



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

**Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement
(LSTE)**

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

M^{elle} LAMARA MAHAMMED SALIMA

**Ingénieur d'Etat en Traitement des eaux et fluides industriels
de l'Université de Boumerdès**

**Pour l'obtention du titre de
Magister En Génie de l'Environnement**

Option : Génie de l'Environnement

Thème

***DEGRADATION DU
TRICHLORO-1,1,1 BIS-(P-CHLOROPHENYL)-2,2 ETHANE (DDT)
PERIME PAR VOIE CHIMIQUE***

Soutenu le 30 Novembre 2005 devant le jury d'examen :

Présidente :	M ^{me} N. BELHANECHÉ	Professeur ENP
Rapporteurs :	M ^{me} D. HARIK	Maître de conférences ENP
	M ^r R. BOUSSAHEL	Docteur HCA
Examineurs :	M ^{me} O. HAOUCHINE	Chargée de Cours ENP
	M ^r H. LOUNICI	Maître de Conférences UMMTO
	M ^r A. NAMANE	Chargé de Cours ENP
Invité :	M ^r M. MAMMAR	Professeur HCA

ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Service de Toxicologie de l'Hôpital Central de l'Armée. Que Monsieur le Professeur Mohamed Mammar reçoive ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son équipe.

Je remercie chaleureusement Madame Djamila Harik et Monsieur Rachdi Boussahel pour l'encadrement de mes travaux et leur suis très sincèrement reconnaissante de la confiance qu'ils ont su me témoigner. Je les remercie également pour leurs conseils et remarques qui ont contribué à améliorer ce travail, ainsi que pour leurs encouragements.

Je souhaite exprimer à Madame N. Belhaneche, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) toute ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également madame O. Haouchine, chargée de cours à l'ENP, Monsieur A. Naamane chargé de cours à l'ENP, et Monsieur H. Lounici, Maître de Conférences à l'Université de Tizi -Ouzou d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Sommaire

Introduction

Chapitre I

	I	2
Généralités.....		2
I. 1 Définition des pesticides.....		2
I. 2 production et utilisation des pesticides.....		3
I. 3 Définition des pesticides périmés.....		4
I. 4 Dangers liés aux pesticides		5
I. 5 Les stocks de pesticides périmés en Afrique et au Proche Orient.....		6
I. 6 Méthodes d'élimination des pesticides périmés.....		6
I. 6.1 L'incinération.....		6
I. 6.1.1 Incinération à haute température.....		6
I. 6.1.2 Incinérateur fixe à grande capacité.....		7
I. 6.1.3 Incinérateur à faible capacité.....		7
I. 6.1.4 Incinérateur mobile.....		7
I. 6.1.5 Incinération dans un four à ciment		8
I. 6.2 Traitement chimique.....		9
I. 6.2.1 L'hydrolyse.....		10
I. 6.2.2 Oxydation hydrothermale.....		11
I. 6.2.3 Oxydation supercritique de l'eau.....		13
I. 6.3 Décharge spécialement aménagée (décharge étanche.....		13
I. 6.4 Entreposage prolongé contrôlé.....		14
I. 6.5 Autres méthodes.....		14
I. 6.5.1 Pyrolyse par torche à plasma.....		15
I. 6.5.2 Réacteur de réduction chimique en phase gazeuse.....		15
I. 6.5.3 Procédé d' oxydation dans des sels en fusion		16
Chapitre II		16
II Trichloro-1,1,1 bis-(p-chlorophenyl)-2,2 éthane(DDT).....		16
II. 1 propriétés physico-chimiques.....		17
II. 2 Origine et utilisations		19

II. 3 Comportement dans l' environnement.....	22
II. 4 Toxicologie.....	22
Chapitre III	
III Déshalogénéation par le fer à la valence zéro.....	28
III. 1 Mécanismes de déshalogénéation.....	30
III. 2 La réaction Fenton.....	30
Chapitre IV	
IV Matériels et méthodes	30
IV. 1 Matériels.....	31
IV. 2 Réactifs.....	33
IV. 3 Mode opératoire.....	33
Chapitre V	
V Résultats et discussions	34
V. 1 Détermination du titre du produit périmé.....	38
V. 2 Influence du pH.....	40
V. 3 Influence de la quantité de fer.....	
V. 4 Influence de H ₂ O ₂	44
	45
Conclusion	48
Bibliographie	
Annexe	

INTRODUCTION

L'organisation mondiale de la santé a classé le DDT (Trichloro -1,1,1 bis- (p-chlorophényl) – 2,2 éthane) parmi les douze polluants organiques persistants à éliminer en urgence car ils se caractérisent par une forte solubilité dans les graisses, ce qui entraîne une accumulation dans les tissus adipeux des organismes vivants. D'importantes quantités de DDT périmé ont été stockées un peu partout en Algérie dans l'attente de leur destruction. L'élimination de tels produits se fait classiquement par incinération à haute température. Malgré son efficacité, cette technologie commence à être décriée à cause des risques d'impacts sur l'environnement (notamment en pollution de l'air). De nouveaux procédés de destruction ont été développés ces dernières années tels que la réduction par le fer à la valence zéro (seul ou associé à d'autres techniques) [1 -3], la réduction chimique en phase gazeuse et l'hydrotraitement catalytique [4].

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, le trichloroéthylène et certains pesticides [5]. Le Fe^0 réduit également certains oxyanions très mobiles (CrO_4^{2-} et TeO_4^-) et oxycations (UO_2^+) [6]. Cette transformation rend ces composés non toxiques et inoffensifs pour l'environnement [7].

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'élimination du DDT par réduction au fer à la valence zéro, seul et associé au peroxyde d'hydrogène.

- Dans le premier, le deuxième et le troisième chapitre, nous exposons :
 - ♣ des rappels bibliographiques sur les pesticides périmés ;
 - ♣ les méthodes classiques d'élimination des pesticides périmés ;
 - ♣ des informations générales sur le pesticide étudié ;
 - ♣ les fondements théoriques de la méthode d'élimination envisagée.
- Le quatrième contient la présentation du matériel, des réactifs et des méthodes utilisés dans la partie expérimentale.
- Dans le cinquième chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés et discutés.

I Généralités

I. 1 Définition des pesticides

Le code international de conduite pour la distribution et l' utilisation des pesticides définit les pesticides comme: “toute substance ou association de substances destinée a repousser, détruire ou combattre les ravageurs, y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales, et les espèces indésirables de plantes ou d' animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport ou la commercialisation des denrées alimentaires, des produits agricoles, du bois et des produits ligneux, ou des aliments pour animaux, ou qui peut être administrée aux animaux pour combattre les insectes, les arachnides et les autres endo- ou ecto-parasite ” [8].

Selon la nature des nuisibles auxquels ils sont destinés, les pesticides seront dénommés insecticides, acaricides, nématocides, fongicides, rodenticides ou herbicides pour détruire respectivement les insectes, les acariens, nématodes, les champignons, les rongeurs et les mauvaises herbes [9].

I.2 Production et utilisation des pesticides

L'utilisation des pesticides a permis la protection des récoltes par la destruction des ravageurs et des mauvaises herbes, ce qui a réduit les pertes et augmenté les rendements agricoles. Les pesticides ont aussi contribué à l'amélioration des conditions de stockages de divers produits.

Bon nombre de maladies sont transmises par des insectes ou des mollusques. Les cinq principales maladies à transmission vectorielle sont combattues au moyen de pesticides : le paludisme, la filariose, l'onchocercose, la schistosomiase, et la trypanosomiase. Ainsi les pesticides participent à l'amélioration de la santé publique [10].

Avant la seconde guerre mondiale, l'agriculture utilisait des dérivés minéraux (ex : le cuivre entrant dans la composition de la bouillie bordelaise, l'arséniate de plomb, etc.) ou végétaux (produits dérivés du pyrèthre...).

Depuis, plusieurs familles de produits sont apparues. Le marché européen est le deuxième marché mondial. Par pays, la France est le premier de l'Union européenne et le troisième mondial après les USA et le Japon [11].

La production mondiale de pesticides a connu une augmentation considérable depuis la fin de la seconde guerre mondiale. On constate que, depuis la fin des années 1980, la consommation des herbicides est la plus importante dans l' agriculture nord-américaine ou européenne. À l' opposé, c' est l' usage des insecticides ~~qu'~~ ^{qui} prévaut dans les pays tropicaux [10].

I. 3 Définition des pesticides périmés

Les pesticides périmés sont des produits stockés qui ne peuvent plus être utilisés, ni comme initialement prévu, ni autrement, et doivent donc être éliminés. Cette situation est généralement imputable aux causes suivantes:

- L' utilisation du produit a été interdite ou sévèrement réglementée en raison de ses effets sur la santé ou l' environnement (par exemple, mesure d' interdiction, retrait d' homologation, ou décision du ~~Min~~ ^{Ministère} de l' Agriculture ou d' autres ministères compétents);
- Le produit s' est détérioré à la suite d' un entreposage prolongé ou effectué dans de mauvaises conditions et ne peut plus être utilisé conformément aux spécifications figurant sur l' étiquette et ~~à~~ ^{au} mode d' emploi, pas plus qu' il ne peut être facilement reformulé pour devenir réutilisable; le produit est impropre à l' emploi auquel il était initialement destiné, n' a pas d' autre usage, et ne peut être modifié facilement pour devenir utilisable.

Un produit s' est détérioré si:

- il a subi des modifications chimiques et/ou physiques ayant des effets phytotoxiques sur la culture visée, ou créant un danger inacceptable pour la santé humaine ou l' environnement;
- il a subi une perte inacceptable d' efficacité ~~biologique~~ ^{biologique} du fait de la dégradation de sa matière active et/ou d' autres modifications chimiques ou physiques;
- ses propriétés physiques se sont altérées au point qu' il ne peut plus être utilisé avec le matériel d' application standard ou stipulé [8].

Les pesticides périmés sont aussi appelés déchets de pesticides, ce qui constitue une définition plus large puisqu' elle comprend les déchets issus de la production des pesticides. On utilise également l' expression pesticides indésirables elle aussi plus vaste puisqu' elle désigne, outre les pesticides périmés (produits qui ne peuvent plus être utilisés et qui doivent être éliminés), ceux qui, *en principe*, pourraient encore être utilisés, mais ne le sont pas et sont considérés comme indésirables par leur propriétaire parce qu' il a en stock des quantités supérieures aux besoins; que le problème des ravageurs ne se pose plus; qu' il y a des contraintes logistiques concernant la distribution; que la formulation ne convient pas au matériel d' application, etc [12].

I. 4 Dangers liés aux pesticides périmés

Les fûts qui fuient et les sacs déchirés peuvent augmenter sérieusement les risques professionnels et nuire à la santé du personnel du site de stockage et d' autres personnes qui se trouveraient en contact avec les pesticides. En outre, ils menacent souvent, de façon plus générale, la santé publique et l' environnement. Les facteurs qui permettent de définir la gravité du danger sont notamment :

- la quantité de pesticides, l' état des conteneurs et emballages, et le degré de fuite;
- la toxicité des produits;
- le comportement du produit dans l' environnement (rémanence, mobilité dans le sol, solubilité dans l' eau, volatilité);
- l' emplacement de l' entreposage (à l' intérieur ou à l' extérieur de l' entrepôt) et le matériau constituant le sol (degré d' imperméabilité);
- l' infiltration, le ruissellement et la dispersion des pesticides périmés dans le milieu naturel.
- la proximité du site d' entreposage de zones à forte densité démographique (certains se trouvent à l' intérieur ou près de zones urbaines ou de villages);
- le niveau des eaux souterraines et la proximité de plans d' eau (certains entrepôts se trouvent dans des périmètres d' irrigation, près de rivières ou dans des ports) [8].

A titre d' exemples, au début des années 80 le Yémen a connu l' enfouissement de 30 tonnes d' un mélange de pesticides toxiques ; ce qui a provoqué une forte contamination à distances des eaux souterraines due à l' infiltration et à la migration de ces pesticides. En

1997, Tananarive (Madagascar) a connu une explosion d'un entrepôt de pesticides, provoquant un terrible incendie qui pollua rivières et eaux potables [13].

I. 5 Les stocks de pesticides périmés en Afrique et au Proche Orient

L'Afrique et le Proche Orient ont reçu et continuent de recevoir beaucoup d'aide dans tous les domaines de développement y compris en agriculture avec 80% des aides en produits phytosanitaires constitués de pesticides pour les pays d'Afrique [14].

Au fil des années, les pays d'Afrique et du Proche Orient ont amoncelé des quantités énormes de déchets toxiques accumulés et stockés sans mesure de sécurité et qui ont fini par engendrer de graves menaces sur l'environnement et la population. Malheureusement, les informations concernant l'entreposage et la manutention de ces composés ont été rarement diffusées [12]. (Voir annexe)

Tableau 1 : Les stocks de pesticides périmés en Algérie (selon ASMIDAL, 1998)

Unités de production et commerciales	Quantité [Kg]
BARAKI	103527
BENI-MERED	27094
ORAN	54082
GUE DE CONSTANTINE	46568
TOUGOURT	42871
DAR EL BEIDA	1205
EL KHROUB	240
ANNABA SITE n°1	159687
SITE n° 2	68520

I. 6 Méthodes d'élimination des pesticides périmés

I. 6.1 L'incinération

I. 6.1.1 Incinération à haute température

L'incinération est un processus d'oxydation thermique à haute température au cours duquel les molécules de pesticides sont décomposées en gaz et en solides imbrûlables. Les solides sont appelés les résidus et comprennent des cendres et des scories. Une haute

cheminée conduit les effluents gazeux dans l' air. Les gaz de cheminée peuvent contenir de l' eau, du dioxyde de carbone, des gaz acides ou toxiques et des particules toxiques, y compris de la cendre et des oxydes métalliques. Pour réduire la pollution, l' incinérateur doit être équipé d' un dispositif d' épuration des gaz, comme un laveur de gaz et/ou des filtres électrostatiques. Les résidus solides sont mis en décharge.

Les incinérateurs de déchets dangereux comportent une chambre principale où sont brûlés les déchets et un dispositif de post-combustion qui permet une destruction maximale des produits dérivés organiques dangereux, en maintenant les gaz de combustion à la température convenable (plus de 1 100 °C) pendant au moins deux secondes (temps de rétention). L' équipement d' épuration des gaz ne pouvant fonctionner à la température élevée des gaz qui sortent du four, les gaz dans la cheminée sont refroidis jusqu' à des températures d' environ 20 °C.

L' incinération conduite correctement peut, en principe, détruire les déchets de pesticides avec un taux de rendement d' élimination par destruction de 99,99 % ou supérieur. Pour certains incinérateurs, ces taux approcheraient 99,99995 % [8].

