protonation de cette molécule et accéléré sa dégradation.

Compte-tenu de la configuration de la molécule du diazinon, les seules voies de dégradation de ce pesticide qui peuvent être avancées sont des réactions de désalkylation réductives par la perte de groupements méthyl et / ou éthyl. La protonation de la molécule à pH 4 a affaiblit certaines liaisons ce qui s'est traduit par une accélération très remarquable de la vitesse de dégradation de ce pesticide.

CONCLUSION

La réduction chimique par le fer à la valence zéro est un procédé prometteur dans le traitement des eaux contaminées par des pesticides organophosphorés. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que le processus de dégradation des molécules étudiés est plus rapide et plus efficace à un pH acide. Compte tenu de l'absence de l'atome de chlore (ou d'un autre halogène) dans ces molécules, les principaux mécanismes de dégradation suggérés sont des réactions de nitro – réduction et de désalkylation réductive.

Cette étude montre l'intérêt pratique et économique de l'utilisation du fer à la valence zéro dans la décontamination in situ des eaux polluées par de tels pesticides.

BIBLIOGRAPHIE

1. MONTIEL et B.WELTE, L'affinage de l'eau par filtration sur charbon actif en grains. Les contraintes imposées par cette étape de traitement, *Sources et Ressources*, N° 4, pp. 25 – 30, (1997).
2. D. CLERET, TSM, N° 2, 54 – 56, (1999).
3. J.P. DUGUET, F. BERNAZEAU et A. BRUCHET, *XIXst International Water Suply Association Congres and Exibition " water and the environment " : a commun cause*, Budapest, 1 – 5, (1993).
4. R. BOUSSAHEL, M. BAUDU et A. MONTIEL, *TSM*, N° 4, pp. 49-53, (2001).
5. GHAUCH, J. RIMA, C. AMINE et M. MARTIN - BOUYER, *Chemosphere (Oxford)*, vol. 39, N° 8, pp. 1309 – 1315, (1999).
6. GHAUCH et J. SUPTIL, *Chemosphere*, N° 41, pp. 1835 – 1843, (2000).
7. T. DOMBEK, E. DOLAN, J. SCHULTZ et D. KLARUP, *Environmental Pollution*, N° 111, pp. 21 – 27, (2001).
8. D. G.SAYLES, G. YOU, M. WANG et M. J. KUPFERLE, *Environ. Sci. Technol.*, N° 31, pp. 3448 – 3454, (1997).
9. G. R. EYKHOLT et D. T. DAVENPORT, *Environ. Sci. Technol.*, N° 32, pp.1482-1487, (1998).
10. T. J. STRATHMANN et A. T. STONE, *Environ. Sci. Technol.*, N° 35, pp. 2461-2469, (2001).
11. R. BOUSSAHEL, B. WELTE, J. AYELE, M. BAUDU, K.M. MOUSSAOUI et A. MONTIEL**,** *The Sixth International Conference and Exibition on Potable Water Management & Water treatment Technolgies*, 21-23 February, Cairo – Egypt, pp. 221 – 229,(2001).
12. R. BOUSSAHEL, S. BOULAND, K. M. MOUSSAOUI et A. MONTIEL**,** *23rd International Symposium on Chromatography*, 1st-5 st October, Olympia London – Great Britain, p. 122, (2000).
13. P.G. TRATNYECK et D. L. MACALADY, *J. Agric. Food Chem.*, N° 37, pp. 248 – 254, (1989).
14. P.G. TRATNYECK, *Chemistry and Industry*, July, pp. 499 – 503, (1996).