I. 6.1. 2 Incinérateur fixe à grande capacité

Les incinérateurs à grande capacité réservés aux déchets dangereux constituent la meilleure méthode pour éliminer les pesticides périmés. Ils sont construits spécifiquement pour incinérer les déchets dangereux. Ce sont en général des incinérateurs à four rotatif avec un système de post-combustion et différents dispositifs de dépollution de l' air. La température est maintenue entre 1 100°C et 1 300°C et le temps de rétention dans le dispositif de post-combustion est au moins de deux secondes. Le rendement d' élimination par destruction se situe entre 99,99 et 99,99995 %. La capacité varie selon les modèles entre 0,5 et 7 tonnes à l' heure avec 24 heures d' activité continue. Ces incinérateurs peuvent traiter les solides et les liquides, ainsi que les sols et matériaux contaminés, les conteneurs et les déchets conditionnés [8].

I. 6.1.3 Incinérateur à faible capacité

Il existe sur le marché un certain nombre d' incinérateurs fixes à faible capacité, avec des conceptions et des capacités diverses. Plus la conception est complète et plus la capacité est grande, plus le prix est élevé. Les modèles les plus simples ne possèdent qu' une seule chambre sans dispositifs de post-combustion et/ou d' épuration. Les modèles les plus

perfectionnés ont une chambre principale avec un dispositif de post-combustion et d' épuration [8].

I. 6.1.4 Incinérateur mobile

Il existe plusieurs modèles d' incinérateurs mobiles de déchets, de moyenne à grande capacité. Le terme “mobile” peut prêter à confusion car il faut parfois des semaines pour monter ou démonter une telle installation; il serait plus exact de parler d' incinérateurs transportables. Ce sont généralement des ensembles relativement imposants comprenant un incinérateur à four rotatif et des dispositifs d' épuration des gaz. Ils sont surtout utilisés aux Etats-Unis pour le nettoyage sur place des décharges de déchets dangereux. Ils traitent de grandes quantités de déchets solides, liquides et semi-liquides et de sols contaminés avec des normes de destruction et d' émission comparables à celles des incinérateurs fixes à grande capacité. Les incinérateurs mobiles sont transportés sur deux ou trois camions remorques courants, avec un poids brut variant entre 50 et 80 tonnes.

Ces incinérateurs peuvent atteindre un rendement d' élimination par destruction de 99,999 % et répondent à la plupart des normes relatives aux émissions dans l' atmosphère [8].

I. 6.1.5 Incinération dans un four à ciment

Un four à ciment est un four qui tourne lentement pour exposer régulièrement le calcaire, le sable et l' argile à de très hautes températures pour obtenir le clinker. Seuls certains types de four (fours rotatifs avec précipitateur électrostatique et dispositif de dérivation) peuvent être utilisés pour l' incinération des pesticides. On peut brûler les pesticides en les mélangeant au combustible ou en les injectant dans la flamme. L' injection des pesticides requiert des modifications spéciales qui peuvent être coûteuses.

Les fours à ciment peuvent détruire les pesticides parce que les températures intérieures varient entre 1400 °C et 2000 °C. Le temps de rétention de la phase gazeuse se situe entre six et dix secondes. Les gaz acides émanant des pesticides organochlorés sont neutralisés par le ciment alcalin, et le dispositif d' épuration n' est donc plus nécessaire. Les formulations pulvérulentes sont difficiles à traiter, mais peuvent être ajoutées sous forme de bouillies ou insufflées dans le four au stade primaire. Les cendres formées seront incorporées dans le clinker. Cette méthode ne convient pas aux sols contaminés et aux articles solides de grande dimension, comme les matériaux d' emballage [8].

Tableau 2 : Résumé analytique des différentes options d' incinération [8]

Technique	Avantages	Inconvénients
Incinérateur fixe à grande capacité	<ul style="list-style-type: none"> - Grande capacité. fonctionne 24 h/jour. - Rendement jusqu' à 99,99995% . 	<ul style="list-style-type: none"> - Investissement initial et coûts d' exploitation très élevés.
Incinérateur fixe à faible capacité	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité d' être installésur le lieu de production des déchets. 	<ul style="list-style-type: none"> - Les modèles simples sans dispositif d' épuration ne peuvent pas être utilisés pour incinérer la plupart des pesticides. - Coûts d' exploitation relativement élevés
Incinérateur mobile	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de traiter les pesticides solides et liquides 	<ul style="list-style-type: none"> - Besoin d' énergie électrique, de grandes quantités d' eau douce et de produits chimiques.
Four à ciment	<ul style="list-style-type: none"> - le rapport coût-efficacité est potentiellement intéressant: 	<ul style="list-style-type: none"> - Ils ne peuvent pas traiter les sols et matériels contaminés. - Ils peuvent provoquer des émissions toxiques.

I. 6.2 Traitement chimique

Le traitement chimique peut rendre certains groupes de pesticides moins toxiques et moins dangereux à stocker, à transporter et à éliminer. Certaines matières actives peuvent être détruites par un traitement chimique.

I. 6.2.1 L'hydrolyse

L' hydrolyse est une méthode couramment utilisée; c' est la réaction d' une substance avec l' eau qui brise les liaisons de la molécule. L' hydrolyse en milieu basique, dans laquelle on ajoute une substance alcaline forte comme l' hydroxyde de sodium, la lessive ou la chaux, peut détruire les phosphates organiques et les carbamates, et réduire fortement leur activité biologique et les risques pour l' environnement. L' hydrolyse en milieu acide est utilisée pour d' autres groupes de pesticides [8].

Toutefois, l'hydrolyse est une option qui comporte plusieurs limites:

- si l'hydrolyse agit sur la matière active, elle n'a généralement aucun effet sur les solvants organiques utilisés dans la préparation, qui doivent à leur tour être éliminés dans de bonnes conditions de sécurité;

- le traitement chimique est difficile et dangereux. L'utilisation de produits chimiques ou de procédures inappropriés peut produire des réactions violentes ou des produits dérivés extrêmement toxiques;

- le traitement chimique produit en général un volume plus important de déchets moins toxiques mais qu'il faut toujours éliminer.

Il faut éliminer en toute sécurité les produits dérivés du traitement chimique. Cela peut passer par un traitement biologique des liquides faiblement concentrés. Les produits dérivés ayant précipité et peu toxiques peuvent être solidifiés et mis en décharge étanche [8].

L'application de l'hydrolyse pour l'élimination de grandes quantités de pesticides nécessite :

- Un laboratoire d'analyse,
- Des citernes spéciales pour les réactions chimiques,
- Des équipements de contrôle des réactions,
- Une expertise continue du traitement,
- Des dépôts spéciaux pour les résidus,
- Une large gamme de produits chimiques pour réaliser les traitements

I. 6.2.2 Oxydation hydrothermale

L'oxydation hydrothermale est un procédé de traitement de polluants organiques qui repose sur une technologie de réacteur offrant une destruction de la charge organique maximale, à partir d'une multi-injection de l'agent oxydant (oxygène) [15].

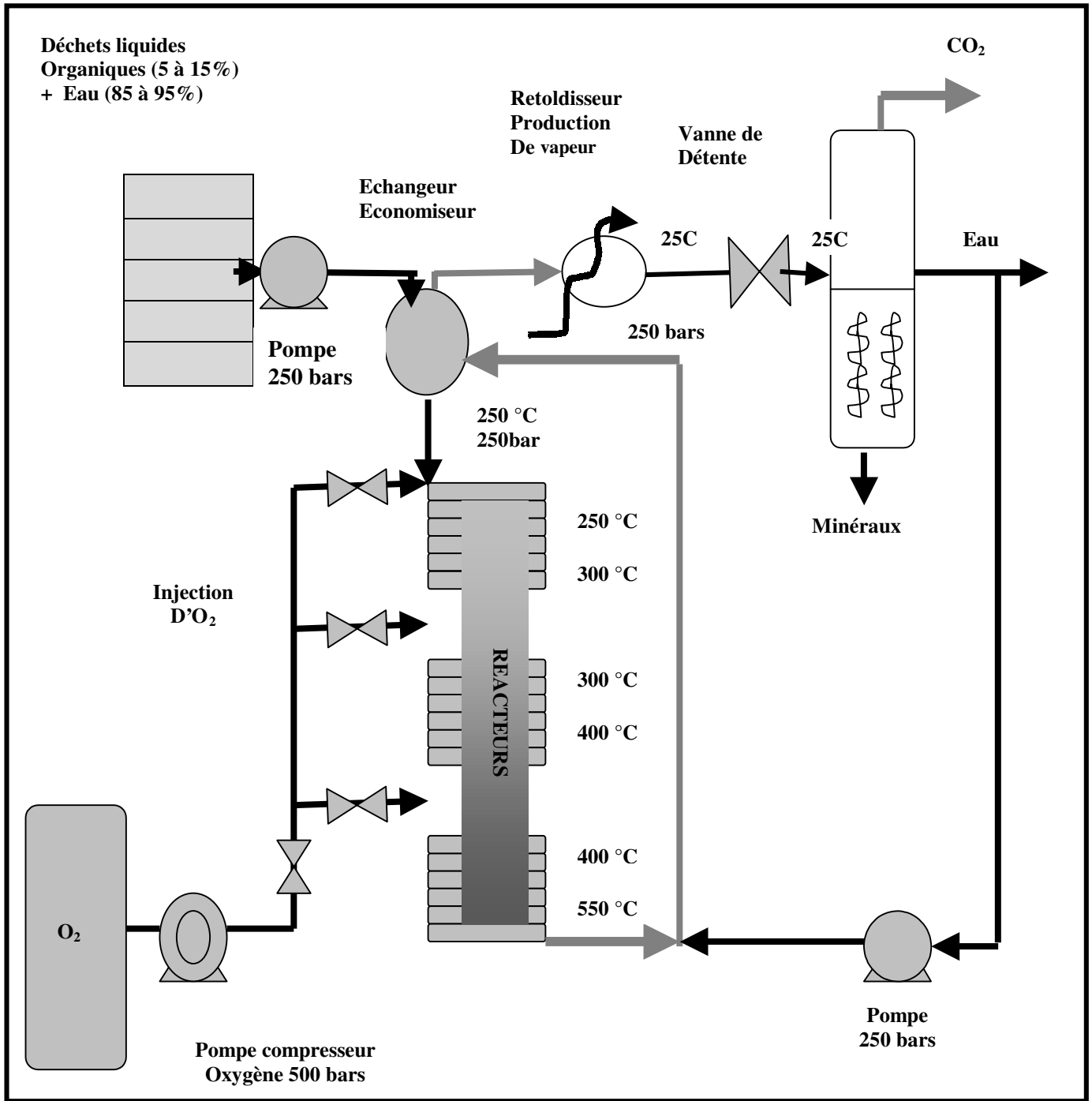


Figure 1: Principe de fonctionnement de l' oxydation hydrothermale [15].

Le polluant liquide est pressurisé à 250 bars puis préchauffé grâce à un échangeur de chaleur qui récupère l'énergie de la réaction d'oxydation et porte ainsi l'effluent à 250°C. La première injection d'oxygène se fait à cette température à l'entrée du réacteur où vont se dégrader les molécules du polluant dites facilement oxydables et permettre d'atteindre 300°C. Une deuxième injection d'oxygène est effectuée dans la deuxième portion du réacteur. L'énergie libérée par la réaction va induire une augmentation de température du milieu réactionnel jusqu'à une température de 400°C.

La troisième injection d'oxygène se fait en phase fluide supercritique et permet la décomposition des molécules les plus réfractaires à l'oxydation hydrothermale, la température du fluide en sortie atteint 550°C. Après refroidissement et détente, les produits sont séparés dans un séparateur gaz-liquide.

A la sortie du séparateur les effluents de sortie sont composés en majorité pour la phase gaz de dioxyde de carbone, d'oxygène. La phase liquide, quant à elle, est dépourvue d'organiques (concentration inférieure à quelques dizaines de ppm) et comporte les minéraux initialement présents dans les polluants et/ou les hétéroatomes sous forme de solutés dissous ou précipités en équilibre avec la phase aqueuse.

L'oxydation hydrothermale assure une destruction complète de la charge organique. L'oxydation détruit tous les composés organiques présents. Le taux de conversion de ces polluants organiques supérieur à 99,99% permet un rejet en milieu naturel ou une réutilisation sur site [15].

I. 6.2.3 Oxydation supercritique de l'eau

C'est une technique innovatrice de dégradation rapide des polluants organiques sans production de produits humiques [16].

Les propriétés spécifiques de l'eau supercritique, notamment la solubilité totale des composés organiques et de l'oxygène sont utilisées pour développer de nouveaux concepts de réaction chimique et/ou de nouveaux concepts de réacteurs.

On parle d'oxydation sous-critique (oxydation voie humide, durée 1 heure) ou supercritique (durée quelques minutes) selon la pression et la température. L'oxydation dans l'eau supercritique consiste à « brûler sans flamme » des déchets organiques aqueux dans une enceinte confinée qui permet le contrôle des effluents. Ce procédé est une solution écologiquement satisfaisante car il permet d'obtenir des produits finaux non toxiques (dioxyde de carbone, eau, azote). Les émissions gazeuses de dioxine, d'oxydes d'azote ou de soufre et de poussières acides sont inexistantes [17].

L' oxydation supercritique de l' eau combine pression et température : la température pour activer les réactions, la pression pour garder l' eau à l' état de liquide. Selon les conditions de pression et de température, l' oxydation durera de quelques minutes à une heure. Ce procédé permet d' obtenir des produits finaux non toxiques et valorisables. La matière organique est convertie en gaz carbonique et en eau exclusivement. La présence des éléments azotés, chlorés ou soufrés conduit respectivement à la production d' azote gazeux ou d' acides minéraux entièrement dissous dans la phase liquide et neutralisés en sels inorganiques [18].

L' eau portée à des températures supérieures à 374°C sous une pression supérieure à 221 bar acquiert des caractéristiques très différentes de l' eau à 20°C et 1 bar [18], dans ce point le volume est trois fois plus élevé que à la température ambiante, avec une densité de 0,322 g/ml et une constante diélectrique de seulement 5,3, par conséquent cette eau peut dissoudre beaucoup de composés et gaz comme l'oxygène comme l'eau qui se comporte comme un gaz dense avec des caractéristiques de solvabilité de composés organiques non polaires [16]. A 500°C et 250 bar, la masse volumique de l' eau est inférieure à 100 kg.m³ et sa constante diélectrique est voisine de 2. Alors l' eau supercritique devient un solvant pour la plupart des composés organiques tandis que les composés inorganiques précipitent [18].

L' eau supercritique est donc un milieu dans lequel matière organique et oxydant sont en contact intime, ce qui rend la réaction extrêmement rapide. En outre, en agissant sur la température et la pression, les propriétés de l'eau supercritique varient. On peut aisément favoriser soit le caractère « gaz », soit le caractère « liquide » du milieu réactionnel. Cette particularité fait des fluides supercritiques des solvants à « géométrie variable ».

En raison de ces propriétés, l'eau supercritique est un excellent milieu pour réaliser une réaction d'oxydation de polluants organiques car celle-ci est totale (taux de destruction supérieur à 99,99 %) et rapide (quelques secondes de réaction) [18].

La phase liquide quant à elle contient les minéraux (solubles ou non) et métaux oxydés facilement séparables initialement présents dans le polluant. Cette eau en sortie de procédé est dépourvue de toute trace de matière organique [19].

La destruction d'un herbicide le fénuron dissous en faible quantité dans l' eau a été étudiée par oxydation avec le peroxyde d' hydrogène dans l' eau supercritique avec un temps de séjour variant de 20 à 412 s. Une destruction quasi complète de l' herbicide est réalisée à 540°C. La phase gazeuse est uniquement composée de gaz carbonique, d' azote et d' oxygène en excès. La pollution azotée est entièrement convertie en azote moléculaire gazeux [18].

I. 6.3 Décharge spécialement aménagée (décharge étanche)

En général, la mise en décharge n' est pas une option acceptable pour éliminer les pesticides car ils peuvent migrer et contaminer les eaux souterraines ou superficielles. De plus, ils risquent d' être déterrés pour une utilisation non autorisée. Il existe toutefois des exceptions. Une décharge dont l' étanchéité a été réalisée correctement peut convenir pour éliminer définitivement les cendres et scories d' un incinérateur, les sols contaminés avec des pesticides et/ou les formulations pulvérulentes à faible teneur en matière active. Les sites des décharges doivent être sélectionnés de manière rigoureuse. Les zones où les nappes phréatiques sont peu profondes et celles où la pluviométrie est élevée ne conviennent pas [8].

I. 6.4 Entreposage prolongé contrôlé

Si toutes les options locales de traitement et d' élimination présentent des risques graves pour l' environnement, les travailleurs ou la santé publique, il peut être intéressant d' entreposer les produits en attendant leur exportation ou une évolution de la situation. Il faut alors inspecter régulièrement l' entrepôt, s' occuper immédiatement des fuites et déversements, et respecter les recommandations relatives à l' agencement et à l' empilage. On comprendra que l' affectation ou la construction d' un entrepôt spécialement pour des pesticides périmés puisse coûter cher.

En général, l' entreposage prolongé dans les mines, les réservoirs souterrains, etc. n' est pas recommandé car le contrôle et l' entretien des stocks y est impossible. Tôt ou tard les conteneurs commenceront à fuir et leur contenu risque de se disperser dans l' environnement [8].

I. 6.5 Autres méthodes

Plusieurs méthodes ont été mises au point, ou sont à l' étude, pour extraire ou détruire de faibles concentrations de pesticides se trouvant dans l' eau ou dans le sol. Parmi celles-ci on peut citer: l' adsorption sur charbon actif, l' échange ionique, le rayonnement ultraviolet et l' oxydation avec ozone et/ou peroxyde d' hydrogène, le flux solaire concentré, le traitement de déshalogénéation chimique, les dispositifs à lit fluidisé et les traitements biologiques et par bioréacteurs. Ces méthodes ne conviennent pas à l' élimination des pesticides primaires, même si certaines peuvent éventuellement constituer une solution au problème des formulations à très faible teneur en matière active [8].

I. 6.5.1 Pyrolyse par torche à plasma

La technologie de pyrolyse à plasma consiste à détruire les polluants en les portant à une température extrêmement élevée dans un laps de temps très court. Les matières organiques

sont ainsi transformées en un gaz de synthèse de grande qualité. Les substances inorganiques se muent quant à elles en une masse basaltique stable présentant de nombreuses similitudes avec la lave naturelle [20].

Le grand avantage de ce procédé est que la température extrême empêche toute émission. Il s'agit d'un dispositif tubulaire fabriqué dans un alliage métallique spécial à base de cuivre, dans lequel sont amenés du gaz et de l'électricité.

Un système de contrôle régit l'introduction de gaz, la charge électrique, le mécanisme d'allumage et le système de refroidissement. L'on obtient ainsi un effet de foudre : une flamme brûle avec un énorme dégagement de chaleur. La seule différence avec la foudre, c'est qu'il ne s'agit pas d'un éclair unique, mais d'une flamme constante. Une torche à plasma peut atteindre jusqu'à 15.000°C.

Tous les polluants se composent de matières organiques (composés du carbone), de métaux et de minéraux tels que le fluor, le soufre ou le chlore. La flamme incandescente de la torche à plasma casse les composés carbonés qui se décomposent en hydrogène et en monoxyde de carbone (CO). Les métaux et minéraux restent à la surface et s'écoulent du four sous la forme de lave. Ceux-ci peuvent être réutilisés de diverses façons. On peut refroidir la lave dans du sable pour obtenir un produit vitreux, ou on peut l'immerger dans de l'eau pour obtenir de petites boules et des perles de verre convenant parfaitement pour la fabrication de matériaux de construction. De toute façon, la masse de lave se solidifie en agrégats inoffensifs.

La pyrolyse par plasma présente de nombreux avantages, tout d'abord, les polluants ne doivent pas être triés. Elle permet de traiter quasiment tous les polluants. Aucune préparation n'est nécessaire.

La pyrolyse à plasma accepte également les résidus des procédés classiques d'élimination des déchets: boues de dragage, amiante et matériaux contenant de l'amiante, cendres volantes, matières dégagées par les fours électriques, terre polluées par des pesticides, déchets faiblement radioactifs, etc [20].

I. 6.5.2 Réacteur de réduction chimique en phase gazeuse

Cette méthode est fondée sur une réaction de réduction en phase gazeuse de l'hydrogène au contact de composés organiques et organochlorés à des températures élevées pour transformer les déchets aqueux et huileux en produits gazeux riches en hydrocarbures. Les gaz passent dans un dispositif d'épuration. Les rendements d'élimination par destruction obtenus varient entre 99,9 et 99,99999 %. Un premier système à échelle commerciale a été construit et exporté en Australie pour la destruction de 200 tonnes de pesticides périmés. Le

système peut être transporté sur deux camions remorques. La technologie est également connue sous le nom de procédé ECO LOGIC [8].

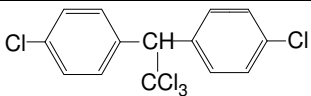
I. 6.5.3 Procédé d' oxydation dans des sels en fusion

Cette technologie associe un traitement thermique et des réactions chimiques pour détruire les déchets. Les déchets sont introduits dans un bain de sels en fusion (carbonate de sodium) maintenu à une température de 900 °C à 1 000 °C. Les rendements d' élimination par destruction atteignent 99,99999 %. Cette technologie convient à la destruction des pesticides mais ne convient pas au traitement des sols contaminés. Les résidus sont des gaz (N₂, CO₂ et O₂), de la vapeur et des sels. Ces derniers comprennent des sels de sodium (par exemple, chlorure de sodium et phosphate de sodium) et de l' oxyde de fer. La technologie peut être également utilisée dans un épurateur à sec pour le traitement secondaire des gaz d' émission d' un incinérateur [8].

II Le Trichloro -1,1,1 bis- (p- chlorophényl) – 2,2 éthane (DDT)

II. 1 propriétés physico-chimiques:

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du DDT [21, 22].

Famille chimique	Organochlorés
Formule chimique	C ₁₄ H ₉ Cl ₅
Structure chimique	
Nom chimique	Trichloro -1,1,1 bis- (p- chlorophényl) – 2,2 éthane
Autres Noms	Dicophane, Gesarol, Gesapon, Neocid.
Masse moléculaire	330,4 g.mole ⁻¹
Forme physique	Cristaux incolores, inodores ou légèrement aromatiques
Masse volumique	1,55 g.cm ⁻³
Solubilité	Dans l' eau: 3 x 10 ⁻⁶ g.L ⁻¹ ; bonne solubilité dans de nombreux solvants organiques; bonne liposolubilité.
Point de fusion	109°C
Pression de vapeur	25,3 x 10 ⁻⁶ Pa
Log K _{ow}	5,63

II. 2 Origine et utilisations

Le DDT a été produit pour la première fois par synthèse en 1874 par Zeidler [22]. Les propriétés insecticides du DDT ont été découvertes par Paul Muller en 1939, et il a été très largement utilisé durant la deuxième guerre mondiale [21].

Le DDT technique est un mélange de p,p'-DDT (85%), o,p'-DDT (15%) et o,o'-DDT (traces). Le DDT technique est fait d'hydrate chloral, chlorobenzène, et l'acide sulfurique. Le DDT est parfois contaminé par le DDE (1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)éthylène) et le DDD (1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)éthane) [21].

Il n'existe pas de chiffres de production de date récente. En 1974, la production mondiale était évaluée par l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) à environ 60.000 t. A l'origine, le DDT était produit dans un grand nombre de pays, mais en 1979, il n'existait plus que trois centres de production, l'un aux USA, un autre en Inde et le troisième en France [23].

Le DDT était utilisé dans le contrôle des insectes sur la culture agricole et les insectes vecteurs de maladies comme la malaria et le typhus [21].

En raison de son large impact, de sa faible phytotoxicité, de son excellente rémanence et de sa faible toxicité aiguë pour les homéothermes, ce produit a été largement employé dans le passé, agissant par contact et par ingestion sur un grand nombre d'insectes (moustique du paludisme ou anophèle et de la fièvre jaune ou stégomie), puce pesteuse (*Xenopsylla*), pou de corps (*Pediculus corporis*), mouche tsé-tsé, etc.). Désormais, il est interdit dans la plupart des pays industrialisés, mais il est encore utilisé dans de nombreux pays en développement, car le coût des produits de substitution est beaucoup plus élevé [23].

II. 3 Comportement dans l'environnement

Pratiquement la totalité des quantités produites parviennent dans le milieu naturel. Les doses d'application varient généralement entre 1 et 3 kg de DDT à l'hectare, et les produits utilisés contiennent entre 1 et 10% de matière active [23].

- Milieu aquatique :

Dans l'eau, le DDT a une forte tendance à s'adsorber sur des particules solides. Il s'accumule ainsi dans les sédiments et peut être transporté sur de longues distances dans les cours d'eau [23].

Le DDT, à la surface, peut être dégradé par le soleil ou les microorganismes. Il peut s'accumuler dans les organismes aquatiques puis dans les poissons [21].

- *Atmosphère:*

Dans l' atmosphère, le DDT peut se présenter sous forme de gaz, d' aérosol ou de particules fixées sur les poussières. Au-dessus de champs traités, des traces de DDT ont encore été décelées six mois après application. Le DDT adsorbé sur des poussières peut être transporté à des milliers de kilomètres de distance et se disperser ainsi dans le monde entier. Des traces de DDT ont été trouvées dans la neige des régions de l' Antarctique. Les concentrations décelées dans les eaux de pluie donnent à penser que la distribution du DDT est sans doute assez uniforme dans l' atmosphère de la planète. [21].

- *Sols:*

Lors d' applications de DDT, une partie non négligeable du produit migre dans le sol. De fortes accumulations ont été observées dans les centimètres supérieurs du sol, ce qui semble indiquer une mobilité assez faible dans le sol [23]. Le DDT peut rester longtemps dans le sol, des études montrent que la moitié du DDT dans le sol se dégrade en deux ans alors que d'autres études indiquent qu'il met quinze ans. Une quantité du DDT peut être dégradée par le soleil et les microorganismes. Le DDT se dégrade dans le sol, souvent en formant le DDE et le DDD [21]. On ne dispose encore que de peu d' informations sur la dégradation du DDT dans le sol. On ignore par exemple quelles sont les proportions des réactions de décomposition biologique et chimique [23].

- *Dégradation, produits de décomposition :*

Les principaux métabolites du DDT sont le DDE et le DDD. Le DDE est jugé au moins aussi toxique que le DDT, et semble même avoir une stabilité plus forte encore dans le milieu naturel [23].

Le DDT se dégrade par décomposition thermique au dessus du point d'ébullition pour produire du HCl et du DDE [1,1 dichloro-2,2bis (p- chloro phényle éthylène)]. Le DDT est déshydrochloré facilement en DDE en présence de bases minérales ou organiques dans les solvants organiques. Le DDT est stable dans les acides forts et peut résister à l'oxydation acide [21].

De manière générale, le DDT et certains des métabolites susmentionnés doivent être considérés comme très persistants [23].

- Chaîne alimentaire:

Une forte accumulation par les chaînes alimentaires. Chez les homéothermes, le DDT peut être décelé dans le circuit sanguin peu de temps après absorption, mais il en est ensuite soustrait par les organes lipoïdiques, et s'accumule dans les tissus adipeux, le cerveau, le foie et d'autres organes. Les niveaux de DDT dans les animaux et les poissons peuvent être plus élevés que dans l'environnement parce que les cellules stockent le DDT et ce dernier prend beaucoup de temps pour se dégrader [23].

Tableau 4 : Valeurs limites de pollution [21].

Milieu	Secteur	Pays/organisme	Valeur
Eau	Eau potable	CE	0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$
	Eau potable	OMS	2 $\mu\text{g.L}^{-1}$
	Eau souterraine	USA	50 $\mu\text{g.L}^{-1}$
	Eau de surface	USA	2 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Air	Ambiance professionele.	USA	1 mg.m^{-3}
Thé, condiments			1 mg.Kg^{-1}
Fruits, légumes			0,1 mg.Kg^{-1}
Autres aliments d' origine végétale			0,05 mg.Kg^{-1}
Graisse de viande			3 mg.Kg^{-1}
Graisse de poisson			2-5 mg.Kg^{-1}
Graisse du lait			1 mg.Kg^{-1}
Oeufs			0,5 mg.Kg^{-1}

II. 4 Toxicologie

Le mécanisme d' action n' est pas encore connu avec précision. Le DDT est une neurotoxine agissant essentiellement sur le système nerveux central. D' après les symptômes visibles, il semble que la transmission de l' influx nerveux soit facilitée dans un premier temps, puis bloquée. Le DDT a un effet inhibiteur sur différentes enzymes, et peut donc également agir comme poison respiratoire. Il s' accumule dans les tissus adipeux. Des lésions hépatiques sont à redouter en cas de fortes doses; l' intoxication chronique (expérimentée sur des rats) provoque des lésions du foie, des reins et de la rate. Il est très probable que ce produit ait un pouvoir mutagène et cancérigène sur l' homme; l' effet cancérigène a été établi dans le cadre d' expériences sur l' animal, le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le DDT dans le groupe IIb des produits cancérigènes [23].

Tableau 5 : Toxicité du DDT [21]

<i>Homme:</i>	DL ₅₀ approx. 500 mg.Kg ⁻¹ , voie orale
<i>Mammifères:</i>	
Rat	DL ₅₀ 113 mg.Kg ⁻¹ , voie orale
	DL ₅₀ 1900 mg.Kg ⁻¹ , voie cutanée
Souris	DL ₅₀ 150-300 mg.Kg ⁻¹ , voie orale
Chien	DL ₅₀ 150-750 mg.Kg ⁻¹ , voie orale
Chat	DL ₅₀ 150-600 mg.Kg ⁻¹ , voie orale
<i>Insectes:</i>	
Mouche domestique.(Musca domestica)	DL ₅₀ 0,033 µg/mouche (24 h)
<i>Organismes aquatiques:</i>	
Poissons	CL ₅₀ 8-100 µg.L ⁻¹ (96 h)
Daphnie (Daphnia magna)	CE ₅₀ 0,36-4,4 µg.L ⁻¹ (24-48 h)
Algues (skeletonema costatum)	CE ₅₀ 100 µg.L ⁻¹

L' interdiction du DDT dans plusieurs pays dès le début des années 70 témoigne du danger de ce produit, qui est surtout liée à sa haute persistance dans tous les compartiments de l' environnement. Il fait partie des douze polluants organiques persistants. Les critères décisifs pour l' évaluation du DDT sont la toxicité aiguë, mais aussi et surtout l' accumulation de ce produit dans les organismes vivants, les sols, les eaux de surface et les eaux souterraines, et par conséquent ses effets imprévisibles dans une optique de long terme [23].

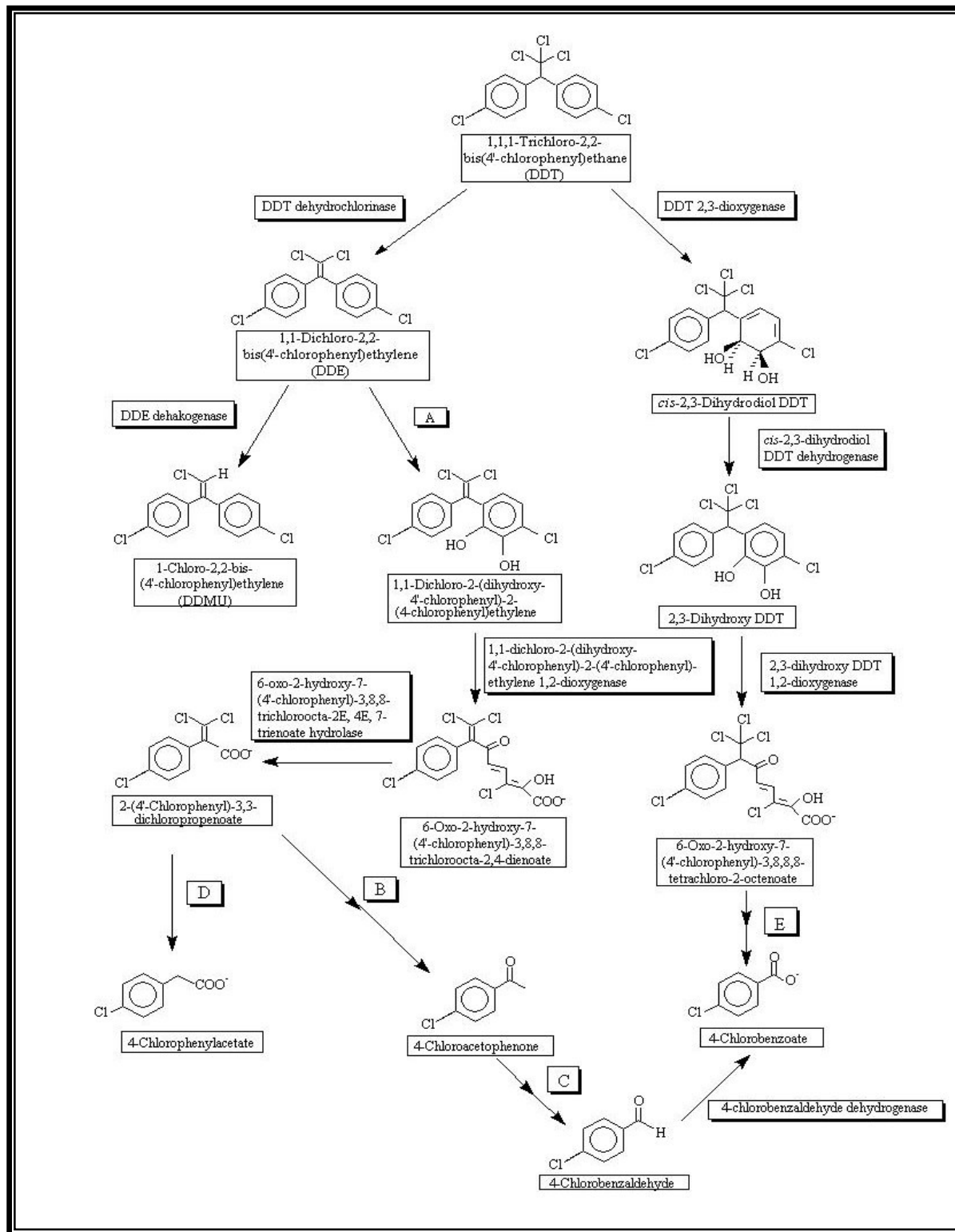


Figure 2 : Métabolisme anaérobie réductif du DDT par les microorganismes [1]

III Déshalogénéation par le fer à la valence zéro

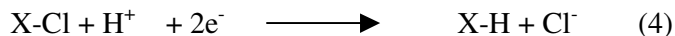
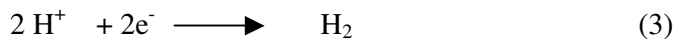
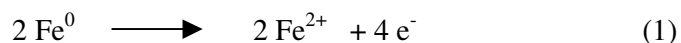
En 1990, un groupe d'hydrogéologues de l'université de Waterloo, Ontario, au Canada, en travaillant sur des puits d'eau souterraines, ont découvert une caractéristique intéressante du fer à valence zéro et sur laquelle ils ont basé le principe d'un nouveau procédé de traitement des eaux souterraines. Le Professeur Robert Gilham a testé une variété de matériaux pour trouver le meilleur pour la construction de conduites utilisées dans le contrôle des puits des eaux souterraines, il s'attendait à trouver que les pompes en plastique communément utilisées interféraient avec la détection des solvants chlorés qui sont des contaminants très importants des eaux souterraines, mais le vrai problème était avec les conduites en métal où le perchloroéthylène, le trichloréthylène et le tétrachlorure de carbone se dégradaient à des vitesses significatives.

Gilham s'est rendu compte que le processus responsable de la dégradation des solvants chlorés dans les conduites en métal des puits peut être applicable pour la création de zones passives de traitement, le fer était le métal le plus intéressant pour sa disponibilité et son faible coût, il est non toxique et il dégrade rapidement plusieurs solvants chlorés.

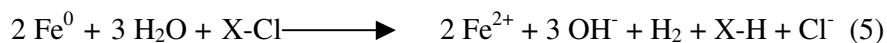
La réduction par le fer à valence zéro est l'une des méthodes les plus prometteuses dans la dégradation de plusieurs contaminants qui se transforment en produits moins toxiques [24].

III. 1 Mécanismes de déshalogénéation

Le fer réagit simultanément comme étant un réactif et un substrat de surface durant la réduction des composés organochlorés (X-Cl) comme décrit par Gillham et Ohammesin dans les réactions générales suivantes [25] :



En combinant les réactions (1-4) :



Pour chaque mole de composé organique chloré réduit, deux moles de Fe^0 sont oxydées en Fe^{2+} [25].

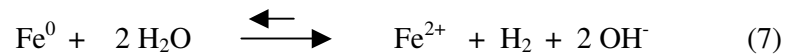
Il semble que généralement, le transfert de deux électrons se produit soit directement à la surface du fer ou à travers certains intermédiaires oxydant le fer en ions Fe^{2+} [25].

En présence d'eau, le fer corrode à travers une réaction redox conduite préférentiellement par l'oxygène dissout résultant de la dégradation du métal et la formation d'oxydes ferriques qui réagissent avec le contaminant en le transformant en d'autres produits [26].

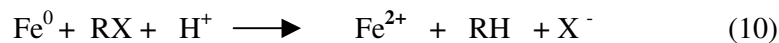
En présence d'oxygène dissous dans l'eau [27]



Dans les conditions anaérobies:



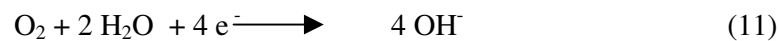
En présence d'eau, l'alkyl halogéné est réduit d'après les réactions suivantes:



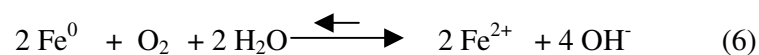
Le facteur influant sur la corrosion du fer est le film oxydé qui se forme à la surface du métal. Les ions ferreux jouent un rôle de médiation de la déshalogénéation [28].

Certains auteurs ont conclu que le mécanisme est équivalent à une corrosion du fer avec les organohalogénés comme agent oxydant dont la réaction caractéristique est une dissolution oxydative du métal à pH proche de la neutralité [24], [27].

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

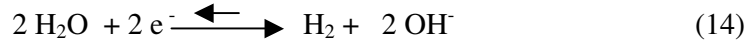


D'où :

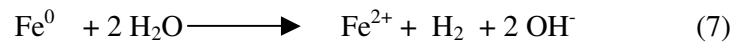




l'eau peut servir d'oxydant selon l'équation :



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

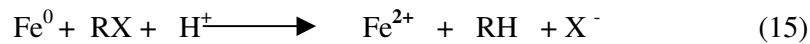


Une précipitation d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formant une couche à la surface du fer est observée lors des deux types de corrosion. Dans ce processus, il y a la présence simultanée de trois espèces réductrices :

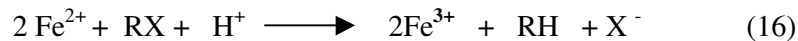
- Le fer métallique à valence zéro Fe^0 ;
- Le fer ferreux Fe^{2+} ;
- L'hydrogène H_2

Par conséquent, il y a possibilité de trois mécanismes de réduction (figure 3) :

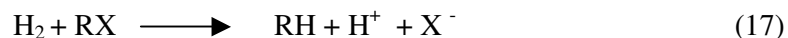
⊣ La réduction par Fe^0 des espèces halogénées par transfert d'électron à partir de la surface du fer jusqu' à l'halogène.



⊣ Le fer ferreux joue le rôle d'intermédiaire de corrosion suivant la réaction.



⊣ L'hydrogène ne intervient directement suivant la réaction.



Cette dernière réaction n'intervient pas directement dans la déshalogénéation car la force de réduction de l'hydrogène est faible en absence de catalyseurs et son accumulation à la surface du métal inhibe le processus de corrosion [27]. D'autre part, selon Weber, 1996 [29],

la réduction des composés halogénés par le fer est uniquement un processus de surface par transfert d'électron.

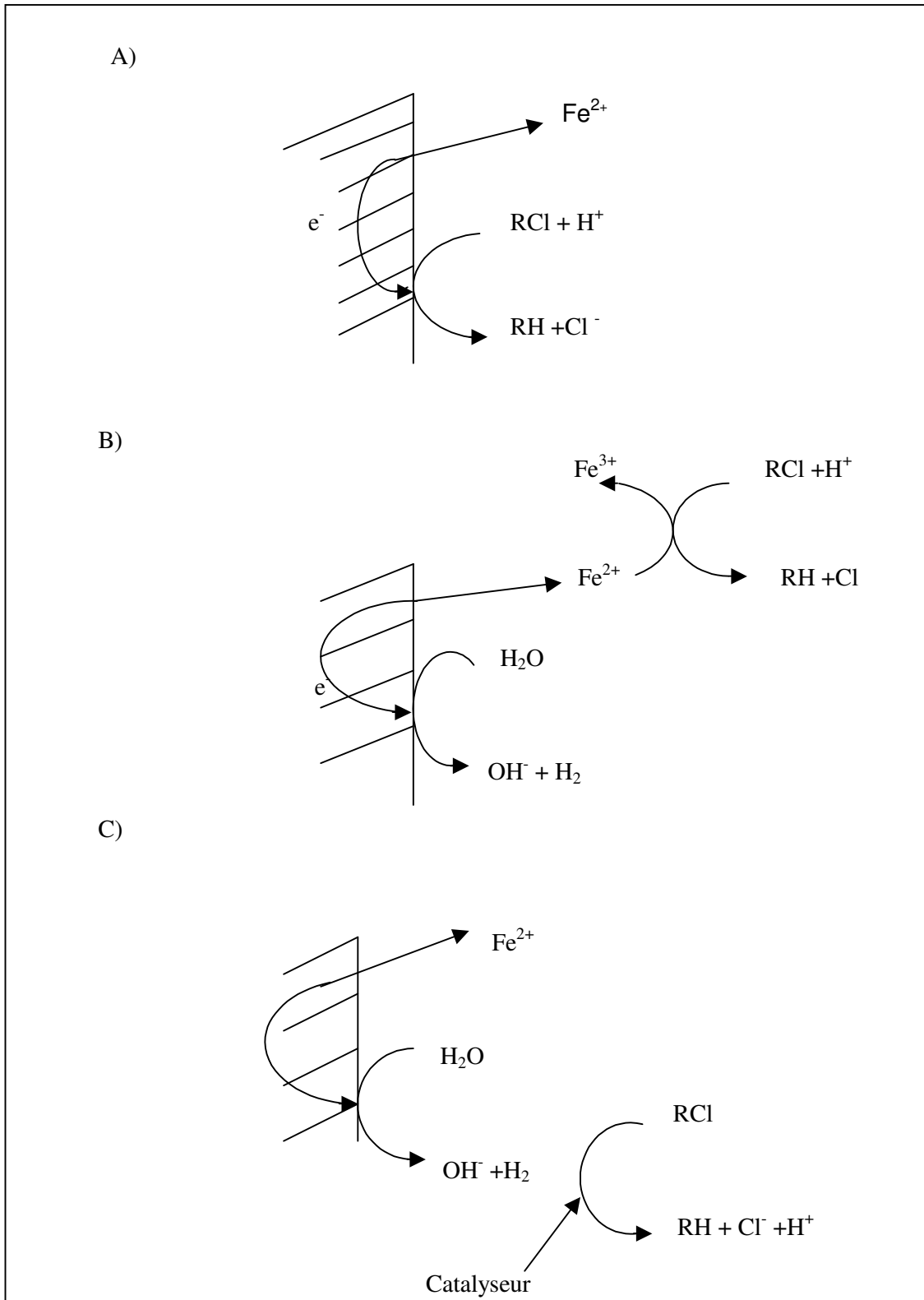
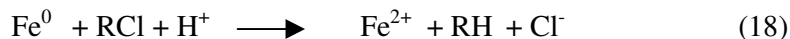


Figure 3 : Schéma représentant les trois mécanismes de la déshalogénéation réductive des composés halogénés [27].

En présence de l'eau le composé chloré est réduit selon la réaction [1]:



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

- 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.

Certains facteurs défavorisent la réaction de déshalogénéation :

- L'accumulation de l'hydrogène, dégagé par la corrosion du fer, à la surface du métal peut stopper sa corrosion et entraîner sa passivation [27].
- La précipitation de carbonate de calcium en milieu anaérobie provoque une saturation de la corrosion du fer et une précipitation d'hydroxyde ferreux [30].

D'un autre côté, cette réaction est abiotique et dépend de la surface de contact et du pH (lente à des niveaux de pH élevés) [27]. Généralement, la vitesse de cette réaction varie selon les composés.

Son efficacité se voit améliorée en présence de CO₂ ou de minéraux aluminosilicate qui activent la production de protons à la surface du métal qui abaissent le pH et accélèrent donc la corrosion du fer [31], [32]. Elle peut être largement améliorée par l'ajout de produits tensioactifs anioniques [1].

Le pH de la solution est très important dans les réactions de déshalogénéation par le fer à valence zéro, probablement parce que des valeurs basses de pH permettent à plus de surface de fer de rester disponible pour la réaction avec la molécule halogénée. A des valeurs de pH élevées l'oxyde et l'hydroxyde se développent incontestablement ce qui empêche l'accès à la surface du Fe⁰. Le prétraitement du fer avec un acide minéral, ou l'augmentation de la surface spécifique du fer, augmente généralement la vitesse des réactions de déchloration métal – solvant [26].

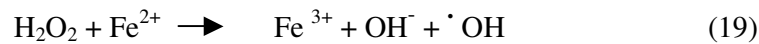
Le fer à valence zéro peut conduire à la déchloration des composés aliphatiques et aromatiques chlorés. Plusieurs composés comme le tétrachloroéthène, le trichloroéthène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme peuvent être déchlorés reductivement par le fer à valence zéro. Les composés aromatiques (les biphényles polychlorés) sont complètement déchlorés en biphényles en utilisant le fer à valence zéro [1].

III. 2 La réaction Fenton

Le réactif fenton est un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux Fe^{2+} qui fréquemment utilisé pour l'oxydation et la dégradation des substances organiques grâce à sa haute puissance oxydante et sa simplicité. L'oxydation des composés organiques par le réactif fenton est connue sous le nom de réaction fenton qui est en fait provoquée par une chaîne de réactions. Le réactif actuel dans les mélanges $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ est celui qui est le plus réactif, dans les solutions aqueuses les espèces les plus communément acceptées sont les radicaux hydroxyles [33].

En général, on a considéré que l'intermédiaire clé dans la réaction est le radical $\cdot\text{OH}$, cependant une évidence solide et nouvelle basée sur des années de travail sur le sujet s'appuie sur un mécanisme où l'intermédiaire clé est l'ion FeO^{2+} [34].

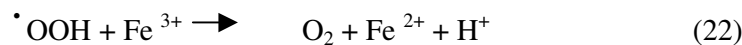
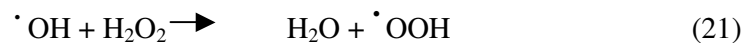
Si l'intermédiaire clé est le radical hydroxyle, l'étape initiale serait :



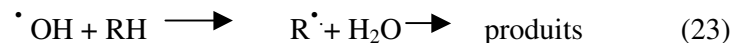
Ensuite le radical $\cdot\text{OH}$ peut oxyder un autre Fe^{2+} en Fe^{3+} (étape de terminaison)



Où ils peuvent donner une réaction avec H_2O_2 (étape de propagation)



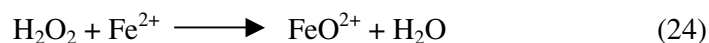
Aussi le radical $\cdot\text{OH}$ peut oxyder d'autres espèces (substrats) présents dans la solution.



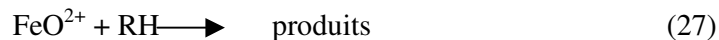
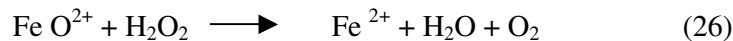
L'enchaînement des réactions (19)-(20) correspond à l'oxydation stœchiométrique du Fe^{2+} par le H_2O_2 (réaction primaire).

L'enchaînement de réactions (19) – (22) correspond à la disproportion catalytique de H_2O_2 . Les réactions (20) et (23) sont en compétition et compte tenu que les concentrations de Fe^{2+} soient relativement élevées, la réaction primaire est favorisée et par conséquent les substrats organiques ne seront pas oxydés, alors que les concentrations de Fe^{2+} relativement basses, conduisent à une chaîne de réactions où les substrats organiques seraient oxydés. Les réactions (19)- (22) correspondent au réactif Fenton. La réaction (23) est l'étape de propagation à l'origine d'une chaîne de réactions où le substrat est finalement oxydé (la réaction fenton) [34].

Si l'intermédiaire clé est l'ion ferryl, la première étape serait :



Aussi, l'espèce FeO^{2+} peut donner des réactions similaires à (20),(21) et (23) ; donc



IV Matériels et méthodes

IV. 1 Matériels :

- Agitateur mécanique (Heidolph , type : R2 R1)
- pH-mètre (Consort P 603, Scientific Instrument).
- Spectrophotomètre (Uvikon 860).
- HPLC (Gilson Model 802 C) constituée de :
 - * Pompe monopiston (modèle 302).
 - * Un module manométrique (modèle 802)
 - * Un injecteur Rheodyne 7125 muni d'une boucle d'injection de 20 μ L.
 - * Un détecteur spectrophométrique (type Holochrome) et d' un intégrateur calculeur. LCI 100 (Perkin-Elmer).
- Micro-seringues en verre (Hamilton).
- Une colonne Spherisorb 5 ODS2 de 25 cm de long et de 4,6 mm de diamètre interne (OSI).
- Ampoule à décanter (50 ml).
- Bain Marie (Jouan J 10).
- Centrifugeuse (Jouan)
- Verrerie courante de laboratoire.
- Réacteur en verre de deux litres.

IV. 2 Réactifs :

- DDT périmé à 10 % (International Enzymes Limited. Windsor- Berkshire. United Kingdom).
- Fer en poudre de granulométrie: 40-60 μ m (Prolabo).
- Acétone (Merck).
- Acide sulfurique (95 %) (Prolabo).
- Hydroxyde de sodium (Fluka).
- Hexane pour analyse (Merck).
- Méthanol grade HPLC (Merck).
- Peroxyde d'hydrogène (33% p / v, 110 vol, pour analyse - ACS – ISO. Panreac).
- Standard pur de 2,4 -DDT et 4,4 -DDT (98,5 % de pureté) (CLUSEAU).
- Eau distillée produite au laboratoire sur un appareil Firlabo (Helena- France).

IV. 2 Mode opératoire :

Les essais expérimentaux de la dégradation du DDT périmé par le fer à la valence zéro ont été réalisés à température ambiante 22°C (± 2) en utilisant l'installation expérimentale représentée sur la figure 4.

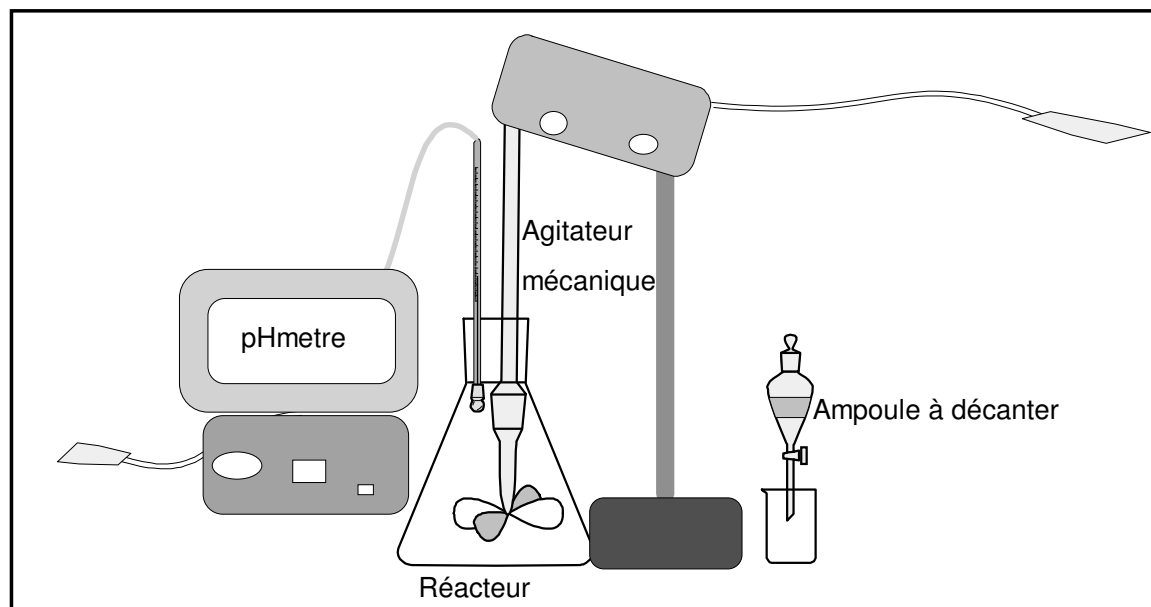


Figure 4 : Installation expérimentale utilisée lors des essais de dégradation du DDT périmé.

Une quantité connue de fer en poudre est introduite dans le réacteur et lavée avec 100 ml de solution d'acide sulfurique (0,5 M) pendant 10 minutes sous agitation. Ce lavage est renouvelé une seconde fois. La quantité de fer est ensuite rincée avec l'eau distillée. Ce lavage du fer avec l'acide sulfurique permet d'améliorer la surface de contact [1].

Une quantité connue de DDT périmé est dissoute dans 10 ml d'acétone puis introduite dans le réacteur avec 2 litres d'eau distillée, l'électrode du pH-mètre est immergée dans la solution, cette dernière est mise sous agitation mécanique. Dans le cas où il faut maintenir le pH à $(2,0 \pm 0,2)$, nous l'ajustons par l'ajout de quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique (3M).

Dans le cas de l'étude de l'influence du peroxyde d'hydrogène sur la vitesse de dégradation du DDT, les volumes de H_2O_2 sont introduits dans le réacteur avant le pesticide périmé.

Régulièrement, des prélèvements de 30 ml de la solution sont effectués avec une pipette et introduits dans une ampoule à décanter de 50 ml contenant 3 ml de solution d'hydroxyde de sodium (2,5 N). Cette dernière sert à arrêter la réaction de déchloration [1].

Nous procédons ensuite à l'extraction par deux fois 5 ml d'hexane, avec agitation pendant 5 min à chaque fois. Les phases organiques sont récupérées dans des tubes puis concentrés à un volume de 0,5 ml dans le bain Marie à 28°C sous un faible flux d'air.

Les extraits concentrés sont dosés par HPLC, avec une méthode mise au point au sein du laboratoire (figure 5). La phase mobile utilisée est composée de méthanol - eau (90-10) à un débit de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La détection se fait à une longueur d'onde de 215 nm avec un gain de 0,02 AUFS.

La quantification des deux molécules a été réalisée avec la méthode de l'étalon externe en utilisant les hauteurs des pics car nous avons remarqué qu'ils donnaient de meilleurs résultats que les surfaces. Un étalonnage a été réalisé pour chaque série d'analyse par l'injection de quatre concentrations dans le domaine de linéarité déjà établi lors de la mise au point de la méthode (compris entre $0,02$ et $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

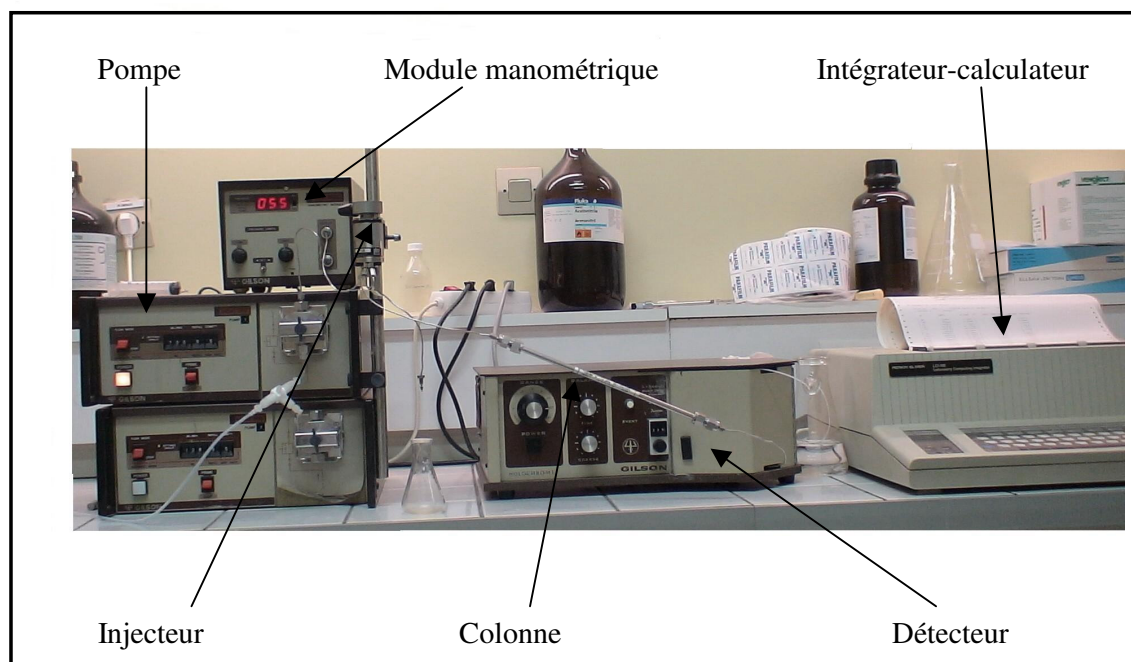


Figure 5 : photo du dispositif analytique utilisé.

V Résultats et discussions

V.1 Détermination du titre du produit périmé

La première étape réalisée avant le début des expériences a été la détermination du titre du DDT à 10% périmé depuis septembre 1996. Pour cela, nous avons dissous une quantité connue de ce produit dans 10 ml d'acétone, bien agité et centrifugé à 3000 tr.min^{-1} pendant 5 minutes. Le dosage par HPLC nous a permis de calculer la quantité de matière active qui n'a pas été dégradée. Les concentrations obtenues sont de $5,84 \pm 0,76 \text{ mg}$ de 4,4-DDT et $1,56 \pm 0,48 \text{ mg}$ de 2,4-DDT pour 100 mg de produit ($n = 3$). Ce qui conduit à un produit à 5,84 % au lieu de 10%. Les chromatogrammes d'une solution étalon à 5 mg.L^{-1} et du produit périmé analysé sont présentés sur la figure 6.

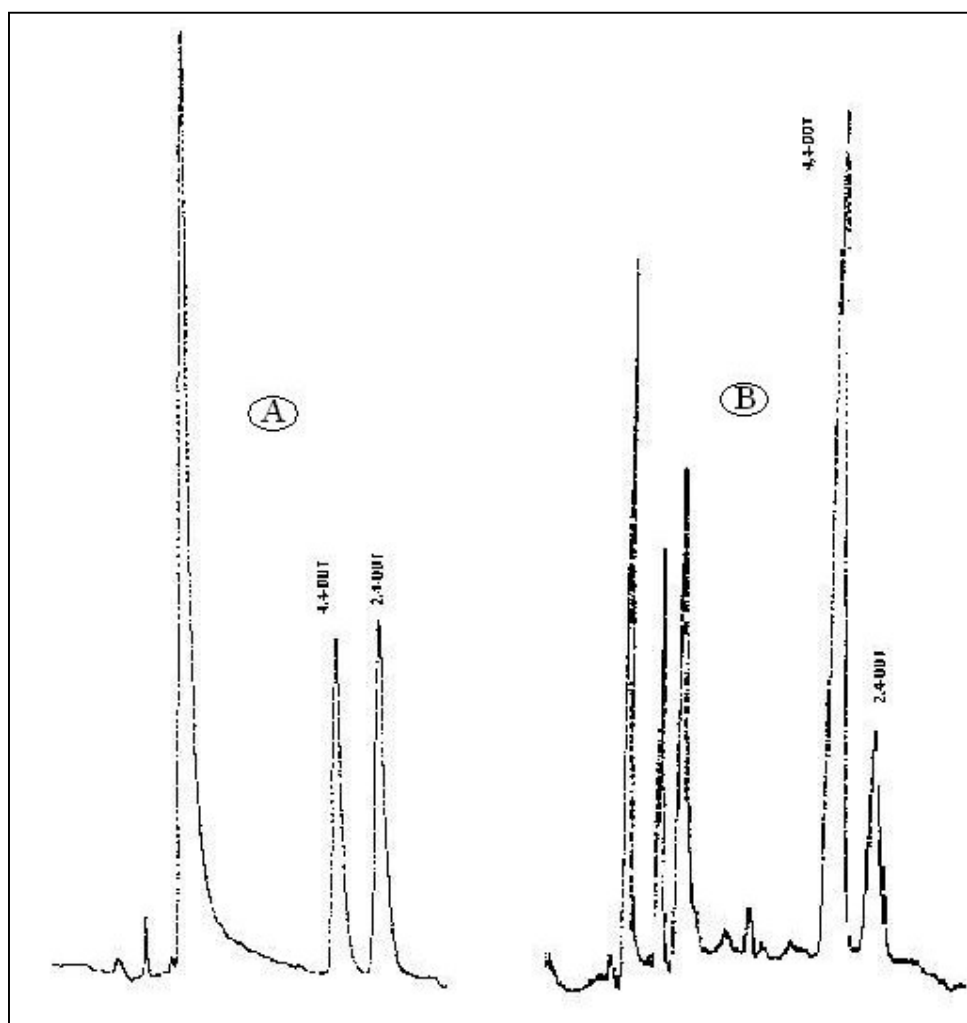


Figure 6: Chromatogramme d'une solution étalon de 5 mg.L^{-1} de 4,4 – DDT et 2,4-DDT (A) et du produit périmé (B)

V. 2 Influence du pH

Pour étudier l' influence du pH de la solution sur la vitesse de dégradation du DDT par le fer, nous avons réalisé des expériences avec une quantité de 400 g.L^{-1} de fer et une concentration initiale de 1 g.L^{-1} de pesticide périné (La quantité de fer et la concentration initiale du DDT périné ont été fixées après plusieurs essais) tout en maintenant le pH de la solution à $2,0 \pm 0,2$, par l' ajout de H_2SO_4 (3M). Des chromatogrammes illustrant la disparition du 2,4 -DDT et du 4,4 -DDT en fonction du temps, sont présentés sur la figure 7.

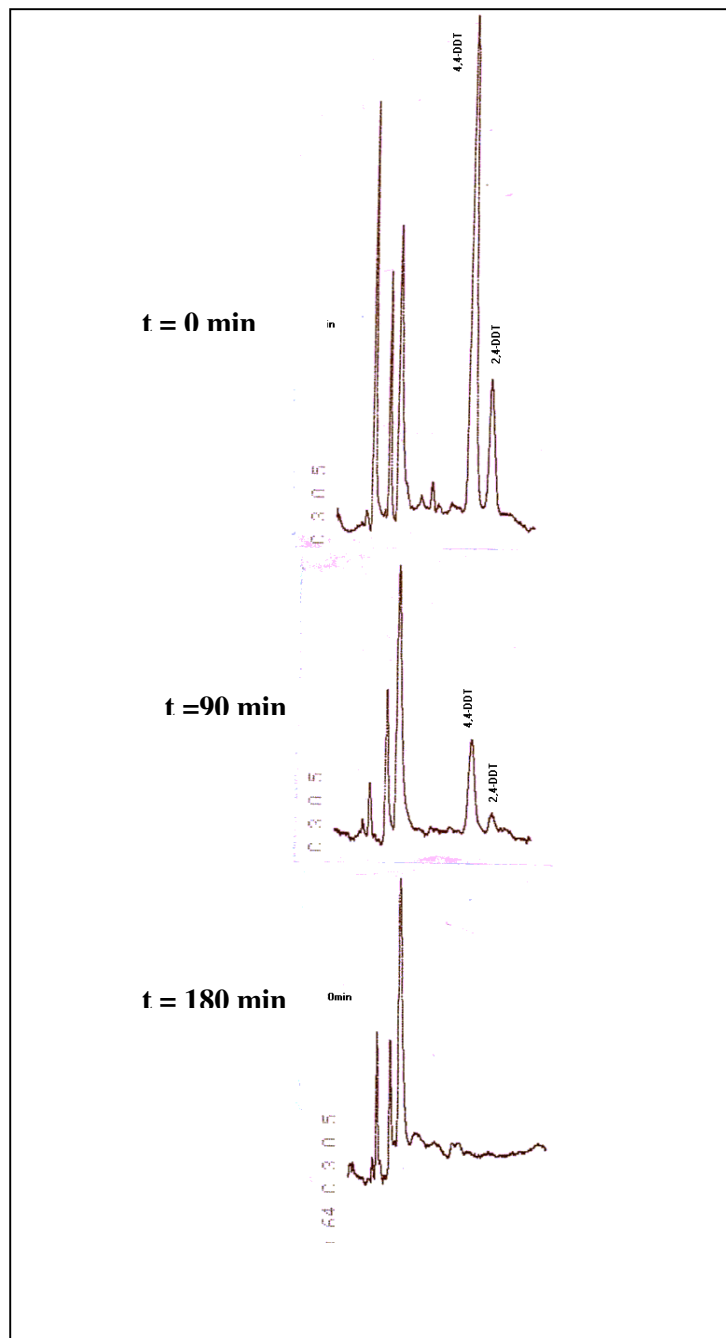


Figure 7: Chromatogrammes illustrant la disparition du 2,4 -DDT et du 4,4 -DDT en fonction du temps

Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec la même quantité de fer et de pesticide périmé (DDT) mais avec un pH libre. La valeur de ce dernier varie entre 6,06 et 6,75 durant les 150 minutes de réaction.

Nous pouvons constater sur la figure 8 que la quantité dégradée du 4,4-DDT dépasse les 50 % et celle du 2,4-DDT est de 60 % dans le cas où le pH est fixé à une valeur de $2 \pm 0,2$, alors qu'elle est inférieure ou égale à 10 % dans l'autre cas.

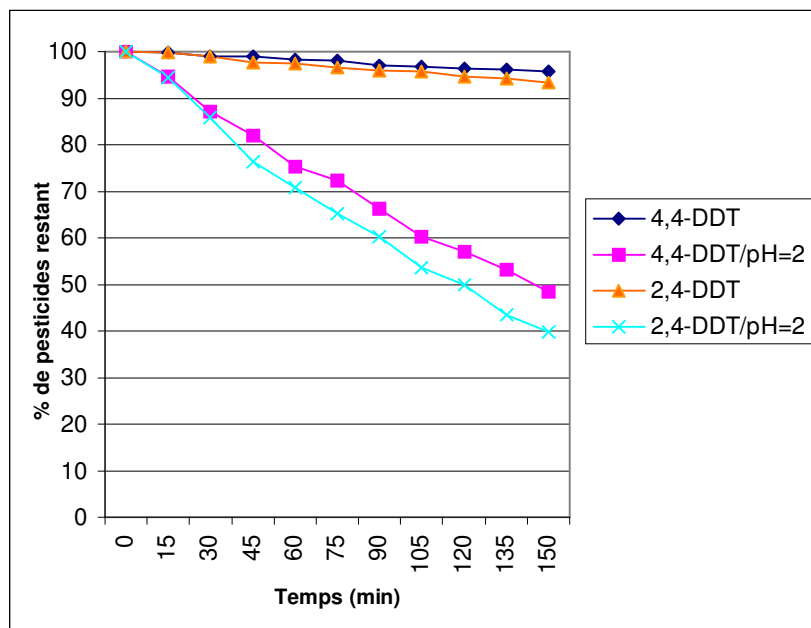


Figure 8: Comparaison de l'évolution des quantités restantes du DDT en % en fonction du temps à pH libre et $\text{pH}=2 \pm 0,2$.

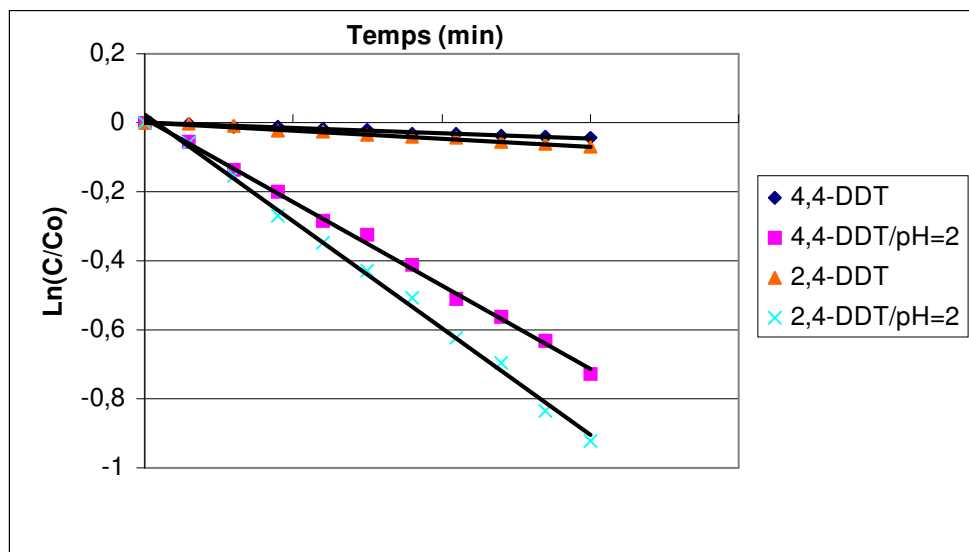


Figure 9: Tracé de $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$, quantité de fer = 400 g, à pH libre et $\text{pH}=2 \pm 0,2$.

C : concentration en produit non - dégradée.

C₀ : concentration initiale.

Ce constat est largement confirmé par les constantes de vitesse calculées ci-dessous. 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 [6] :

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C]$$

Ou :

[C] : concentration du composé organique dans la solution en mg.l⁻¹ ;

t : temps en minutes ;

K : constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

Le trace des courbes ln (c/c₀) en fonction du temps permet de déduire les constantes k. Les coefficients de régression obtenus (tableau 6) montrent bien que la dégradation des deux molécules peut être considérée comme une réaction de pseudo-premier ordre comme cela a été déjà mentionné pour d'autres pesticides [1].

Le maintien du pH de la solution à une valeur de 2 ± 0,2 a multiplié la vitesse de dégradation du 2,4 DDT par 12,4 et celle du 4,4 DDT par 16 par rapport aux vitesses de dégradation à pH libre (tableau 6).

Tableau 6 : Constantes de vitesse de dégradation en fonction du pH.

pH	k. 10 ⁴ (min ⁻¹) (4,4-DDT)	Coefficient de corrélacion	k. 10 ⁴ (min ⁻¹) (2,4-DDT)	Coefficient de corrélacion
pH = 2 ± 0,2	48	0,997	62	0,985
pH libre	3	0,980	5	0,997

Selon Dombek *et al.* [26], la protonation des molécules chlorées à un pH de 2 est maximale. Cette protonation du cycle de ces produits déplacerait la densité d'électron de la liaison C-Cl, conduisant à l'affaiblissement du lien et à l'amélioration de la réaction de déchloration. Ces auteurs ont travaillé sur la molécule de l'atrazine dans l'eau. D'autre part, on se référant au diagramme de Pourbaix (ou diagramme potentiel-pH) représenté sur la figure 10, à pH 2 il n'y a que la forme Fe²⁺ et Fe³⁺ qui existent et loin de la zone où il y a formation du précipité Fe(OH)₃.

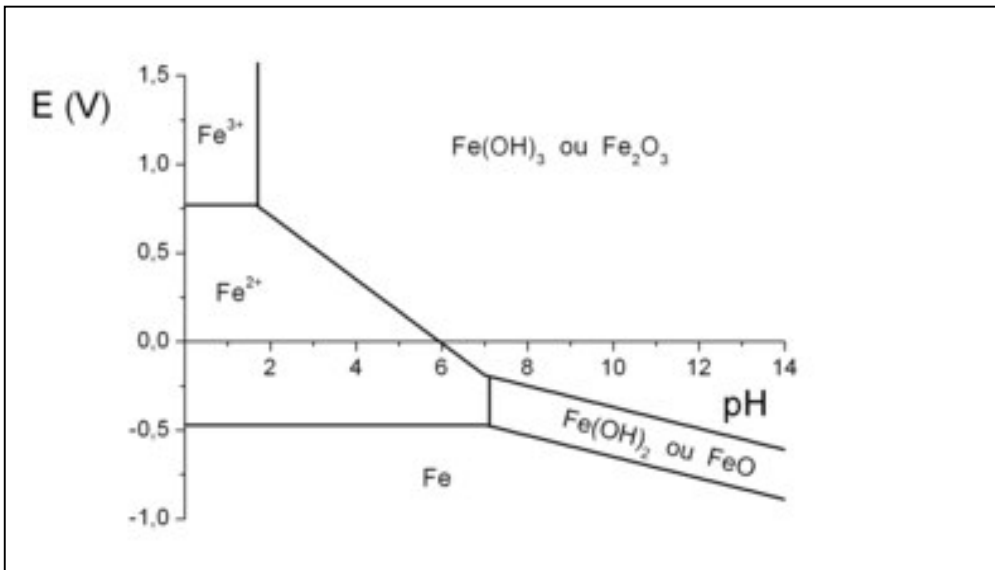
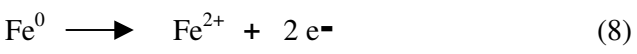


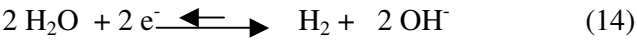
Figure 10 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25°C.

Le pH élevé conduit à la diminution du potentiel d'oxydo-réduction et la quantité du fer à valence zéro n'a pas d'effet significatif sur ce potentiel [1].

La réaction de corrosion du fer se caractérise par une dissolution du métal:



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



L' équation (7) montre bien que l' oxydation du fer qui conduit à la formation de l'hydroxyde ferreux est responsable du pH proche de la neutralité, de plus il y a formation d' un film passif composé de magnétite (Fe₃O₄) qui peut être aussi constitué d' une double couche de Fe₃O₄ et d' une couche externe de Fe₂O₃ [35]. L' existence de ce film empêche l' accès à la surface du Fe⁰ ce qui ralentit la vitesse de dissolution du fer et par conséquent celle de la réaction de dégradation du DDT.

V- 3 Influence de la quantité de fer

Pour évaluer l' influence de la quantité de fer sur la vitesse de dégradation du DDT périmé, nous avons testé deux quantités de fer 200 g.L^{-1} et 400 g.L^{-1} pour une concentration initiale de DDT périmé de 1 g.L^{-1} .

Les résultats obtenus par les deux quantités de fer sont comparés et illustrés dans la figure 11 qui met bien en évidence l' influence de la quantité de fer sur la vitesse de dégradation du DDT. Ainsi 50 % de 4,4-ddt a été dégradé avec 400 g de fer alors que moins de 30 % dégradés avec 200 g de fer. Ceci est valable pour le 2,4-ddt 60 % dégradés avec 400 g de fer et moins de 45 % avec une quantité de fer de 200 g.

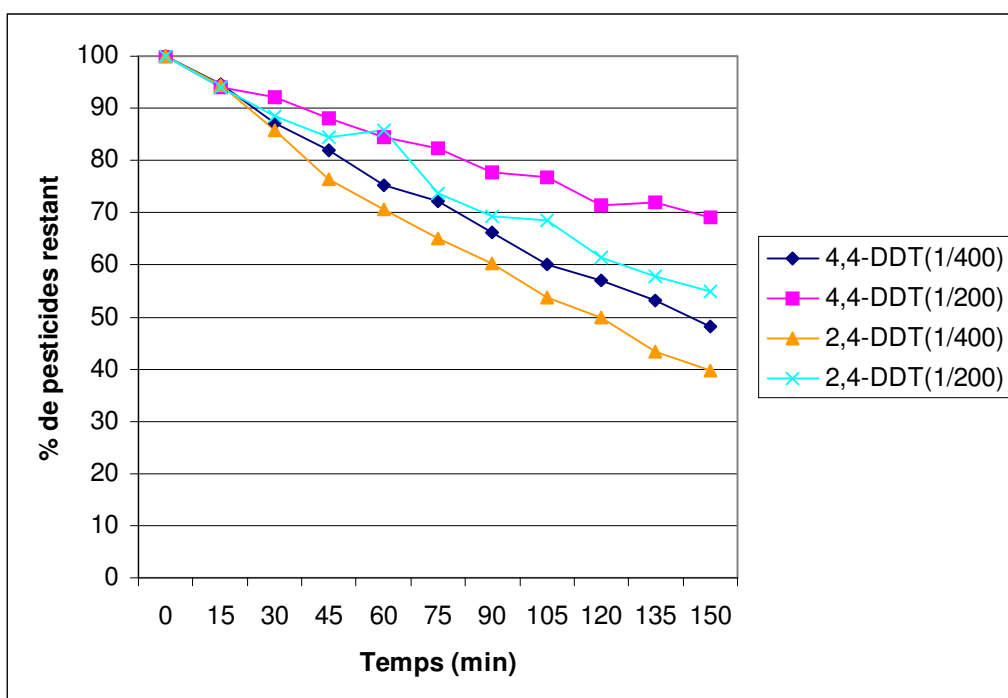


Figure 11: Comparaison de l' évolution des quantités restantes du DDT en % en fonction du temps et de la quantité de fer.

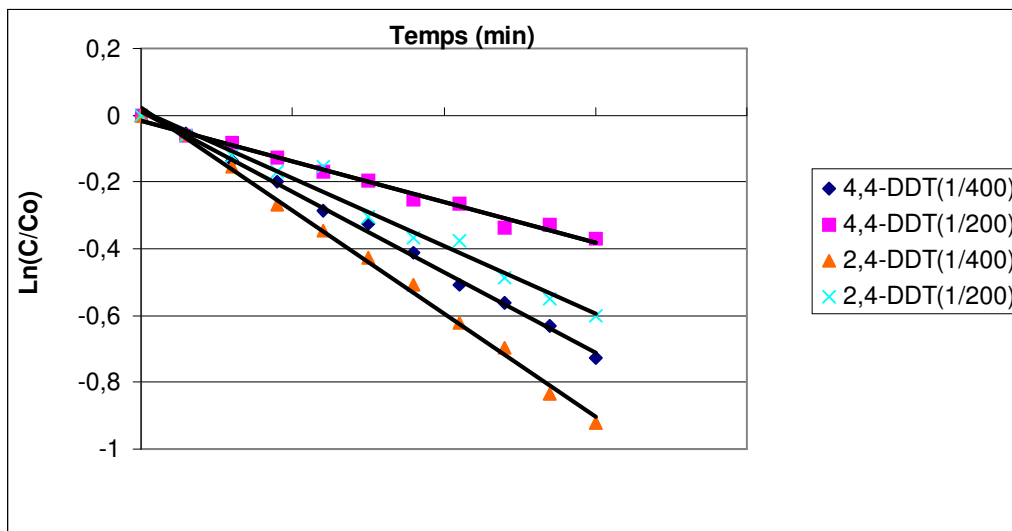


Figure 12: Tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$, quantité de fer = 400 g et 200 g.

C : concentration en produit non - dégradée.

C_0 : concentration initiale.

D'après les constantes de vitesse déduites de la courbe $\ln(C/C_0) = f(t)$ (figure 12), nous pouvons constater que la vitesse de dégradation du 4,4 DDT est multipliée par 2 lorsque la quantité de fer est doublée et elle est multipliée par 1,48 pour le 2,4 DDT (tableau 7).

Tableau 7 : Constantes de vitesse de dégradation en fonction du ratio pesticide/ fer.

Ratio Pesticide/ fer	$k \cdot 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (4,4-DDT)	Coefficient de corrélation	$k \cdot 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (2,4-DDT)	Coefficient de corrélation
1/ 200	24	0,987	40	0,980
1/ 400	48	0,997	62	0,997

La déchloration du DDT par le fer à valence zéro est dépendante de la quantité de fer utilisée. Sangkil et Tralnyek [36] l' ont déjà décrit pour d' autres pesticides. L' augmentation de la quantité de fer augmente la surface de contact et favorise ainsi la vitesse de déchloration [26].

Une étude récente a aussi montré que les taux de déchloration des composés chlorés par le fer à valence zéro sont proportionnels à la quantité de fer utilisée. Ce qui implique que les réactions de réduction se produisent par transfert d'électron à la surface du fer [1].

V- 4 Influence du peroxyde d' hydrogène (H₂O₂)

Pour évaluer l' influence du peroxyde d' hydrogène sur la vitesse de dégradation du DDT par le fer, nous avons réalisé des expériences avec une concentration initiale du pesticide périmé de 1g.L⁻¹ avec différentes proportions: nombre de moles de fer / nombre de moles du peroxyde d' hydrogène, 1 / 0,5, 1/ 1, 1/2, 1/4 et 1/8.

La figure 13 montre bien l' influence de la quantité de H₂O₂ sur la dégradation du DDT. Plus de 70 % de 2,4-DDT ont été dégradé pour une proportion fer / H₂O₂: 1 / 0,5, plus de 80 % pour 1 / 1 et presque 100 % pour les autres.

Pour le 4,4-DDT, les pourcentages dégradés sont respectivement, 60 %, plus de 80 % et plus de 90 % pour les proportions fer / H₂O₂: 1 / 0,5, 1 / 1 et 1/2. Presque 100 % pour les autres.

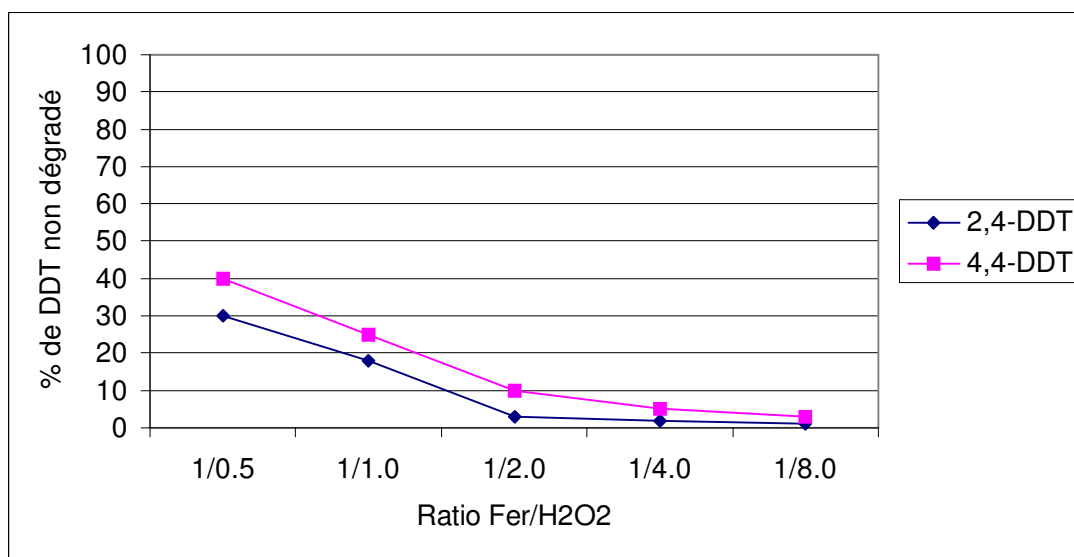


Figure 13: % de pesticides non dégradés en fonction du ration molaire fer / H₂O₂

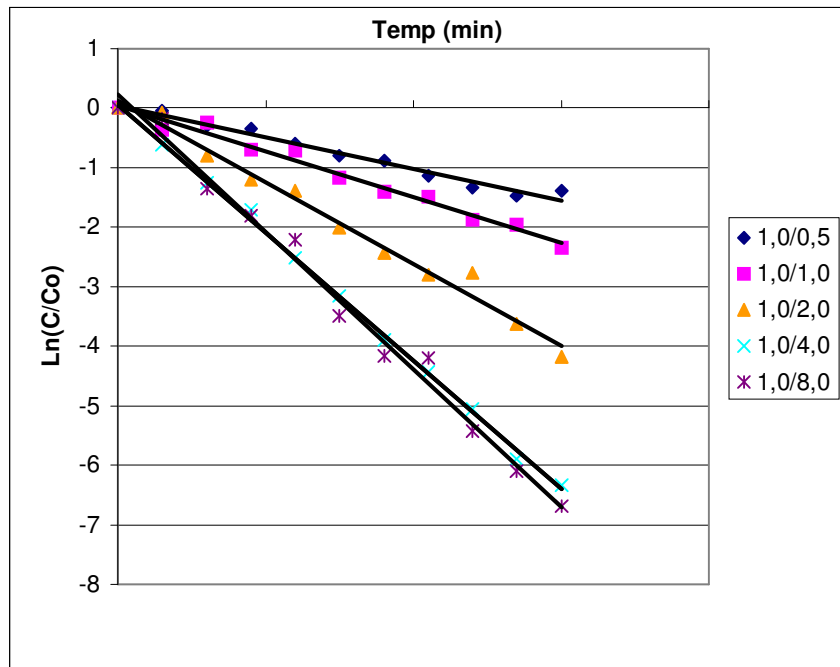


Figure 14: Tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$, pour différents ratios molaires de fer/ H_2O_2 pour le 4,4-DDT

C : concentration en produit non - dégradée.
 C_0 : concentration initiale.

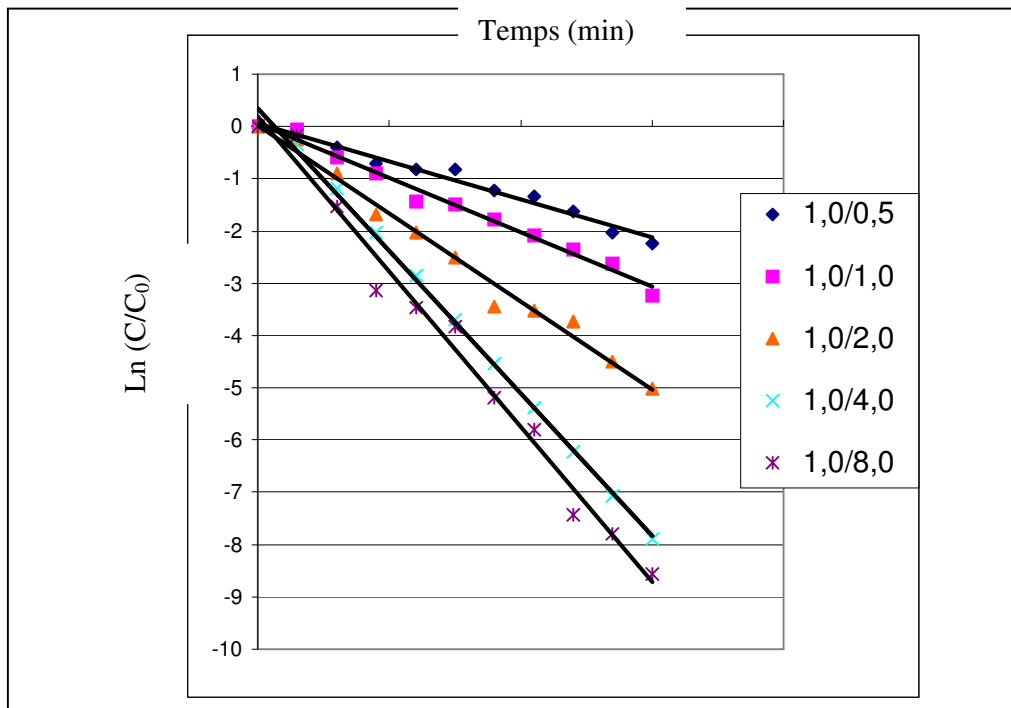


Figure 15 : Tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps dans le cas où : $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$, pour différents ratios molaires de fer/ H_2O_2 pour le 2,4-DDT.

C : concentration en produit non - dégradée.
 C_0 : concentration initiale.

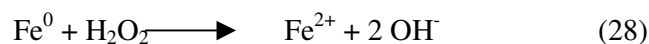
Les constantes de vitesse déduites des figures 14 et 15 illustrent bien l'efficacité de l'ajout du peroxyde d'hydrogène. Les vitesses de dégradation du 2,4 -DDT et celles du 4,4 -DDT augmentent avec l'augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée (tableau 8).

Tableau 8 : Constantes de vitesse de dégradation du DDT en fonction du ratio pesticide/ H₂O₂.

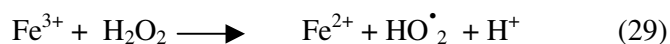
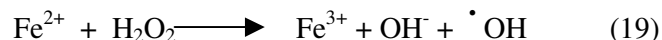
Ratio fer/ H ₂ O ₂ [mole]	k. 10 ⁴ [min ⁻¹] (4,4 -DDT)	Coefficient de corrélacion	k. 10 ⁴ [min ⁻¹] (2,4 -DDT)	Coefficient de corrélacion
1/ 0,5	107	0,977	146	0,979
1/ 1	153	0,980	209	0,985
1/2	274	0,984	338	0,987
1/4	403	0,981	536	0,987
1/8	461	0,989	594	0,985

L' utilisation du réactif Fenton qui est un mélange de peroxyde d' hydrogène et d' ions ferreux qui crée une réaction d' oxydation Fenton qui permet la dégradation des substances organiques grâce à sa haute puissance oxydante [33].

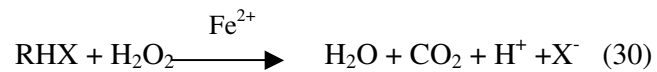
En présence du H₂O₂, Fe⁰ se transforme en Fe²⁺ [33]:



L' ion Fe²⁺ peut alors réagir avec H₂O₂ dans une réaction traditionnelle d' oxydation avancée:



Comme présenté dans la réaction 19, 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.



L'ajout du peroxyde d'hydrogène active au maximum le processus de corrosion du fer. Les réactions qui se déroulent durant l'oxydation du produit à dégrader sont nombreuses, comme le montre la réaction 30. Le composé halogéné (RHX), H_2O_2 , et l'ion ferreux comme catalyseur, sont consommés pour produire de l'eau et du dioxyde de carbone [37].

Le peroxyde d'hydrogène a permis le maintien du pH, suivant les cas, entre 2,5 et 4,1, sans ajustement.

La réaction fenton est une oxydation avancée très efficace pour la destruction des composés organiques. Elle implique les radicaux hydroxyles qui sont des oxydants très réactifs non sélectifs [37].

CONCLUSION

Le thème abordé dans ce travail apporte une modeste contribution dans l'élimination des pesticides périmés qui présentent un grave danger pour la santé et l'environnement. Les méthodes classiques telles que l'incinération nécessitant des installations coûteuses et n'étant pas sans risque, notre laboratoire s'est fixé comme objectif de mettre au point des méthodes plus simples, moins onéreuses et voire moins dangereuses.

Parmi ces méthodes, nous avons opté pour l'utilisation du fer à la valence zéro pour la dégradation du DDT. Cette méthode récente et d'avenir consiste en une déchloration de ce pesticide qui perd son caractère de persistance par l'élimination des atomes d'halogène, ce qui facilite sa biodégradabilité.

D'après les résultats obtenus on peut conclure que :

- ⊗ Le taux de dégradation du DDT est d'autant plus élevé que la quantité de fer utilisé est élevée.
- ⊗ Le pH acide augmente la surface spécifique du fer, ce qui augmente la vitesse de déchloration du DDT périmé.
- ⊗ 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.

Les résultats préliminaires exposés dans ce mémoire sont très encourageants pour la poursuite de ce travail. Une tâche très importante reste à réaliser : la détermination des produits de dégradation obtenus lors de cette réaction par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse afin de suivre leur élimination jusqu'à obtention de produits non dangereux tels que l'eau et le dioxyde de carbone comme mentionné dans la littérature.

Bibliographie

- [1] Sayles G. D., You G., Wang M., Kupferle M. J., (1997), DDT, DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron. *Environmental Science Technology*, 31, 3448-3454.
- [2] Joo S.G., Feitz A. J., Waite T. D., (2004), Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science Technology*, 38, 2242- 2247.
- [3] Volpe A., Lopez A., Mascolo G., Detomaso A., (2004), Chlorinated herbicide (Triallate) dehalogenation By Iron Powder. *Chemosphere*, 57, 279-586
- [4] Murena F., Gioia F., Haz. Mat J., (2004), Catalytic hydrotreating of 2,4'-DDT et 4,4'-DDT. *Environmental Science Technology*, 151-154.
- [5] 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.
- [6] 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. Science. and Technology*, 33, 4304- 4309.
- [7] Bigg T., Judd J., (2000), Zero-valent iron for water treatment. *Environmental Technology*, 21, 661-670.
- [8] FAO, (1996), Elimination de Grandes Quantités de Pesticides Périmés dans les Pays en Développement, Document de terrain GCP/INT/572/NET. Rome. , 1-30.
- [9] Encyclopedia Universalis CD .France. 2000. Les pesticides, 5, 2-3
- [10] OMS, (1991), L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences sur la santé publique Genève, 34.
- [11] Voccia A., (1999), Immunotoxicity of pesticides., a review., *Toxicologie and Industrial Health*. Stockholm press, 15, 119-123.
- [12] FAO, (1999), Pesticides périmés dans les pays en développement : 100 000 tonnes de pesticides menacent la santé et l'environnement. 3-7.
- [13] Bouguerra M. L., (1999), Les pays du sud rongés par les pesticides, *Le Monde Diplomatique*, 68, 48-51.
- [14] Bouguerra M.L., (1993), Interdit au nord, exporté au sud, le fléau des pesticides toxiques. *Le Monde Diplomatique*, 54, 26-28.
- [15] Flamant G., (2003), Hautes températures, pour l'énergie, l'espace et l'environnement. *CNRS infos*, 2, 3-8.

- [16] Santiago E.V., (2002), Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation process based on ozone. Programa de Doctorado de Ingeniería Química Metalurgia. Université de Barcelone, 92-101.
- [17] Cansell F., (2002), Gestion écologique des déchets, valorisation thermique des déchets. *CNRS infos*, 402, 4-7.
- [18] Peyrelasse C., (2005), Conversion Hydrothermale, *Centre Technologique en Environnement publications*, 6, 9-15.
- [19] Guyard A., Chomel R., Ramoravain S., (2004), Procédé et dispositif de destruction de matières organiques en milieu supercritique, *COGEMA Marcoule*, 5, 85-96.
- [20] Michielsen T., (2000), La pyrolyse à plasma, *IMedair*, 8, 1-5.
- [21] Agency for Toxic Substances and Disease Registry., (1994), Toxicological profile for DDT., United States Public Health Service. 1-3.
- [22] Zweig G., (1964), Analytical methods for pesticides, plants growth regulators, and food additive. Volume II insecticides. Academic press. New York. 97-107.
- [23] Kidd H., Hartley D., (1988), The Agrochemicals handbook second édition Informations service. The university Nottingham N G7 2 RD. England. 16.
- [24] Tratnyek P. G., (1996), Pulling corrosion to use: remediating contaminated groundwater with zero-valent metals. *Chemistry and Industry*, 499-505.
- [25] Monson S. J., Li M., Cassada D.A., Spalding R. F., (1998), Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive deshalogenation of atrazine with Fe⁰. *Analytica Chimica Acta* 373, 153-160.
- [26] Dombek T., Dolan J., Schlitz J., Klarup D., (2001), Rapid reduction dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions. *Environmental Pollution*, 111, 21-27.
- [27] Matheson L. J., Tratnyek P. G., (1994), Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science Technology*, 28, n° 12, 2045-2053.
- [28] Johnson T. L., Fish W., Gorby Y. A., Tratnyek P. G., (1997), Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: complexation effects on the oxide surface. *Journal of Contaminant Hydrology*, 699, 1-21.
- [29] Weber E. J., (1996), Iron mediated reactive transformations investigation of reaction mechanism, *Environmental Science Technology*, 30, (2), 716-719.
- [30] Reardon E. J., (1998), Anaerobic corrosion of granular iron measurement and interpretation of hydrogen evolution rates. *Environmental Science Technology*, 29, (12), 2936-2945.
- [31] Powell R.M., Puls R. w., (1997), Proton generation by dissolution of arsenic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zero valent state iron, *Environmental Science Technology*, 31, 2244-2251.

- [32] Tratnyek P. G., Johnson T. L., Scherer M., Eykholt G. R., (1997), Remediating ground water with zero-valent metals: chemical considerations in barrier design. *Ground Water Monitoring and Remediation*, XVII, n°4, 108-114.
- [33] Bergendahl J. A., Timothy P. T., (2004), Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. *Water Research*, 38, 327-334.
- [34] Lopez-Cueto G., Ubide C.O., Zuriarrain J., (2004), Fenton's reagent for kinetic determinations. *Analytica Chimica Acta*, 1515, 109-116.
- [35] Zaideh L.L., Zhang T. C., (1998), the effect of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in water systems, *Water Science Technology*, 38, (7), 107-115.
- [36] Sangkil N., Tratnyek P. G., (2000), Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Water Research*. 34, n° 6, 1837-1845.
- [37] Lia C.H., Kang S. F., Hsu Y. W., (2003), zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultra violet light organic matter and hydrogen peroxide. *Water research*, 17, 4109-4118.

Liste des figures

Figure 1: Principe de fonctionnement de l' oxydation hydrothermale.....	10
Figure 2 : Métabolisme anaérobique réductif du DDT par les microorganismes.....	21
Figure 3 : Schéma représentant les trois mécanismes de la déshalogénéation réductive des composés halogénés.....	26
Figure 4 : Installation expérimentale des essais de dégradation du DDT périmé.....	31
Figure 5 : photo du dispositif analytique utilisé.....	32
Figure6 : Chromatogramme d'une solution étalon de 5 mg.L ⁻¹ de 4,4 – DDTet 2,4-DDT (A) et du produit périmé (B).....	33
Figure 7 : Chromatogrammes illustrant la disparition du 2,4 –DDT et du 4,4 -DDT en fonction du temps.....	34
Figure 8: Comparaison de l' évolution des quantités restantes du DDT en % en fonction du temps à pH libre et pH=2 ± 0,2.....	35
Figure 9: Tracé de ln (C/C ₀) en fonction du temps dans le cas où : C ₀ = 1 g.L ⁻¹ , quantité de fer = 400 g, à pH libre et pH=2 ± 0,2.....	35
Figure 10 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25°C.....	37
Figure 11: Comparaison de l' évolution des quantités restantes du DDT en % en fonction du temps et de la quantité de fer.....	38
Figure 12: Tracé de ln (C/C ₀) en fonction du temps dans le cas où : C ₀ = 1 g.L ⁻¹ , quantité de fer = 400 g et 200 g.	39
Figure 13 : % de pesticides non dégradés en fonction du ration molaire fer / H ₂ O ₂	40
Figure 14 : Tracé de Ln (C/C ₀) en fonction du temps dans le cas où : C ₀ = 1 g.L ⁻¹ , pour différentes ratios molaires de fer/H ₂ O ₂ pour le 4,4-DDT.....	41
Figure 15 : Tracé de Ln (C/C ₀) en fonction du temps dans le cas où : C ₀ = 1 g.L ⁻¹ , pour différentes ratios molaires de fer/H ₂ O ₂ pour le 2,4-DDT.....	41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les stocks de pesticides périmés en Algérie (selon ASMIDAL).....	5
Tableau 2 : Résumé analytique des différentes options d' incinération.....	8
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du DDT.....	16
Tableau 4 : Valeurs limites de pollution.....	19
Tableau 5 : Toxicité du DDT.....	20
Tableau 6 : Constantes de vitesse de dégradation en fonction du pH.....	36
Tableau 7 : Constantes de vitesse de dégradation en fonction du ration pesticide/ fer.....	39
Tableau 8 : Constantes de vitesse de dégradation du DDT en fonction du ration pesticide/ H ₂ O ₂	42
Tableau 9 : Les pesticides périmés en Afrique et Proche Orient.....	48

Annexe

Tableau 10 : Les pesticides périmés en Afrique et Proche Orient [12]

Pays	Nombre de sites touchés	Nombre de différents pesticides	Total restant (Tonnes)	Total éliminé (Tonnes)
Afrique				
Algérie	> 20	>8	207	/
Bénin	> 7	± 21	421	/
Botswana	> 4	>20	255	/
Burkina Faso	24	57	74	/
Burundi	20	50	169	/
Cameroun	20	10	238	/
Cap-vert	1	12	42	/
Afrique centrale	>15	14	238	/
Congo	7	1	2	/
République démocratique du Congo	5	11	591	/
Cote d'Ivoire	5	>13	7	/
Guinée Equatoriale	22	17	146	/
Erithrée	29	58	233	/
Ethiopie	± 200	>200	1500	/
Gambie	± 10	± 22	7	14
Ghana	24	15	50	/
Guinée Bissau	>5	9	9	/
Guinée Conakry	12	9	4	/
Kenya	33	49	56	/
Madagascar	4	>14	76	70
Malawi	<16	69	127	/
Mali	>28	14	266	/
Mauritanie	13	11	57	200
Maroc	25	± 170	2265	/
Mozambique	48	± 150	443	160

Namibie	1	1	43	202
Niger	± 15	29	52	60
Rwanda	>5	12	451	/
Principauté de Sao tomé	1	3	3	/
Sénégal	8	± 21	274	/
Seychelles	<1	37	0	12
Sierra Leone	5	17	7	/
Afrique du Sud	Plusieurs	± 30	10	603
Soudan	44	± 145	666	/
Swaziland	2	35	0	9
Tanzanie / zanzibar	Plusieurs	100	1000	280
Tchad	4	6	0	/
Togo	12	64	86	/
Tunisie	21	>5	882	/
Ouganda	Plusieurs	Plusieurs	241	50
Zambie	6	51	0	360
Zimbabwe	15	>166	27	/
Proche Orient				
Iraq	116	5	232	/
Jordanie	0	0	0	/
Koweït	1	16	2	/
Liban	Plusieurs	Plusieurs	177	10
Qatar	1	7	5	5
Syrie	>13	13	323	/
Yémen	20	130	1.540	262

pH

HPLC

Résumé :

L'objectif de ce travail est de mettre au point une méthode simple et peu onéreuse pour la dégradation des pesticides périmés qui constituent un grave danger pour l'environnement et la santé.

On a choisi le «Trichloro -1,1,1 bis- (p- chlorophényl) – 2,2 éthane (DDT) » qui est classé par l'organisation mondiale de la santé (OMS) parmi les douze polluants organiques persistants et qui est stocké en grandes quantités un peu partout en Algérie. On a étudié la possibilité d'élimination de ce pesticide par réduction au fer à la valence zéro seul, et associé au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (réaction Fenton).

Pour cela on a procédé à des essais de dégradation du DDT périmé en le mettant en contact avec du fer en poudre dans un réacteur par agitation mécanique. On a étudié l'influence du pH, de la quantité de fer et celle du peroxyde d'hydrogène. L'analyse du DDT a été effectuée par HPLC.

Les résultats obtenus ont montré qu'il y a eu dégradation du DDT par réduction au fer à la valence zéro à des pH acides et par l'augmentation de la quantité de fer, cette dégradation est pratiquement complète par l'ajout du peroxyde d'hydrogène (réaction Fenton).

Mots clés : Pesticide Périmé, DDT, fer à valence zéro, Fenton

Abstract:

The aim of this work is to put on a simple and less expensive method for degradation of obsolete pesticides which constitute an important danger for environment and health. We have chosen "trichloro -1,1,1 bis- (p- chlorophényl) – 2,2 éthane (DDT)" which is classified by the international organisation for health among the twelve organically persistent pollutants and which is stocked in big quantities all over algerian territories. We have studied the possibility of degradation of this pesticide with reduction by zero-valent iron alone, and associated to hydrogen peroxide (h₂o₂) (fenton's reaction).

Experiments were carried out by making the ddt in a reactor with iron. We have studied the influence of pH, the quantity of iron and of the hydrogen peroxide. The analysis of ddt has been realised by HPLC.

The results obtained show that there has been degradation of DDT with reduction by zero-valent iron in acidic pH and by augmentation of the quantity of the iron, this degradation is practically complete by adding the hydrogen peroxide.

Key words: obsolete pesticide, DDT, zero-valent iron, fenton.

